

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В. ЛОМОНОСОВА
ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

На правах рукописи

Бухтеев Кирилл Юрьевич

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

1.3.10 – физика низких температур
ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
доктор физ.-мат. наук, Волкова О.С.

Москва - 2024

ОГЛАВЛЕНИЕ

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ	4
ВВЕДЕНИЕ	5
ГЛАВА 1. Низкоразмерный магнетизм в соединениях марганца	11
1.1. Модели Изинга и Гейзенберга	11
1.2. Низкоразмерные магнетики	12
1.3. Треугольные двумерные магнетики на базе Mn^{2+}	25
ГЛАВА 2. Экспериментальные методики и образцы	37
2.1. Методика измерения намагниченности	37
2.2. Методика измерения удельной теплоемкости	38
2.3. Методика измерения и анализ данных электронного парамагнитного резонанса	40
2.4. Дополнительные измерения	43
2.5. Синтез образцов $MnSnTeO_6$ и A_2MnGeO_4 ($A=Li, Na$)	44
ГЛАВА 3. Антиферромагнетизм розиантной и киральной фаз $MnSnTeO_6$	46
3.1. Особенности кристаллической структуры	46
3.2. Магнитные свойства	48
3.3. Теплоемкость	50
3.4. ЭПР спектры	52
3.5. Магнитные фазовые диаграммы	56
ГЛАВА IV. Магнитные и резонансные свойства A_2MnXO_4 ($A = Li, Na, Ag;$ $X = Si, Ge$)	60
4.1. Кристаллическая структура	60
4.2. Температурные зависимости магнитной восприимчивости	63
4.3. Температурные зависимости магнитной восприимчивости при вариации магнитного поля.	67
4.4. Полевые зависимости намагниченности при вариации	

температуры	69
4.5. Температурные зависимости удельной теплоемкости	73
4.6. ЭПР спектроскопия	78
4.7. Магнитные фазовые диаграммы	81
4.8. Теоретический анализ взаимодействий и спиновые модели.	82
ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ	91
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	94
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	102

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

1D – одномерный

2D – двумерный

2DMM – двумерные магнитные материалы

3D – трехмерный

АФМ – антиферромагнитный

ФМ – ферромагнитный

ЭПР – электронный парамагнитный резонанс

БКТ - теория Березинского – Костерлица – Таулесса

ВВЕДЕНИЕ

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

Актуальность работы

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

Исследования монослоев Ван-дер-Ваальсовых материалов требует исключительных экспериментальных техник по созданию и исследованию таких материалов. В то же время, разрешение фундаментальных вопросов о квантовом

основном состоянии двумерных магнетиков возможно в трехмерных объектах, где в силу особенностей структуры низкоразмерный магнитный каркас выделен промежуточными немагнитными группами, например, тетраэдрами SiO_4 , GeO_4 или октаэдрами TeO_6 , SbO_6 . Кристаллические пустоты между магнитными слоями также могут заполняться ионами щелочных или щелочноземельных металлов. Такие объекты демонстрируют широкий спектр низкоразмерных корреляций в парамагнитной области, которые сменяются, как правило, формированием магнитноупорядоченного состояния при низких температурах.

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

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

В работе впервые реализована комбинация богатых химических замещений в семействах квазидвумерных магнетиков на базе ионов Mn^{2+} со спином $S = 5/2$, проведены исследования термодинамических и магнитных свойств.

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

Поставленные задачи:

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

Научная новизна.

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

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

В семействе A_2MnXO_4 ($A = Li, Na, X = Si, Ge$) установлены температуры формирования магнитно-упорядоченного состояния, определены границы его существования на магнитной фазовой диаграмме, установлен режим низкоразмерных корреляций в парамагнитной области. Экспериментальные данные также были дополнены первопринципными расчетами. В Ag_2MnSiO_4 установлен режим корреляций низкоразмерной магнитной подсистемы.

Теоретическая и практическая значимость работы

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

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

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

Положения, выносимые на защиту:

1. Киральная и розиантная модификации MnSnTeO_6 ($P321$ и $P\bar{3}1m$) демонстрируют антиферромагнитное упорядочение ниже температуры Нееля $T_N^c = 9.9$ К и $T_N^r = 9.8$ К. У обоих полиморфов MnSnTeO_6 присутствуют двумерные магнитные корреляции при $T > T_N$.
2. В семействе соединений A_2MnXO_4 ($\text{A} = \text{Li}, \text{Na}, \text{X} = \text{Si}, \text{Ge}$) антиферромагнитное состояние формируется ниже T_N , равного 10.1 К для $\text{Li}(\text{Si})$, 24.2 К для $\text{Na}(\text{Si})$, а также 8.1 К для $\text{Li}(\text{Ge})$ и 4.0 К для $\text{Na}(\text{Ge})$, соответственно. При $T > T_N$ в семействе присутствует квазидвумерный характер магнетизма.
3. В силикате серебра марганца $\text{Ag}_2\text{MnSiO}_4$ отсутствует дальний магнитный до 2 К. В соединении присутствует квазидвумерный характер магнитных корреляций при $T > T_N$.

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

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

Автор внес существенный вклад в проведение экспериментов, включая измерения статической и динамической магнитной восприимчивости

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

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

1.1. Модели Изинга и Гейзенберга

Выигрыш в магнитной энергии для взаимодействующих спинов описывается в общем случае гамильтонианом:

$$\hat{H} = - \sum_{ij} J_{ij} \vec{S}_i \vec{S}_j \quad (1.1)$$

Для установления основного состояния системы необходимо найти решение этого гамильтониана для системы, состоящей из большого числа взаимодействующих моментов. Эта задача является достаточно сложной, поэтому для начала, можно сделать некоторые упрощения.

В модели Изинга предполагается, что у магнитного спина есть только одна проекция, гамильтониан такой модели описывается формулой[6]:

$$\hat{H} = - J \sum_{ij} \vec{S}_i \vec{S}_j \quad (1.2)$$

В более сложном случае, в модели Гайзенберга, у магнитного момента допускается наличие трех проекций, что приводит к усложнению гамильтониана[7]:

$$\bar{H} = - \sum_{ij} (J^x S_i^x S_j^x + J^y S_i^y S_j^y + J^z S_i^z S_j^z) \quad (1.3)$$

Для двумерных систем в модели Изинга наблюдается сильная анизотропия, а спины взаимодействуют антиферромагнитно и могут принимать только два положения – «вверх» или «вниз». Если в расположении магнитных ионов присутствуют треугольные мотивы, которые приводят к сильной фрустрации и конкуренции обменных магнитных взаимодействий, то установление дальнего магнитного порядка невозможно вплоть до низких температур. В Гейзенберговской модели основному состоянию системы соответствует расположение спинов под углом 120° друг к другу.

Модель Изинга наиболее проста, наглядна и достаточно удобна при изложении отдельных проблем теории магнетизма. Модель Гейзенберга учитывает все степени свободы и лучше описывает состояние спиновой системы вблизи фазовых переходов.

1.2. Низкоразмерные магнетики

В низкоразмерных магнетиках ионы, подчиняясь мотивам кристаллической решетки, образуют удаленные друг от друга кластеры, цепочки или плоскости. В этом случае обменное магнитное взаимодействие между низкоразмерными фрагментами отсутствует, либо пренебрежимо мало.

Магнетики нулевой размерности. В качестве самого простого случая кластера с треугольным мотивом можно рассматривать треугольник, составленный из спинов $s = 1/2$ (рис. 1.1).

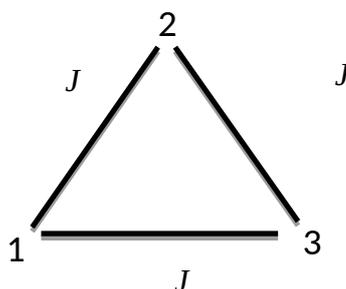


Рис. 1.1 Магнитная схема изолированного треугольного кластера.

Такая система описывается следующим гамильтонианом:

$$H = -J(S_1 S_2 + S_2 S_3 + S_1 S_3) \quad (1.4)$$

из которого получается формула для магнитной восприимчивости тримера $S = 1/2$ [8]:

$$\chi_M = \left(\frac{N \beta^2 g^2}{4kT} \right) \left[1 + 5 \exp\left(\frac{3J}{2kT} \right) \right] / \left[1 + \exp\left(\frac{3J}{2kT} \right) \right] \quad (1.5)$$

Пример треугольного кластера $S=1/2$ реализован в гидроксохлориде стронция, меди $\text{SrCu}(\text{OH})_3\text{Cl}$. [9] Здесь, магнитные центры Cu^{2+} в квадратном кислородном окружении формируют треугольные кластеры, будучи связанными через вершины, как показано на левой панели рис.1.2. С понижением температуры магнитная восприимчивость увеличивается, как показано на правой панели рис. 1.2. Собственное состояние тримера наиболее ярко проявляется в масштабе $\chi_M T(T)$, для которого выполнена обработка по формуле 1.5, показанная сплошной линией на правой панели рис. 1.2.

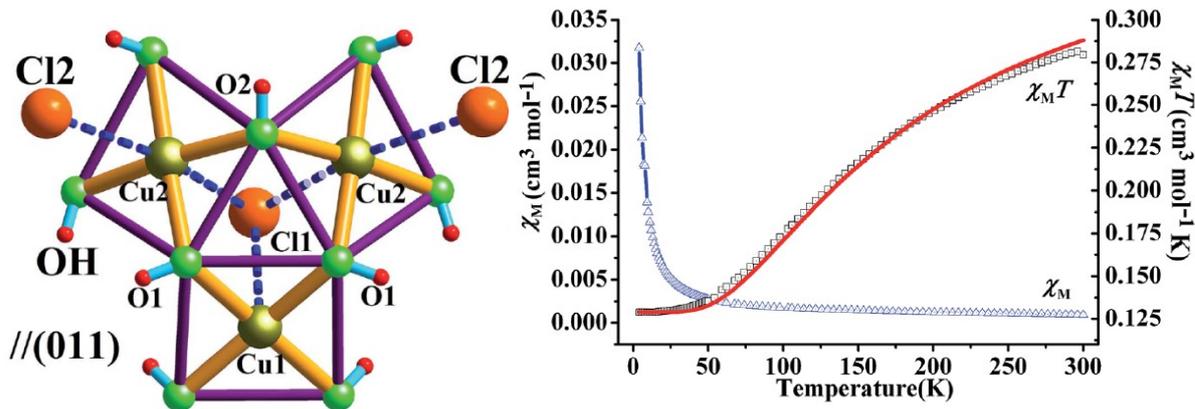


Рис. 1.2. Левая панель: кристаллическая структура SrCu(OH)₃Cl с магнитным тримером на базе Cu²⁺, находящихся в квадратном кислородном окружении. Правая панель: магнитная восприимчивость χ_M(T) и χ_MT(T)[9].

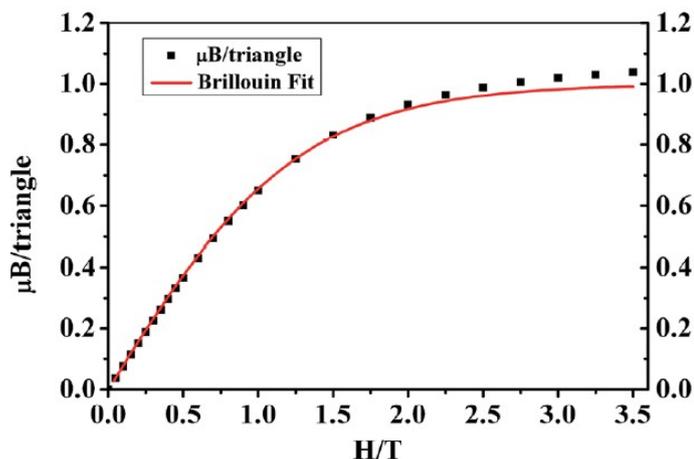


Рис. 1.3. Полевая зависимость намагниченности SrCu(OH)₃Cl при 2 K[9].

Намагниченность SrCu(OH)₃Cl достигает насыщения в умеренных полях, а момент насыщения составляет 1/3 от полного момента насыщения, что отвечает магнитному состоянию ↑↓↑ (рис. 1.3).

Одномерные магнетики. Одномерная антиферромагнитная цепочка полуцелочисленных спинов не содержит щели в спектре магнитных возбуждений и остается разупорядоченной вплоть до 0 K. Такая система в приближении Изинга описывается гамильтонианом [10]:

$$\hat{H} = -J \sum_i S_i S_{i+1} \quad (1.6)$$

где $J > 0$ обозначает антиферромагнитный обмен между ближайшими соседями.

Добавление треугольного мотива в одномерную цепочку может значительно изменить ее свойства. На рис. 1.4. приведены модели магнитных взаимодействий для пилообразной, зигзагообразной и алмазной цепочек. В первом случае цепочка организована треугольниками, соединенными по вершине, во втором случае – по ребру, в третьем треугольнички соединяются и по вершине, и по ребру.

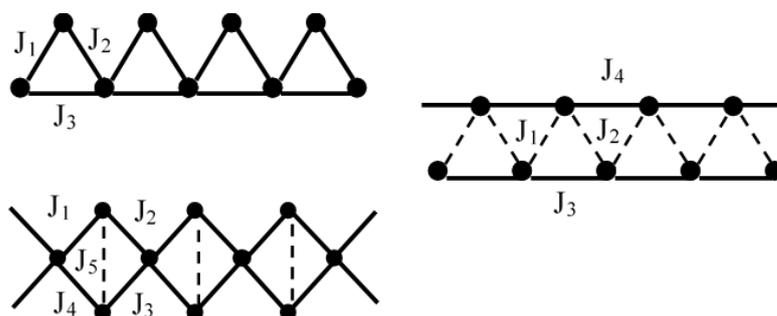


Рис. 1.4. Магнитные схемы одномерных цепочек с треугольными мотивами.

Для **пилообразных цепочек** $S = 1/2$ теоретически предсказано плато на $1/2$ от момента насыщения [11]. Пример пилообразной цепочки $S=1/2$, был обнаружен гидроксихлориде меди $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ [12] Фрагмент кристаллической структуры и магнитной решетки показан на рис. 1.5

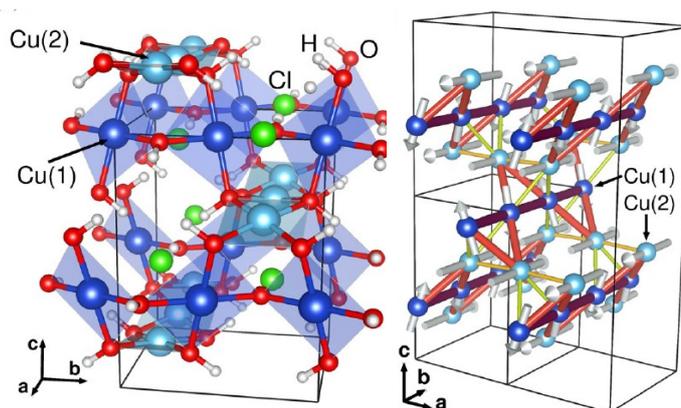


Рис. 1.5. Кристаллическая структура атакамита на левой панели, визуализация доминирующих путей магнитного обмена в атакамите, образующих пилообразный узор. Также показана магнитная структура вместе с ядерной и магнитной элементарной ячейкой (черные сплошные линии).

$\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ испытывает переход в антиферромагнитное упорядоченное состояние ниже 8.4 К, что подтверждается аномалиями в температурных зависимостях теплоемкости и магнитной восприимчивости (верхние панели рис. 1.6). На кривой намагниченности обнаружено плато при $\chi = 0.45 \mu_B/\text{Cu}$ в поле свыше 30 Т. На вставке можно заметить наличие спи-переориентационного перехода типа спин-флоп.

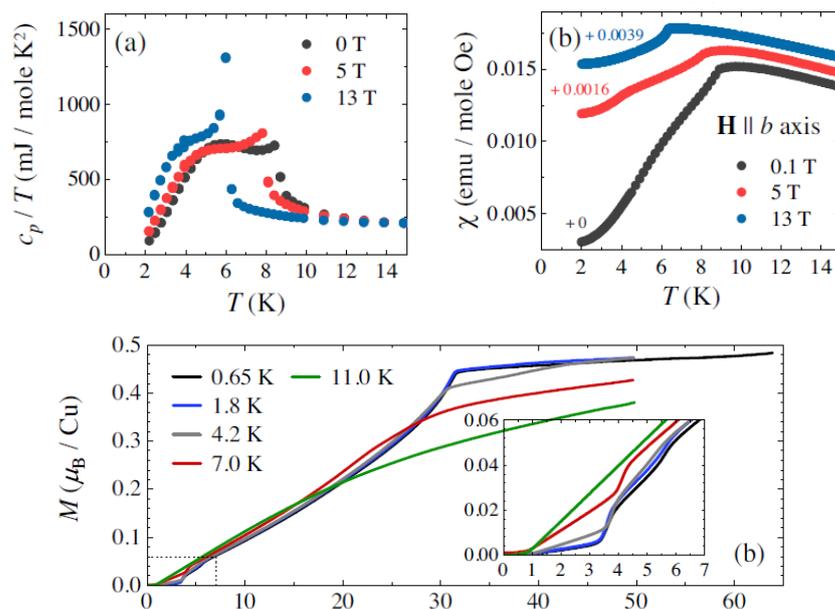


Рис. 1.6. На верхних панелях изображены зависимости $C_p/T(T)$ и $\chi(T)$ при вариации поля, на нижней панели - намагниченность атакамита в магнитных полях $H \parallel b$ при вариации температуры[12].

Обратим внимания на магнитно-фазовую диаграмму (рис. 1.7). АФМ-фаза существует ниже T_N и до ~ 30 Тл. Она разделяется на слабополевой режим с описанной выше магнитной структурой и высокополевой режим для полей выше спин-флоп-перехода. В пределе $T \rightarrow 0$ К подавление АФМ-порядка, совпадает с появлением платообразного поведения намагниченности. При самых высоких полях 65 Тл система еще далека от насыщения.

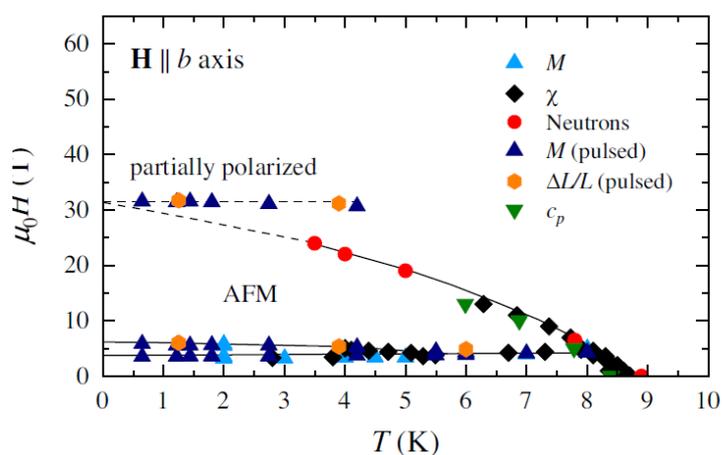


Рис. 1.7. Магнитная фазовая диаграмма атакамита для $H \parallel b$ axis. Данные при 31,5 Тл из экспериментов с импульсным полем, измерены без поправки на магнитокалорический эффект[12].

Минерал азурит, $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$, является примером реализации **алмазной цепочки** среди одномерных магнетиков[13-14]. Мономеры и димеры, состоящие из ионов Cu^{2+} с локализованным спином $S = 1/2$, расположены вдоль кристаллографической оси b и образуют бесконечную цепочку рис. 8. Топология обменных магнитных взаимодействий между соседними ионами Cu^{2+} через ионы O^{2-} , соответствует модели искаженной алмазной цепи.

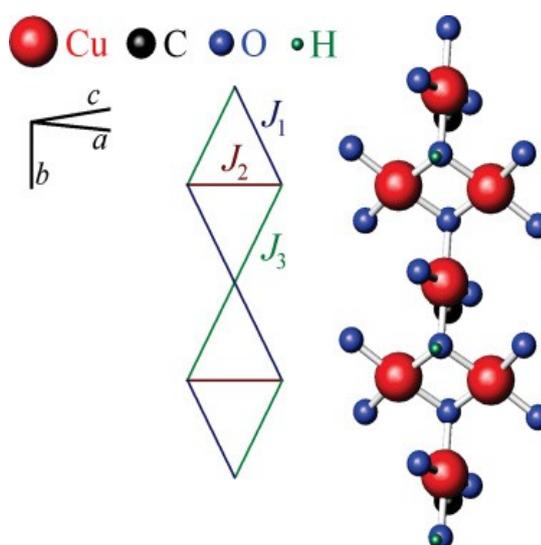


Рис. 1.8. Кристаллическая структура азурита. Ионы Cu^{2+} , связанные через ионы кислорода, образуют алмазную цепочку вдоль оси b . [13]

В теоретической работе [15] предсказано, что спиновые цепочки Гейзенберга с периодом n , величиной спина S и намагниченностью m , для которых соотношение $n(S - m)$ равно целому числу, демонстрирует плато намагниченности. На полевой зависимости намагниченности азурита, как показано на левой панели рисунка 1.9, присутствует плато на уровне $1/3$, что соответствует модели искаженной алмазной цепочки с параметрами $S = 1/2$, $m = 1/6$ и $n = 3$. Температурная зависимость магнитной восприимчивости $\chi(T)$ в двух различных проекциях магнитного поля (рис. 1.9, правая панель) показывает широкие максимумы вблизи $T \approx 20$ К, что указывает на одномерный характер $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$. Обработка высокотемпературного интервала полиномом по формуле 1.7., позволила определить интегралы обменных магнитных взаимодействий в цепочке $|J_1|/k_B = 10$ К и $|J_2|/k_B = 30$ К.

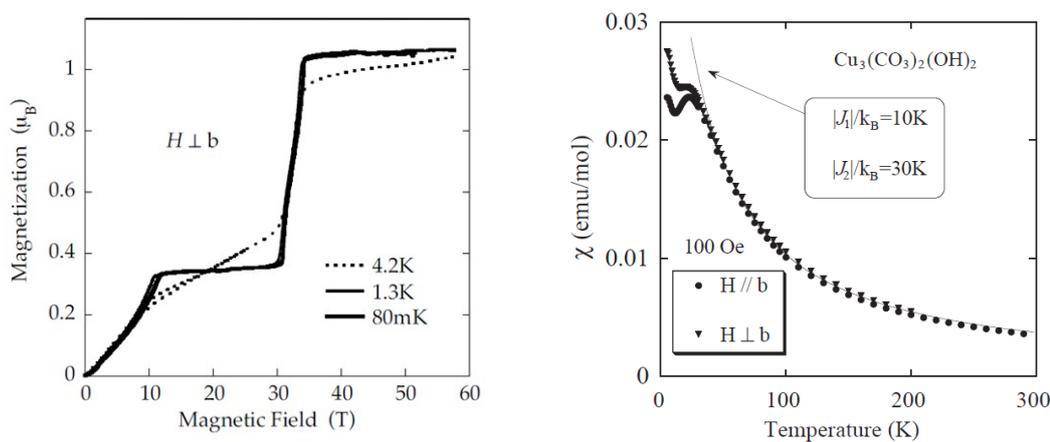


Рис. 1.9. Левая панель: намагниченность азурита при $H \perp b$. Правая панель: магнитная восприимчивость, измеренная в поле 100 Э, которое приложено параллельно и перпендикулярно оси b . Сплошная линия представляет собой теоретическую аппроксимацию [14]

Температурная зависимость теплоемкости $C(T)$ азурита измерена в нулевом магнитном поле (рис. 1.10). Острый пик при 1.8 К отражает возникновение дальнего магнитного порядка. Обнаружено плечо при 4К и широкий максимум при 18 К. Для выделения магнитного вклада $C_m(T)$ из полной теплоемкости,

вычитался вклад решетки, рассчитанной по модели Дебая. Магнитная энтропия S_m рассчитывается по формуле:

$$S_m = \int \frac{C_m}{T} dT \quad 1.7$$

Значение S_m при 40 К составляет около $19 \text{ Дж} \cdot (\text{мольК})^{-1}$ на одну формульную единицу азурита, что примерно равно $3R \ln 2$, для $S = 1/2$. Ниже магнитного перехода выделяется менее $1/3$ от полной магнитной энтропии.

Мономерные и димерные ионы Cu^{2+} располагаются вдоль направления алмазной цепочки (или оси b) в азурите. Спины на димерных ионах Cu^{2+} связаны сильнейшим антиферромагнитным обменным взаимодействием J_2 . При понижении температуры эти спины на димерных позициях в первое время будут формировать синглетное состояние. Образование синглетного состояния J_2 -димера соответствует более высокому температурному пику, наблюдаемому около 20 К, значение которого согласуется с определенным значением $J_2 = 25 \text{ К}$. При дальнейшем понижении температуры магнитная корреляция между спинами мономерных ионов Cu^{2+} в J_2 -димерах будет развиваться эффективное взаимодействие J_{eff} через J_2 -димер.

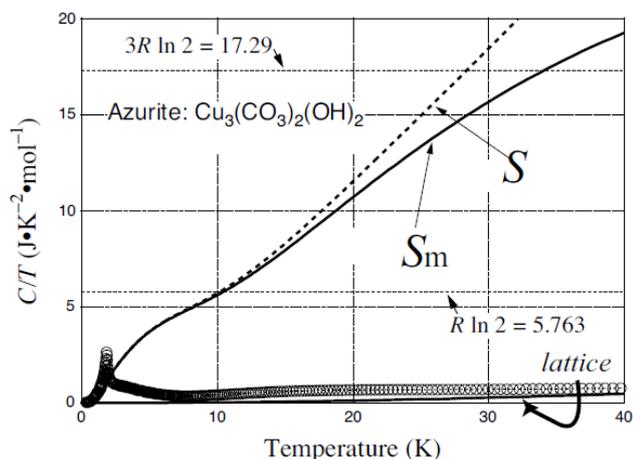


Рис. 1.10. Точками показана температурная зависимость теплоемкости азурита, деленная на температуру. Сплошная и пунктирная линии показывают полную энтропию S и магнитную энтропию S_m соответственно[14].

Цепочку типа *зигзаг* можно встретить в соединении $\text{Ba}_2\text{Mn}(\text{PO}_4)_2$ [16]. Все магнитные ионы Mn^{2+} эквивалентны по симметрии и расположены в центре почти правильного октаэдра MnO_6 . С другой стороны, атомы фосфора имеют две неэквивалентные кристаллографические позиции, $\text{P}^{(1)}$ и $\text{P}^{(2)}$, которые образуют почти правильные тетраэдры $\text{P}^{(1)}\text{O}_4$ и $\text{P}^{(2)}\text{O}_4$ соответственно. Внутри данного слоя октаэдры MnO_6 соединены тетраэдрами PO_4 с общими углами, что приводит к сотовому расположению магнитных ионов Mn^{2+} (рис 1.11). Такое уникальное геометрическое и кристаллографическое расположение атомов и ионов в соединении $\text{Ba}_2\text{Mn}(\text{PO}_4)_2$ играет ключевую роль в его магнитных свойствах. Взаимодействия между магнитными ионами Mn^{2+} определяются геометрией этой цепочки, а также расположением окружающих ионов и атомов.

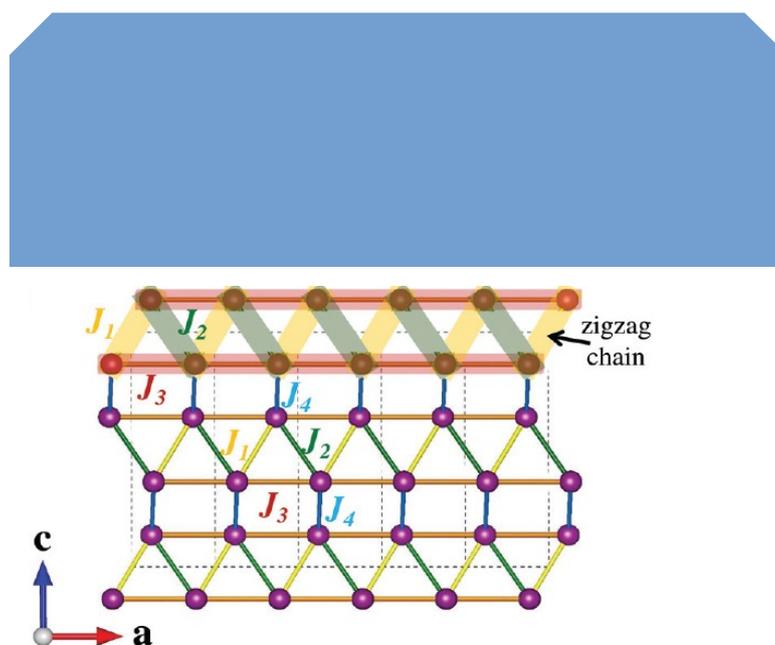


Рис. 1.11 Верхняя панель - двойная цепь с октаэдрами MnO_6 и тетраэдрами PO_4 показывает схему связности вдоль кристаллографической оси a . Нижняя панель – спиновая решетка в виде зигзагообразных спиновых цепочек вдоль кристаллографической оси a . Цепочки строятся с помощью связей ближайшего соседа J_1 и J_2 и связи второго соседа J_3 . Обмен J_4 соединяет зигзагообразные цепи [16].

Температурная зависимость магнитной восприимчивости $\text{Ba}_2\text{Mn}(\text{PO}_4)_2$ $\chi = M/H$ (рис. 1.12a) обнаруживает излом при $T_N \simeq 5$ К, особенно ярко выраженный на фишеровской теплоемкости $\partial(\chi T)/\partial T$ (рис. 1.12b). Это свидетельствует о формировании дальнего антиферромагнитного порядка. Температура Вейсса составляет $\theta = -12,0(1)$ К. Эффективный магнитный момент (μ_{eff}) был определен на уровне $5,84(1)$ мкВ/Мn $^{2+}$, что соответствует ожидаемому значению для спина $S = 5/2$ и $g = 2$ [16].

На вставке к рисунку 1.13 представлены графики зависимости теплоемкости $\text{Ba}_2\text{Mn}(\text{PO}_4)_2$ $C_p(T)$ от температуры при вариации магнитных полей. При увеличении магнитного поля λ -подобная аномалия становится более выраженной, расширяется и смещается к более низким температурам. При достижении магнитного поля в 14 Тл наблюдается отсутствие магнитного перехода, что указывает на возможное подавление температуры Нееля T_N до значения ниже 1,8 К или даже полное её исчезновение.

Кроме того, при температуре 40 К изменение магнитной энтропии составляет $12,36$ Дж·(моль·К) $^{-1}$, что хорошо согласуется с ожидаемым значением $R \ln(2S + 1) = 14,89$ Дж·(моль·К) $^{-1}$. Указанное значение магнитной энтропии ниже температуры магнитного перехода T_N составляет менее половины от общего значения магнитной энтропии, что может свидетельствовать о наличии фрустрации в обменных магнитных взаимодействиях в исследуемой системе.

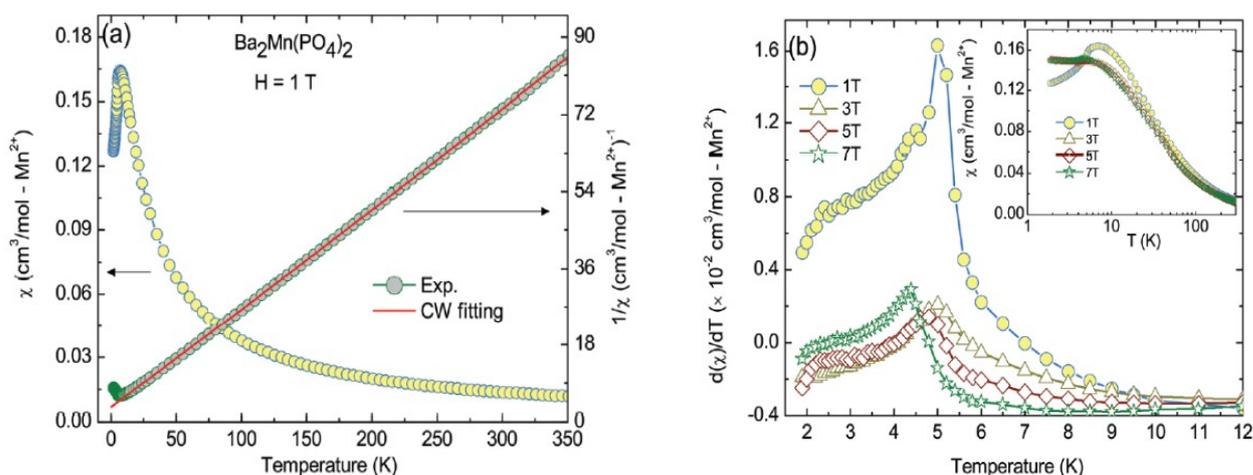


Рис 1.12. (а) Магнитная восприимчивость ($\chi = M/H$) и обратная восприимчивость χ^{-1} для $\text{Ba}_2\text{Mn}(\text{PO}_4)_2$, измеренная в приложенном магнитном поле $H = 1$ Тл. Прямая сплошная красная линия — обработка по закону Кюри –Вейсса $\chi^{-1}(T)$ выше 15 К. (b) Теплоемкость Фишера $\partial(\chi)/\partial T$ при различных полях в области низких температур. На вставке показаны зависимости $\chi(T)$, при полях 1, 3, 5 и 7 Т [16].

По-видимому, конкуренция между обменными взаимодействиями J_1 и J_2 оказывает сильное влияние на термодинамические свойства $\text{Ba}_2\text{Mn}(\text{PO}_4)_2$. Обменные магнитные взаимодействия в системе были определены использованием кодов FPLO и VASP[17]. Полученные значения приведены в таблице 1.1 Сильнейшее антиферромагнитное обменное взаимодействие в треугольной цепочке J_3 конкурирует с более слабыми обменами J_1 и J_2 .

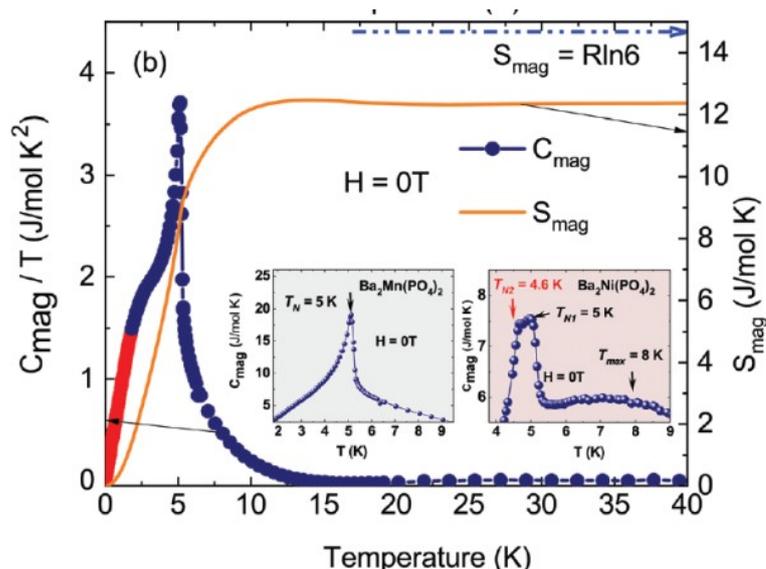


Рис 1.13. Зависимость C_{mag}/T от температуры в низкотемпературном диапазоне (1,8–40 К). Полученная магнитная энтропия (S_{mag}) показана сплошной оранжевой линией. На вставках показаны кривые S_{mag} при температуре ниже 9 К для обоих изоструктурных соединений Mn и Ni соответственно. [16]

Таблица 1.1 Обменные связи J_i (в К) и соответствующая температура Кюри-Вейсса θ_{CW} (в К), рассчитанные с использованием кодов FPLO и VASP. Расстояния $d_{\text{Mn-Mn}}$ даны в Å.[16]

	$d_{\text{Mn-Mn}}$	Z_i	J_i (FPLO)	J_i (VASP)
J_1	5.089	1	0.5	0.7
J_2	5.286	1	0.8	1.0
J_3	5.311	2	1.6	1.7
J_4	5.807	1	0.3	0.4
θ_{CW}			-14.9	-16.6

Двумерные магнетики. Двумерные магнитные материалы (2DMM) привлекли огромное внимание благодаря их достоинствам для простой интеграции многослойных гетероструктур и возможности настройки внешними электрическими полями [18]. Сначала исследователи изучали двумерный магнетизм при изготовлении различных магнитных пленок, таких как оксиды переходных металлов и магнитные сплавы [19]. Отсюда появилось много интересных физических явлений и конфигураций устройств [20]. Например, нулевой ферромагнетизм может быть введен в немагнитные пленки за счет сильной межфазной связи с магнитными материалами [19, 21]. Однако для этих магнитных пленок с квазидвумерной морфологией остается много проблем: (1) отсутствие внутренней двумерной кристаллической структуры; (2) структурная нестабильность; (3) исчезновение магнитного порядка в сверхтонком пределе; и (4) требование хорошего согласования решетки с подложками и соседними слоями.

С момента открытия транспортных свойств в графене [22, 23], резко увеличилась скорость открытия новых физических явлений 2D-материалов [24–26]. Собственный магнитный порядок в пределе монослоя/нескольких слоев был впервые экспериментально реализован в 2D ферромагнетиках $\text{Cr}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$ и CrI_3 в 2017 г., после чего были быстро обнаружены и исследованы различные 2DMM [27, 28]. В отличие от обычных магнитных материалов, магнитный порядок 2DMM может сохраняться вплоть до предела монослоя из-за их большой магнитной анизотропии. Соответственно, 2DMM обладают обширным набором свойств, которые сильно отличаются от их массивных аналогов, включая, помимо

прочего, свойства, показанные на рис. 1.14(a), которые обеспечивают идеальную платформу для изучения фундаментальной физики для будущего применения устройств 2DMM. Например, (1) благодаря ультратонкой толщине 2DMM демонстрируют сильное квантовое ограничение и механическую гибкость; (2) 2DMM обладают хорошей чувствительностью к дефектам и внешним воздействиям, поскольку большинство атомов находятся на поверхности; (3) 2DMM могут быть искусственно интегрированы в различные гетероструктуры на произвольных подложках; (4) 2DMM также демонстрируют многие зависящие от толщины, сильно анизотропные и мультифизические свойства настройки поля. Хотя исследование 2DMM все еще находится на начальной стадии, уже сообщалось о большом количестве ферромагнетиков и антиферромагнетиков, демонстрирующих совершенно другие магнитные свойства по сравнению с их массивными аналогами. Например, VSe_2 является парамагнитным в объемной форме, но демонстрирует ферромагнитный порядок в пределе монослоя. Интересно, что ферромагнитный порядок VSe_2 может сохраняться до комнатной температуры, и это явление также существует в $MnSe_2$, Fe_5GeTe_2 и т. д. На рис. 1.14(b) суммированы значения температур перехода и критических полей для различных представителей 2DMM. Эти значения зависят не только от компонентов материала, но и от количества слоев или толщины кристалла, что важно для удовлетворения различных требований при проектировании и изготовлении устройств. Таким образом, 2DMM являются многообещающими строительными блоками для информационных устройств следующего поколения, таких как наноразмерная спинтроника и квантовые технологии.

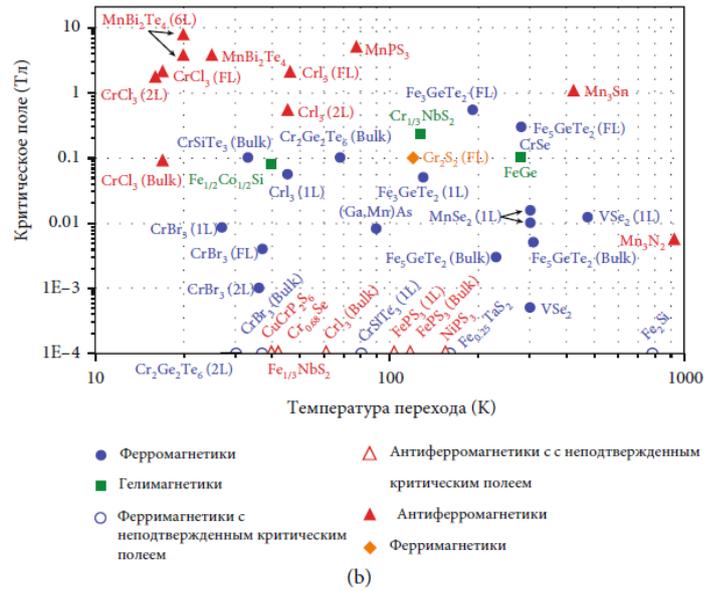


Рис. 1.14. (а) Атрибуты двумерных магнитных материалов. (б) График температуры перехода и критических полей репрезентативных двумерных магнитных материалов [29].

Среди двумерных магнетиков особый класс представляют системы с треугольными мотивами расположения магнитных катионов, благодаря большой фрустрации, которая позволяет реализовывать неупорядоченные состояния и большое число близких по энергии магнитных структур. На рисунке 1.15 приведены наиболее распространенные типы таких двумерных магнитных решеток [30].

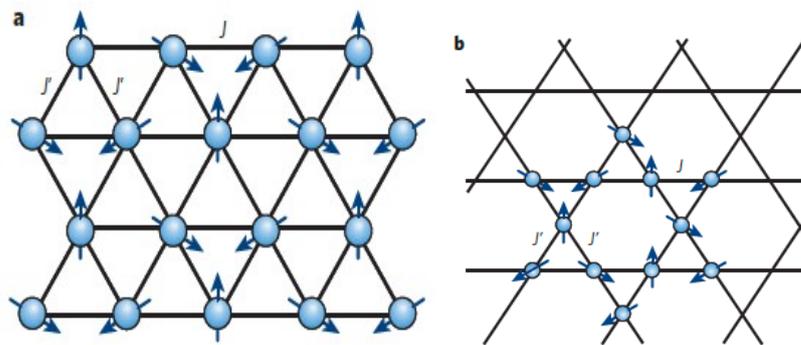


Рис. 1.15 Изображены два типа двумерных решеток: треугольная решетка (а) и решетка кагоме (б) [30].

Согласно теореме Мермина-Вагнера [31], в системе Гейзенберга с двумерной геометрией при любой ненулевой температуре невозможно достичь ферро- или антиферромагнитного упорядочения. Основным состоянием двумерной треугольной решетки Гейзенберга с $S=1/2$ является 120° структура, где все моменты взаимодействуют через антиферромагнитный фрустрированный обмен J , описываемый гамильтонианом $\hat{H} = J \sum_{\langle i, j \rangle} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j$ как показано на рисунке 1.16. В то время как в модели Изинга при абсолютном нуле температуры имеется конечная энтропия $S_0 = 0.323 k_B N$, где N – число магнитных моментов. При низких температурах магнитные моменты проявляют скоррелированные тепловые флуктуации, образуя спиновую жидкость.[30]

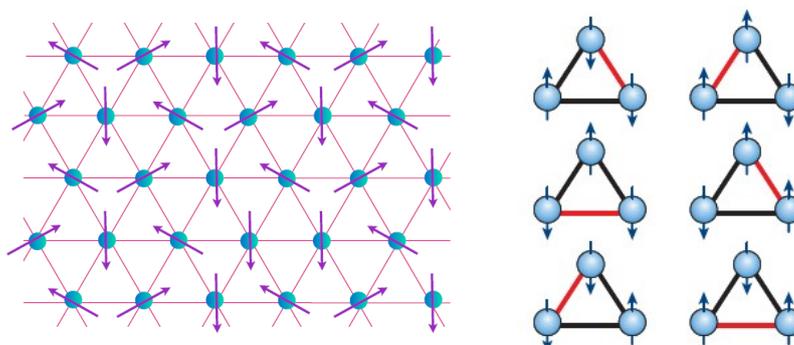


Рис. 1.16. Слева, основное состояние гейзенберговского антиферромагнетика на треугольной решетке. Справа, фрустрации изингового антиферромагнетика(nature) [30].

1.3. Треугольные двумерные магнетики на базе Mn^{2+}

Было обнаружено интригующее сходство между тремя типами тригональных структур: $MnSb_2O_6$, с пространственной группой $P321$, MSb_2O_6 ($M=Pb, Cd, Ca, Sr$ и Ba)[32,33], с пространственной группой $P\bar{3}1m$, и $NaSbO_3$ с пространственной группой $R\bar{3}$ [34]. Все они основаны на двухслойной конструкции гексагональной плотной упаковки (ГПУ) анионов кислорода с катионами, занимающими октаэдрические позиции. Кристаллические структуры отличаются разными типами заполнения этих позиций. Структура типа $PbSb_2O_6$ (рис 1.17.а.) имеет в гексагональной элементарной ячейке одну формульную

единицу (два слоя), таким образом, что Sb занимает 2/3 позиций в пределах одного слоя, образуя структуру типа «пчелиных сот», в то время как Pb занимает 1/3 позиций во втором слое, которые не имеют общих граней с октаэдрами SbO_6 [32]. В соединении NaSbO_3 (рис 1.17.б.) слои $\text{SbO}_{6/2}$, по существу, те же самые, но так как количество низко-валентных катионов в два раза меньше, каждый октаэдр NaO_6 имеет общую грань с октаэдром SbO_6 [33].

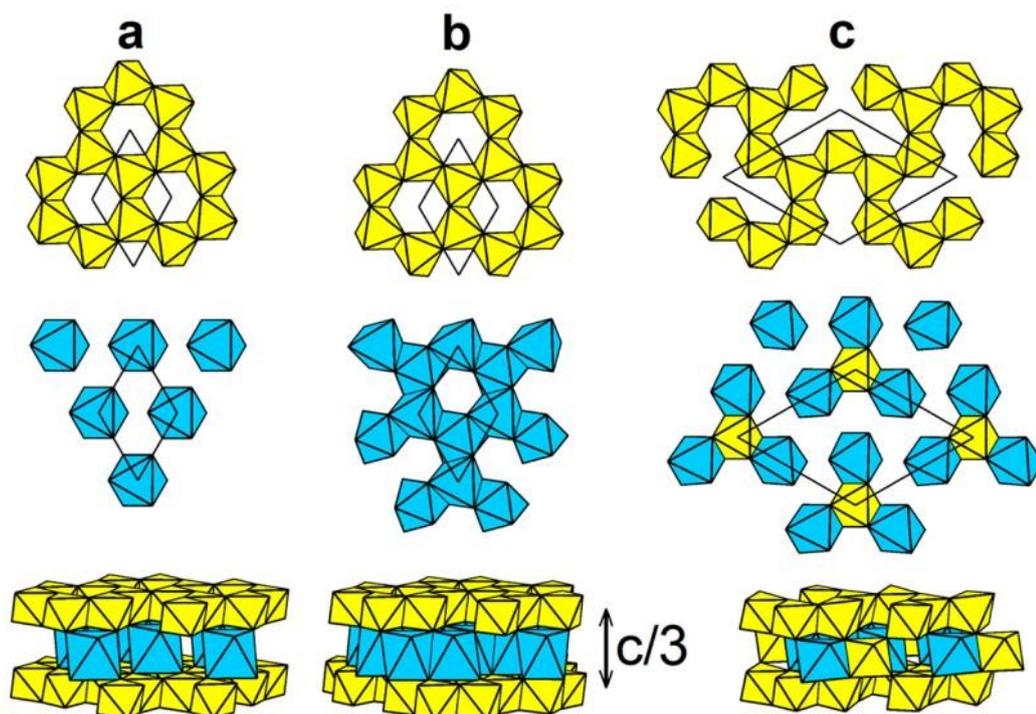


Рис. 1.17. Полиэдрический вид кристаллической структуры: (а) PbSb_2O_6 (P_{31m}), (б) NaSbO_3 ($\text{Na}_2\text{Sb}_2\text{O}_6$, R_3), а, (с) MnSb_2O_6 (P_{321}). (Верхний ряд) слой октаэдров SbO_6 , (средний ряд) октаэдры MO_6 ($M = \text{Ca}^{2+}$, Na^+ , или Mn^{2+}), (нижний ряд) слоистая кристаллическая структура образцов [32-34].

Данные, полученные из нейтронной дифракции, позволяют сделать вывод о спиновой структуре кирального магнетика MnSb_2O_6 , основанной на циклоидах. В этой структуре октаэдры MnO_6 оказываются изолированными, а магнитные взаимодействия между ними происходят через сложные супер-супер-обменные процессы, связанные с двумя анионами кислорода (Mn-O-O-Mn).

Марганцевые моменты вращаются в одной плоскости, образуя три циклоида с одинаковой поляризацией в элементарной ячейке. Этот эффект приводит к

возникновению чистой сегнетоэлектрической поляризации, сходной с другими магнетиками, демонстрирующими циклоидальное упорядочение.[35]

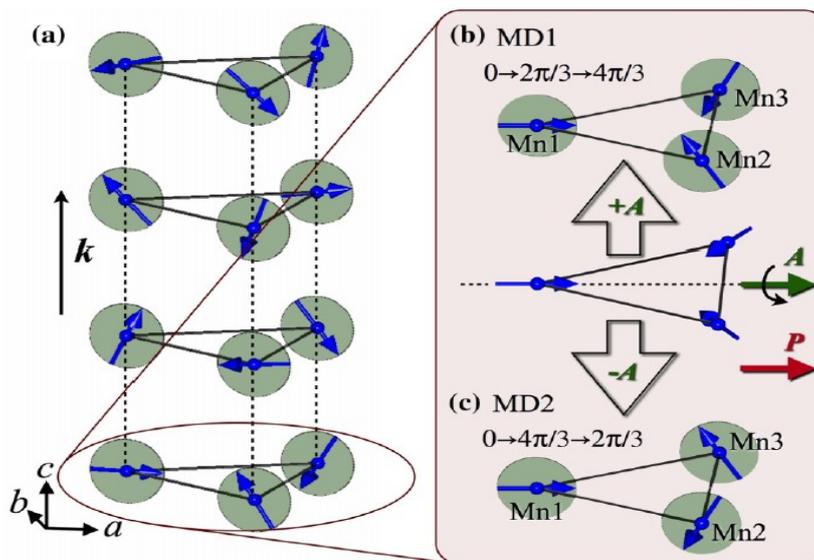


Рис. 1.18. На рисунке представлена магнитная структура соединения MnSb_2O_6 в фазе P321. Для наглядности изображены только атомы марганца, образующие один треугольник в плоскости ab , и круг, обозначающий вращение спина, обозначен серым цветом. На панели а, показаны магнитные циклоиды с волновым вектором, направленные вдоль оси c . На панелях b и c изображены два магнитных домена, MD1 и MD2 с противоположно направленными векторами поляризации, обязанными косвенным обменным взаимодействиям между магнитными моментами [36].

Магнитные свойства MnSb_2O_6 , а также его магнитная фазовая диаграмма подробно исследованы в статье [36]. По данным магнитной восприимчивости и теплоемкости установлено, что система упорядочивается антиферромагнитно ниже $T_N = 11.5 \text{ K}$ (рис. 1.19 слева).

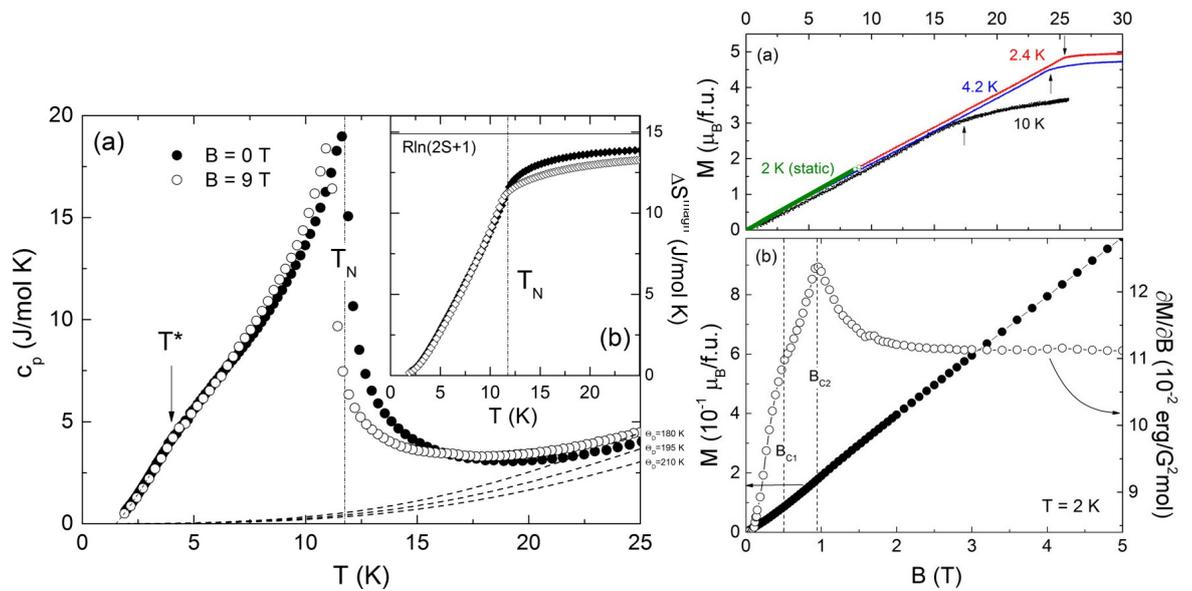


Рис. 1.19. Температурная зависимость теплоемкости (слева) и полевые зависимости намагниченности (справа) для MnSb_2O_6 [36].

Полевые зависимости намагниченности насыщаются в умеренных полях $B = 25,3\text{T}$ при $T = 2,4\text{K}$, кроме того под действием магнитного поля при $B_{\text{кр}1} \approx 0,5\text{ Tл}$ и $B_{\text{кр}2} = 0,9\text{ Tл}$ при $T = 2\text{K}$ происходят два последовательных спин-флоп перехода (рис. 1.19 справа). Магнитная фазовая диаграмма демонстрирует присутствие как минимум трех различных фаз ниже температуры Нееля, которые стабилизируются малой легко-плоскостной анизотропией (рис.1. 20).

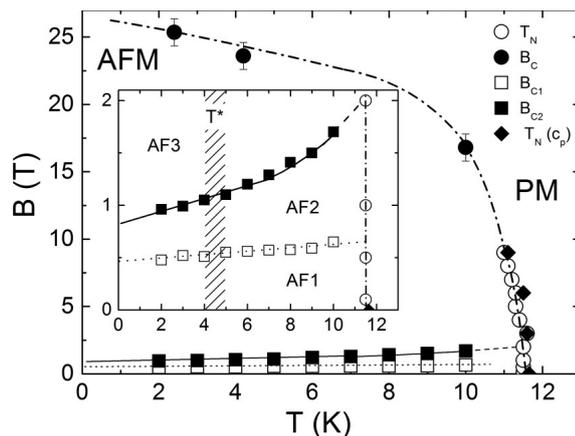


Рис. 1.20. Магнитная фазовая диаграмма MnSb_2O_6 . Парамагнитная область обозначена PM, магнитоупорядоченные фазы обозначены AF1, AF2, AF3(AFM) [36]

Измерения магнитной восприимчивости показывают, что в розианитной фазе MnSb_2O_6 присутствуют высокоспиновые ионы Mn^{2+} , и зависимость подчиняется закону Кюри-Вейсса выше ~ 50 К с $\Theta = -17$ К. Согласно измерениям удельной теплоемкости и магнитной восприимчивости, трехмерный АФМ порядок появляется ниже $T_N = 8,5$ К. Рис 1.21

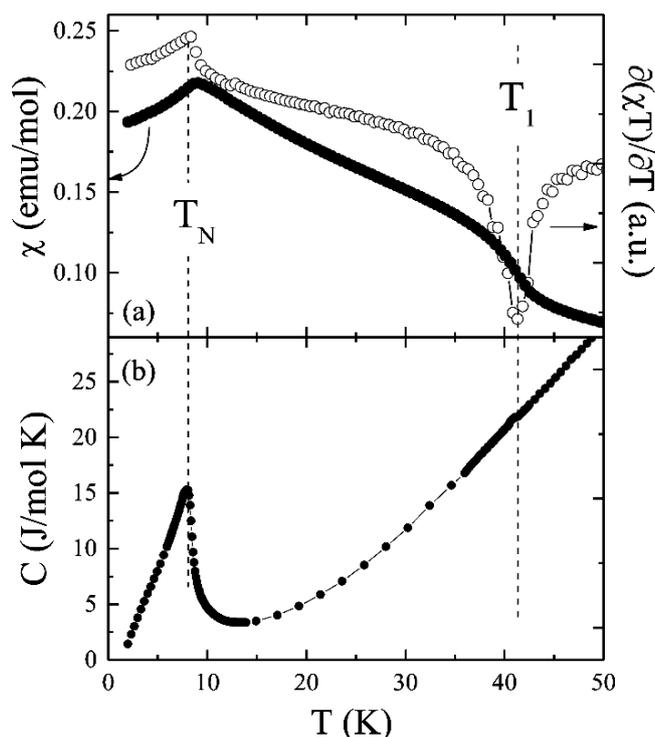


Рисунок 1.21. (а) Магнитная восприимчивость, в сравнении с ее производной $\partial(\chi T) / \partial T$ и (б) удельной теплоемкости при $B = 0$ Тл, на рисунке выделены две различные аномалии при T_N и T_1 [33].

Первопринципными расчетами было установлено, что в системе присутствуют обмены, J_1 , J_2 и J_3 , как показано на рисунке 1.22, которые являются антиферромагнитными. J_1 является самым сильным. В работе [33] было показано, что, межслоевые спиновые обменные взаимодействия сильнее, чем внутрислоевые. Если пренебречь обменом J_2 , межслоевые обмены J_1 и J_3 образуют двумерные антиферромагнитные сетки. Все (J_1 , J_2 , J_3) треугольники являются спин-фрустрированными (рис 1.22). Таким образом, MnSb_2O_6 может упорядочиваться в несоразмерную магнитную структуру.

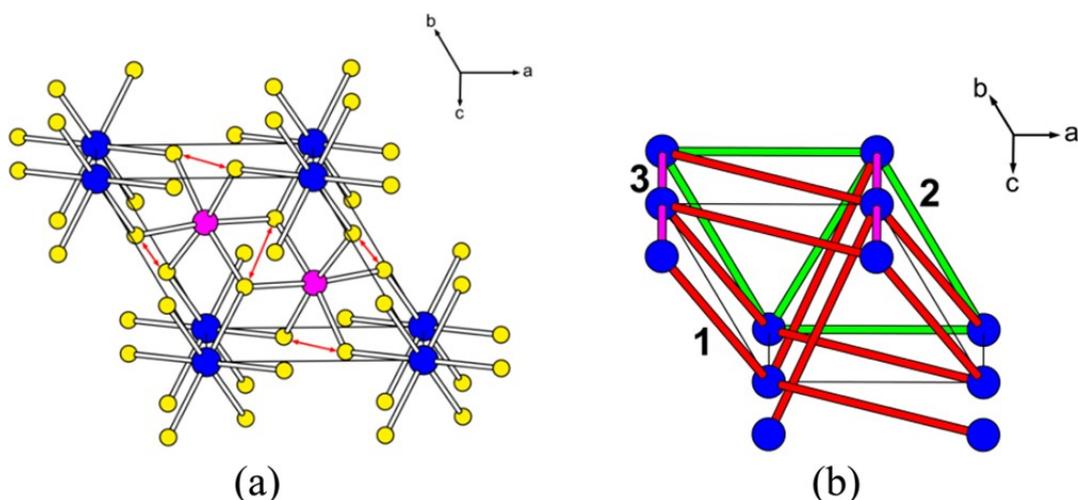


Рис 1.22. (а) вид кристаллической структуры (б) пути спинового обмена в MnSb_2O_6 , где синие, розовые и желтые кружки представляют атомы Mn, Sb и O соответственно, а цифры 1, 2 и 3 указывают на спин обменные пути J_1 , J_2 и J_3 соответственно [33].

Ортосиликаты и ортогерманаты $A_2\text{MnXO}_4$. Семейство ортосиликатов и ортогерманатов щелочных и переходных металлов $A_2\text{MXO}_4$ ($A = \text{Li, Na, Ag}$; $M =$ переходный металл, $X = \text{Si, Ge}$) интенсивно исследуется в последнее десятилетие [37-54].

В ряду ортосиликатов наиболее подробно исследован $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$, т.к. при использовании его в электрохимических ячейках в качестве катодного материала возможно удаление сразу двух электронов (т.е. двух ионов лития) с образованием редокс-пары $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{4+}$. Четыре возможных типа кристаллической структуры $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ показаны на рис.1.23. [38]. Все они, основаны на слегка искаженной гексагональной плотноупакованной решетке катионов в тетраэдрическом кислородном окружении и псевдогексагональной плоскостной параллели. Все заполненные тетраэдры идентично ориентированы вдоль оси c. С другой стороны, моноклинная решетка является сверхрешеткой высокотемпературной ромбической γ -фазой Li_3PO_4 , где равное количество тетраэдров ориентированы в противоположных направлениях вдоль оси c, формируя неполярную структуру и удваивая элементарную ячейку по оси b. Зеркальная плоскость устраняется упорядоченным расположением Li и Fe на сторонах, которые были идентичны в

орторомбической структуре γ - Li_3PO_4 , и это приводит к небольшой моноклинной деформации.

Структура $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ (рис.1.24) [50] может быть описана как соединение из бесконечных гофрированных слоев $[\text{SiFeO}_4]$, связанных по b-оси тетраэдрами LiO_4 . В пределах магнитоактивных слоев $[\text{SiFeO}_4]$, каждый тетраэдр SiO_4 связан по углам с четырьмя соседними тетраэдрами FeO_4 .

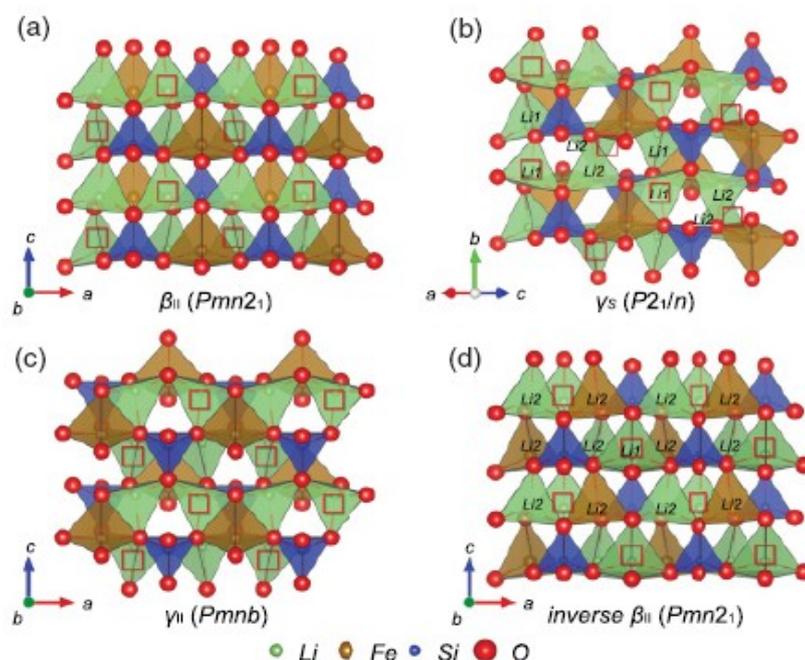


Рис. 1.23. Типы кристаллической структуры $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ [37]. Пустыми квадратиками показаны позиции, с которых может быть удалено по одному иону лития.

Ионы лития также занимают тетраэдрические позиции и образуют промежуточные слои между двумя соседними слоями $[\text{SiFeO}_4]$, таким образом, что три атома кислорода каждого из тетраэдров LiO_4 принадлежат тому же слою, а четвертый - смежному слою. Таким образом, формируется слоистая структура, в которой магнитоактивные слои $[\text{SiFeO}_4]$ чередуются с немагнитными слоями лития.

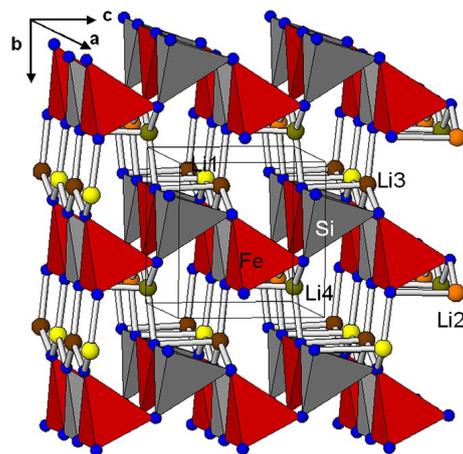


Рис 1.24. Ромбическая кристаллическая структура $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ [51].

Система $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ обладает тремя полиморфными модификациями описываемыми группами симметрии $\text{Pmn}21$, $\text{P}21/\text{n}$ и Pmnb , которые изоструктурны модификациям $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$.

Система $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$ обладает четырьмя полиморфными модификациями, три из которых изоструктурны $\text{Pmn}21$, $\text{P}21/\text{n}$ и Pmnb модификациям $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$, а четвертая обладает группой симметрии $\text{Pbn}21$, которая очень близка к $\text{Pmn}21$. [53]

Статические и динамические магнитные свойства. Магнитные свойства соединений Li_2MSiO_4 (где $\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Mn}$) определяют их принадлежность к классу антиферромагнетиков. На рисунке 1.25 показаны зависимости магнитной восприимчивости от температуры для $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$, $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$ и $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ [39,52]. Все образцы показывают резкий пик при низких температурах, а. Температуры Нееля для образцов с Fe, Co и Mn составляют соответственно 25 К, 14 К и 12 К. Температуры Вейсса для $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$, $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$ и $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ равны -93 К, -23 К и -38 К, что свидетельствует о преобладании антиферромагнитного взаимодействия. Значения эффективных магнитных моментов, полученные из констант Кюри, составляют соответственно $5.68 \mu_B$, $4.3 \mu_B$ и $5.7 \mu_B$, что соответствует высокоспиновому состоянию ионов Fe^{2+} ($d6, S=2$), Co^{2+} ($d7, S=3/2$) и Mn^{2+} ($d5, S=5/2$).

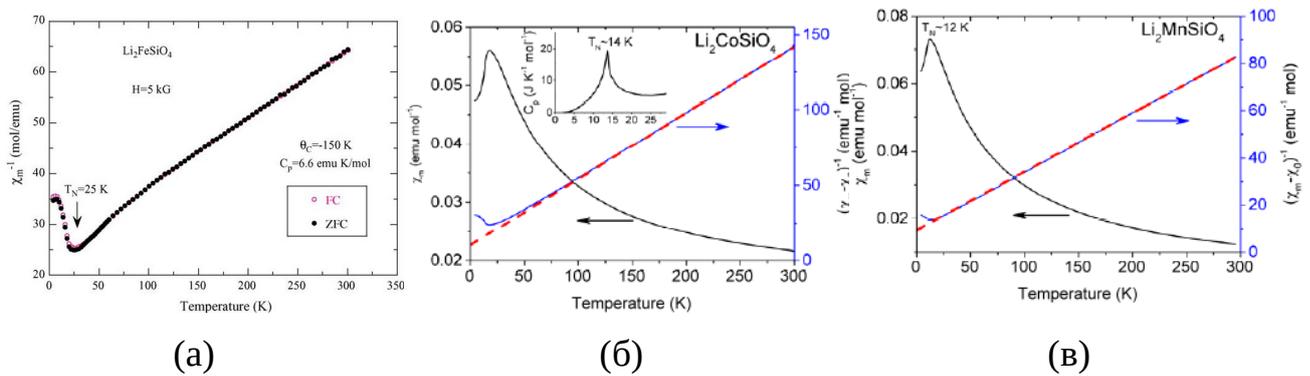


Рис. 1.25. Магнитная восприимчивость $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ (а) $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$ (б) и $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ (в) [40,53]

Изотермические полевые зависимости намагниченности для образцов Li_2MSiO_4 ($M = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Mn}$) показаны на рис. 1.26. Намагниченность всех соединений линейно увеличивается при приложении внешнего магнитного поля. Линейная зависимость для $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$ искажена из-за небольшой ферромагнитной примесной компоненты.

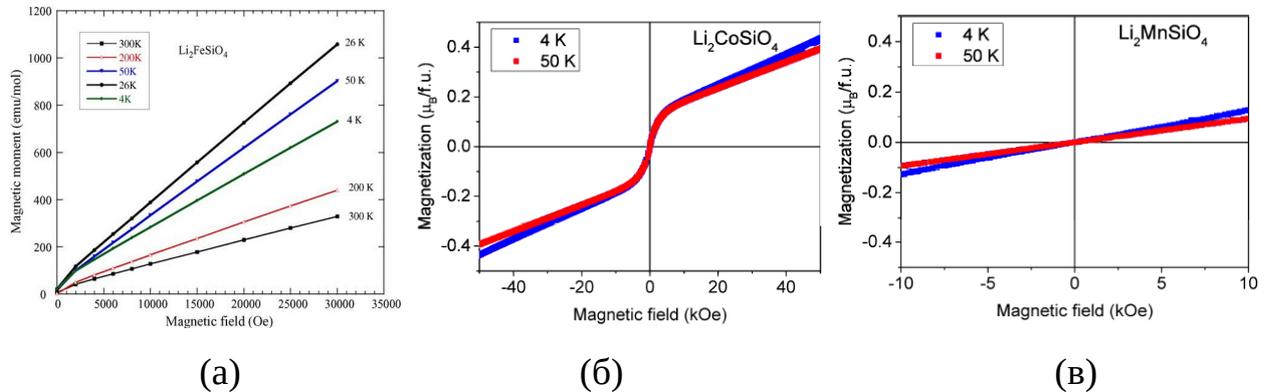


Рис. 1.26. Полевые зависимости намагниченности для $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ (а), $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$ (б) и $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ (в) [40,53].

Спектры электронного парамагнитного резонанса исследовались в $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$. На рис.1.27 приведены спектры для порошкового образца при вариации температуры. Представленный сигнал ЭПР является очень слабым, т.к. ион железа Fe^{2+} имеет целочисленное значение спина ($d_6, S=2$), т.е. является

некрамерсовским ионом. Значение эффективного g-фактора составляет $g \sim 2.2$ и является характерным для иона железа Fe^{2+} [40].

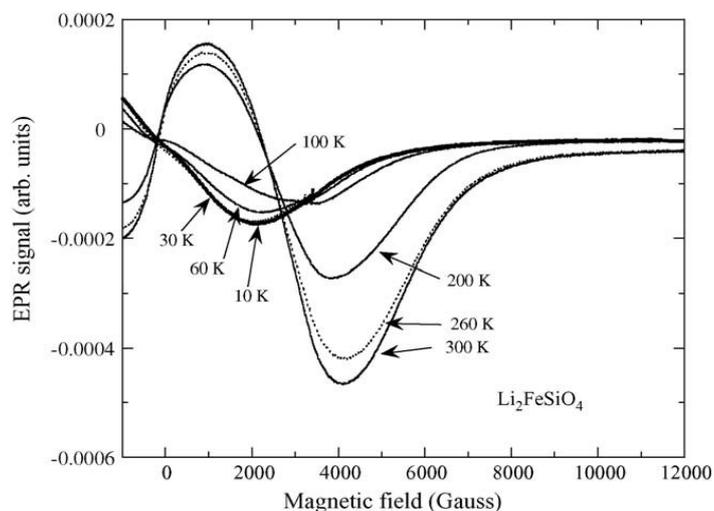


Рис. 1.27. Эволюция спектров ЭПР с температурой для порошкового образца Li_2FeSiO_4 [40].

Методом низкотемпературной нейтронной дифракции была исследована магнитная структура Li_2CoSiO_4 (Pbn21) Li_2MnSiO_4 (P21/n) [53]. Установлено, что, не смотря на различные кристаллические структуры оба ортосиликата упорядочиваются в одинаковую магнитную структуру. На рис. 1.28 показаны магнитные структуры для Li_2CoSiO_4 и Li_2MnSiO_4 , полученные из анализа нейтронограмм. Оба соединения упорядочиваются в коллинеарную АФМ структуру ниже температуры Нееля при этом магнитные моменты направлены вдоль оси а для Co образца, а для образца с Mn магнитные моменты составляют угол 31.6° с осью с.

По нейтронографическим данным, существует два различных способа описания магнитной структуры. Одна модель это АФМ зигзагообразные цепочки вдоль направлений (011) и (101) в Li_2CoSiO_4 и Li_2MnSiO_4 соответственно, которые связаны между собой ферромагнитно в направлениях (01-1) и (10-1) для Li_2CoSiO_4 и Li_2MnSiO_4 соответственно. Альтернативно, магнитная структура может быть описана как гофрированные ФМ слои гексагонов связанные антиферромагнитно.

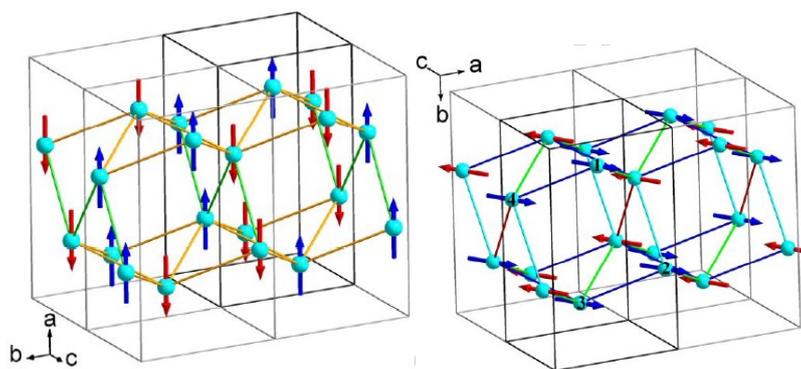


Рис. 1.28. Магнитная структура (спиновая конфигурация) для P_{na21} $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$ и $P_{21/n}$ $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$. Два неэквивалентных межионных расстояния Co-Co (4.30 Å и 4.38 Å) показаны зеленым и желтым (слева), а четыре неэквивалентных межионных расстояния Mn-Mn (4.14 Å, 4.41 Å, 4.48 Å, и 4.74 Å) показаны красным, зеленым, синим и голубым (справа) [53].

Сводка магнитных свойств всех полиморфов семейства $A_2\text{MSiO}_4$ ($A = \text{Li}, \text{Na}, \text{Ag}; M = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}$) приведена в таблице 1.3. Все соединения упорядочиваются антиферромагнитно. Параметр фрустрации варьируется от 1.8 – 3.7, что характерно для трехмерных антиферромагнетиков.

Таблица 1.3. Главные параметры магнитных подсистем для $A_2\text{MSiO}_4$ ($A = \text{Li}, \text{Na}, \text{Ag}; M = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co};$).

	Space group	T_N [K]	χ_0 [emu/mol]	Θ [K]	C [mol/emu K]	μ_{eff} [μ_B]	μ_{theor} [μ_B]	g (from ESR)	f $= \Theta/T_N$
$\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ ⁵⁶	$P2_1/n$	20	-	-35	-	5	-	-	1.8
$\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ ⁵⁶	$Pmnb$	20	-	-60	-	5.15	-	-	3
$\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ ⁵⁷	$Pmn2_1$	25	-	-93.5	4.13	5.68	-	2.20	3.7
$\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ ⁵⁵	$Pmn2_1$	12	-	-29	4.54	6	5.92	2.00	2.4

								3	
$\text{Li}_2\text{CoSiO}_4^{55}$	$\text{Pbn}2_1$	14	3.7×10^{-4}	-23	2.54	4.3	-	-	1.8

Электрохимические свойства. Как правило, кинетические свойства вставки или удаления лития могут быть эффективно изучены с помощью циклических вольтамперограмм (CV). Семейство вольтамперограмм для $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ приведены на рис. 1.29 [55]. Этот диапазон потенциалов является представительным для процесса на аноде при нормальных рабочих условиях батареи. Пик около 0.56 В представляет собой переход из электронно-диэлектрической в ионно-проводящую структуру. Как правило, обратимые литиевые процессы введения и удаления иона имеют потенциалы ниже 0,5 В (в сравнении с Li / Li^+). После первого цикла уменьшение интенсивностей потенциала Li^+ / Li указывает на участие ионов лития в формировании поверхностной пленки. Почти стабильные вольтамперограммы наблюдаются от последующих циклингов, за исключением первого цикла. Это подтверждает хорошую обратимость электродов $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ во время процесса введения / удаления лития и подтверждает предположения о цикличности.

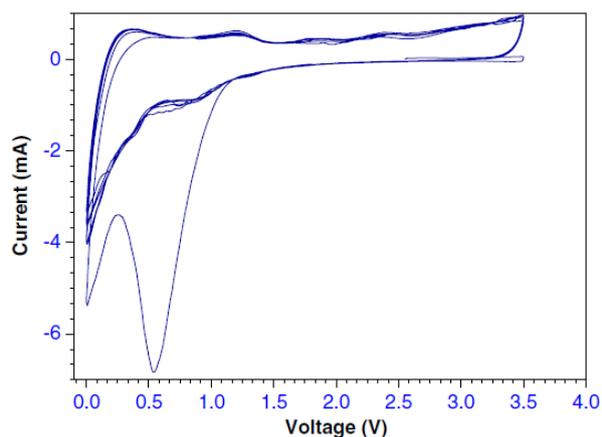


Рис. 1.29. Вольт-амперная характеристика $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ при сканировании со скоростью 0.1 мВ/с по отношению к Li / Li^+ между 0 В и 3.5 В [54].

2.1. Методика измерения намагниченности

Для измерения температурных и полевых зависимостей намагниченности использовалась установка QuantumDesign PPMS 9 (Physical Property Measurement System) с вибрационным магнитометром (Vibrating Sample Magnetometer, VSM). Эта система, оснащенная высокоточным вибрационным магнитометром, обеспечивает автоматизированное и бесконтактное измерение намагниченности в широком диапазоне температур от 1.9 до 400 К с высокой точностью $\pm 0.5\%$. Скорость развертки по температуре варьируется в диапазоне от 0.01 К/мин до 12 К/мин. Стабильность поддержания заданной температуры составляет $\leq 0.2\%$ при температурах до 10 К и $\leq 0.02\%$ для температур выше 10 К. Внешнее магнитное поле в диапазоне ± 9 Тл обладает высокой однородностью распределения 0.01% на длине 4 см (2 см от центра принимающих катушек). Максимальная длина образца, которую можно использовать, составляет 3 мм, а разрешение по величине измеряемой намагниченности достигает значения 10^{-6} эрг/см³. Прибор был предварительно откалиброван с использованием стандартного образца Pd. Создание вакуума в измерительной системе осуществляется масляным насосом, который автоматически поддерживает давление на уровне ~ 50 Па.

Принципиальная схема вибрационного магнитометра представлена на рисунке 2.1. Магнитное поле формируется сверхпроводящими магнитами, а приемные катушки располагаются вокруг образца, закрепленного на штоке. Управление работой колебательной системы VSM осуществляется блоком управления, который активирует измерительное устройство. Система оборудована узкополосным усилителем и синхронным детектором. Выходной сигнал пропорционален намагниченности образца.

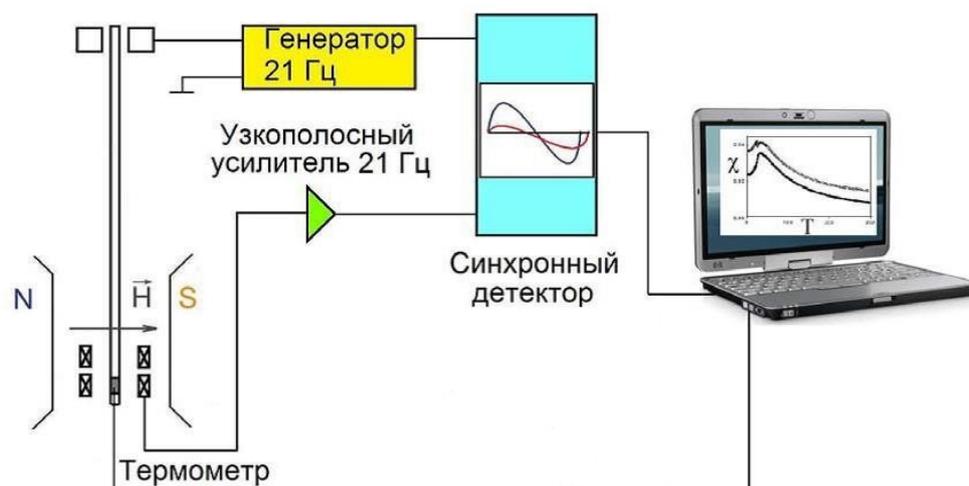


Рис. 2.1. Принципиальная блок-схема вибрационного магнитометра, иллюстрирующая основные компоненты и принцип работы устройства.

Для образца MnSnTeO_6 (P321) так же, дополнительно выполнялись измерения намагниченности в импульсных магнитных полях до 30 Тл в интервале от 2.5 – 12 К в лаборатории Овченко Евгения Анатольевича на кафедре низких температур и сверхпроводимости физического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова.

2.2. Методика измерения удельной теплоемкости

Установка PPMS компании QuantumDesign (Physical Properties Measurement System PPMS 9) с возможностью калориметрии была использована для исследования теплоемкости. Устройство дает возможность проводить автоматизированное и бесконтактное измерение теплоемкости в широком диапазоне температур от 2 до 400 К при приложении внешнего магнитного поля до 9 Тл. Система поддерживает вакуумный режим до уровня 10^{-3} Па, обеспечивая стабильные условия для измерений. Диапазон массы образцов, которые могут быть исследованы, варьируется от 1 до 200 мг. Точность измерений составляет 5% в интервале температур от 2 до 300 К, обеспечивая надежные данные для дальнейших исследований.

Для выполнения измерений порошковые образцы были прессованы в таблетки диаметром 3 мм при давлении около 1 т, чтобы хотя бы одна из поверхностей таблетки была ровной. Полученные таблетки были закреплены на сапфировой подложке с использованием клея ArizonN для обеспечения хорошего теплового контакта. Этот метод позволил обеспечить стабильность и точность измерений, а также минимизировать потери тепла при проведении экспериментов. Подробности этой процедуры представлены на рисунке 2.2.

Для проведения дополнительных измерений, связанных с теплоемкостью, были проведены отдельные эксперименты, включающие измерение теплоемкости клея и сапфировой подложки. Сапфировая подложка была подвешена на восьми тонких проводах, которые одновременно выполняли функции как нагревателя, так и термометра. Этот метод позволил более детально изучить тепловые характеристики материалов и обеспечить большую точность и надежность получаемых данных. Полученные результаты внесли дополнительную информацию о тепловом поведении клея и материала подложки, что способствует более глубокому пониманию процессов, происходящих в системе во время измерений теплоемкости.

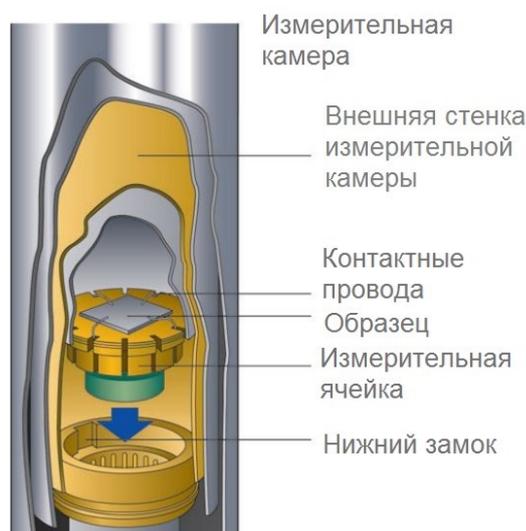


Рис. 2.2. Измерительная камера на установке PPMS для дополнительных измерений теплоемкости клея и сапфировой подложки, а также для контроля тепловых процессов в образцах. [55]

2.3. Методика измерения и анализа данных электронного парамагнитного резонанса

Для анализа спектров электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) была задействована автоматизированная комплексная установка, которая включает в себя криогенную систему термостатирования и портативный спектрометр ЭПР CMS 8400 от ADANI. Эта современная система предоставляет возможность автоматизации процесса измерения производных поглощения линий, обеспечивая работу в диапазоне температур от 6 до 273 К с высокой точностью: ± 1 К в диапазоне от 6 до 20 К и ± 0.5 К в диапазоне от 20 до 273 К.

Измерения проводятся при постоянной частоте, колеблющейся в диапазоне примерно от 9.1 до 9.6 ГГц. Чувствительность установки достигает $5 \cdot 10^{10}$ спинов/(Тл \cdot 10 $^{-4}$). Максимальное создаваемое магнитное поле составляет 0.7 Тл с высокой однородностью на уровне $2 \cdot 10^{-5}$, что значительно влияет на качество измерений.

В установке используется резонатор типа H102 с высокой добротностью 5000, обеспечивающий более точные и стабильные результаты анализа спектров ЭПР. Все измерения производились в проточном гелиевом криостате ESR Cryo202HE. Для поддержания высокого вакуума внутренний объем криостата откачивался до 10^{-3} Па. Измерение выполнялось в кварцевой ампуле, размещенной в центральном канале кварцевого дьюара. Низкая температура достигалась за счет холодных паров гелия, которые пропускались через кварцевый канал дьюара. Температура образца контролировалась с помощью термопары Cu/Cu:Fe.

Перед началом проведения измерений спектрометр ЭПР прошел процедуру настройки амплитуды модуляции и мощности СВЧ-излучения для каждого образца индивидуально с целью улучшения чувствительности и разрешающей

способности прибора, что способствовало получению точных результатов и созданию оптимальных условий для исследований спектров ЭПР.

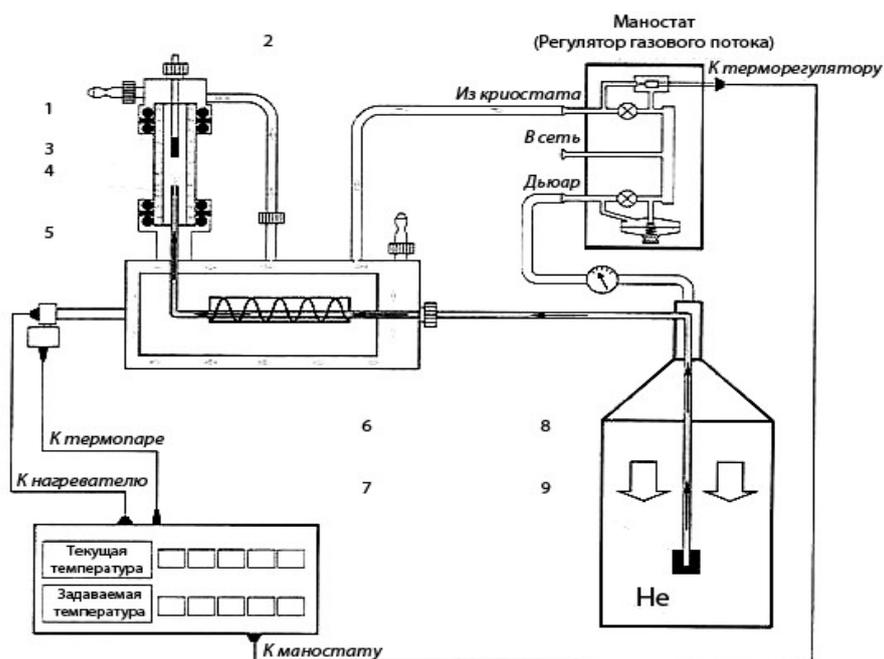


Рис. 2.3. Схема установки ЭПР спектрометра ESRCryo202He. 1 – Ампула, в которой размещался образец; 2 – Трубка, по которой проходит обратный поток гелия; 3 – Канал кварцевого дьюара; 4 – Термопара; 5 - Медный экран; 6 – Нагреватель; 7 – блок терморегуляции; 8 – Транспортный гелевый дьюар; 9 – Нагреватель. [56]

Обработка экспериментальной линии поглощения сигнала ЭПР функциями Лоренца или Гаусса [57,58]:

$$Y = Y_{\max} \frac{\Delta B^2}{\Delta B^2 + (B - B_r)^2} \quad (2.1)$$

$$Y = Y_{\max} \exp \left[\frac{(-\ln 2)(B - B_r)^2}{\Delta B^2} \right] \quad (2.2)$$

где Y_{\max} – амплитуда, B_r – резонансное поле, а ΔB – ширина линии поглощения, позволяет определить основные параметры ЭПР спектра, такие как: ширина линии, амплитуда сигнала поглощения, резонансное поле.

Первая производная Лоренцевой формы линии описывается выражением с круговой поляризацией как:

$$\frac{dP}{dB} \propto \frac{d}{dB} \left[\frac{\Delta B}{(B - B_r)^2 + \Delta B^2} + \frac{\Delta B}{(B + B_r)^2 + \Delta B^2} \right] \quad (2.3)$$

Резонансное поле B_r связано с g -фактором по уравнению $B_r = h\nu / (g\mu_B)$, где ν - рабочая частота, μ_B - магнетон Бора. Точность определения эффективного g фактора может быть повышена за счет измерения эталонного парамагнитного образца дифенилпикрилгидразила (BDPA), с $g = 2.0036 \pm 0.0002$. При этом g -фактор образца определяется по уравнению:

$$g_{obr} = \frac{g_{et}(B_{res})_{et}}{(B_{res})_{obr}} \quad (2.4)$$

Концентрация парамагнитных центров определялась двойным интегрированием первой производной линии поглощения.

2.4. Дополнительные измерения

Для установления особенностей квантового основного состояния для некоторых представителей систем $MnSnTeO_6$ и A_2MnXO_4 ($A = Li, Na, Ag$; $X = Si, Ge$) выполнялись измерения и анализ спектров дифракции нейтронов проф. Курбаковым А.И. (ПИЯФ, Гатчина). Первопринципные расчеты интегралов обменных магнитных взаимодействий в $MnSnTeO_6$ выполнялись в группе д.ф.-м.н. Стрельцова С.В. в Институте физики металлов УФУ РАН. Расчеты интегралов обменных магнитных взаимодействий в A_2MnXO_4 ($A = Li, Na, Ag$; $X = Si, Ge$) выполнены проф. Вангбо М. (*Whangbo M.-H.*) в Университете Северной Каролины, США. Измерения намагниченности в импульсных магнитных полях выполнялись в центре коллективного пользования высоких импульсных магнитных полей в Резендорфе под руководством Скурского Ю. и на кафедре физики низких температур и сверхпроводимости в лаборатории Овченкова Е.А. В некоторых случаях, при необходимости, полная характеристика физических свойства слоистых соединений марганца другими сотрудниками кафедры физик низких температур включала: измерения диэлектрической проницаемости Захаровым К.В. и Маркиной М.М. и магнитной восприимчивости на переменном токе Раганяном Г.В. Эти данные не представлены в рамках настоящей работы. Данные Xband спектроскопии могли дополняться высокочастотным ЭПР, выполнявшимся в лаборатории Р. Клингелера в университете Гайдельберга.

2.5. Синтез образцов $MnSnTeO_6$ и A_2MnGeO_4 ($A=Li, Na$)

Поликристаллические образцы A_2MnXO_4 ($A = Li, Na, Ag; X = Si, Ge$) и $MnSnTeO_6$ были получены и охарактеризованы на предмет соответствия кристаллической структуре в группе Налбандяна В. Б. в Южном Федеральном университете.

Для синтеза двух модификаций $MnSnTeO_6$ использовался Na_2SnTeO_6 , полученный твердофазным методом из осушенных Na_2CO_3 , TeO_3 и Sn. Модификация $P\bar{3}1m$ была получена ионно обменной реакцией в смеси $Na_2SnTeO_6 + 5 MnSO_4 + Li_2SO_4 + 7 KCl + 5CsCl$, проведенной при температуре 430 °С в течении 1 часа. Модификация $P321$ была получена отжигом фазы $P\bar{3}1m$ при 700 °С в течении 4 часов. Фазовая чистота полученных образцов была подтверждена методом порошковой рентгеновской дифракции. Параметры кристаллической решетки приведены в таблице 2.1.

Системы A_2MnXO_4 ($A = Li, Na, Ag; X = Si, Ge$) были получены методом твердофазного синтеза. Исходные осушенные реагенты - карбонаты Li, Na и Ag; GeO_2 ; CdO; ZnO; SiO_2 и Mn_2O_3 тщательно перемешивались в стехиометрическом соотношении, запрессовывались в таблетки и отжигались в токах водорода ($X = Si$) или азота ($X = Ge$) с периодическими перетираньями и прессованиями. Температуры конечной термообработки для обоих германатов составляли 1250 К, для Na_2MnSiO_4 – 1220 К, для Li_2MnSiO_4 – 1320 К. Диамагнитные аналоги Li_2CdGeO_4 и Na_2ZnSiO_4 получали аналогично на воздухе при 1170 К. Ag_2MnSiO_4 получали из Na_2MnSiO_4 ионным обменом в небольшом избытке расплавленного $AgNO_3$ в течение 2 ч при 570 К с последующей промывкой дистиллированной водой и сушкой. Фазовую чистоту всех полученных соединений проверяли методом порошковой рентгенографии (РФА). Параметры кристаллической решетки приведены в таблице 2.1.

Таблица 2.1. Параметры кристаллической структуры образцов A_2MnXO_4 ($A = Li, Na, Ag; X = Si, Ge$)

	Параметры решетки				
	a, Å	b, Å	c, Å	β , °	V, Å ³
Пространственная группа $P\bar{3}1m$					
MnSnTeO ₆	5.2313(2)	-	4.6109(2)	120.0	109.3
Пространственная группа $P321$					
MnSnTeO ₆	8.7837(1)	8.7837(1)	4.7933(9)	120.0	320.3(6)
Пространственная группа $Pmn2_1$					
Li ₂ MnGeO ₄	6.4674(2)	5.4762(2)	5.0537(2)	90.0	179.0
Пространственная группа $P1n1$					
Na ₂ MnSiO ₄	7.0288(1)	5.6097(1)	5.3341(1)	89.8(1)	210.3
Ag ₂ MnSiO ₄	6.9394(1)	5.6483(1)	5.5101(1)	90.4(1)	216.0
Na ₂ MnGeO ₄	7.1643(1)	5.7297(1)	5.4071(1)	90.1(2)	222.0

3.1. Особенности кристаллической структуры

Киральная фаза ($P321$) формируется из слоев связанных по ребру октаэдров MnO_6 , TeO_6 и SnO_6 , расположенных вдоль оси c . Магнитоактивные слои изолированных треугольных тримеров Mn, связанных через октаэдры Te, чередуются с немагнитными слоями Sn и Te, которые формируют плоскости с недостроенным сотообразным порядком (рис. 3.1)

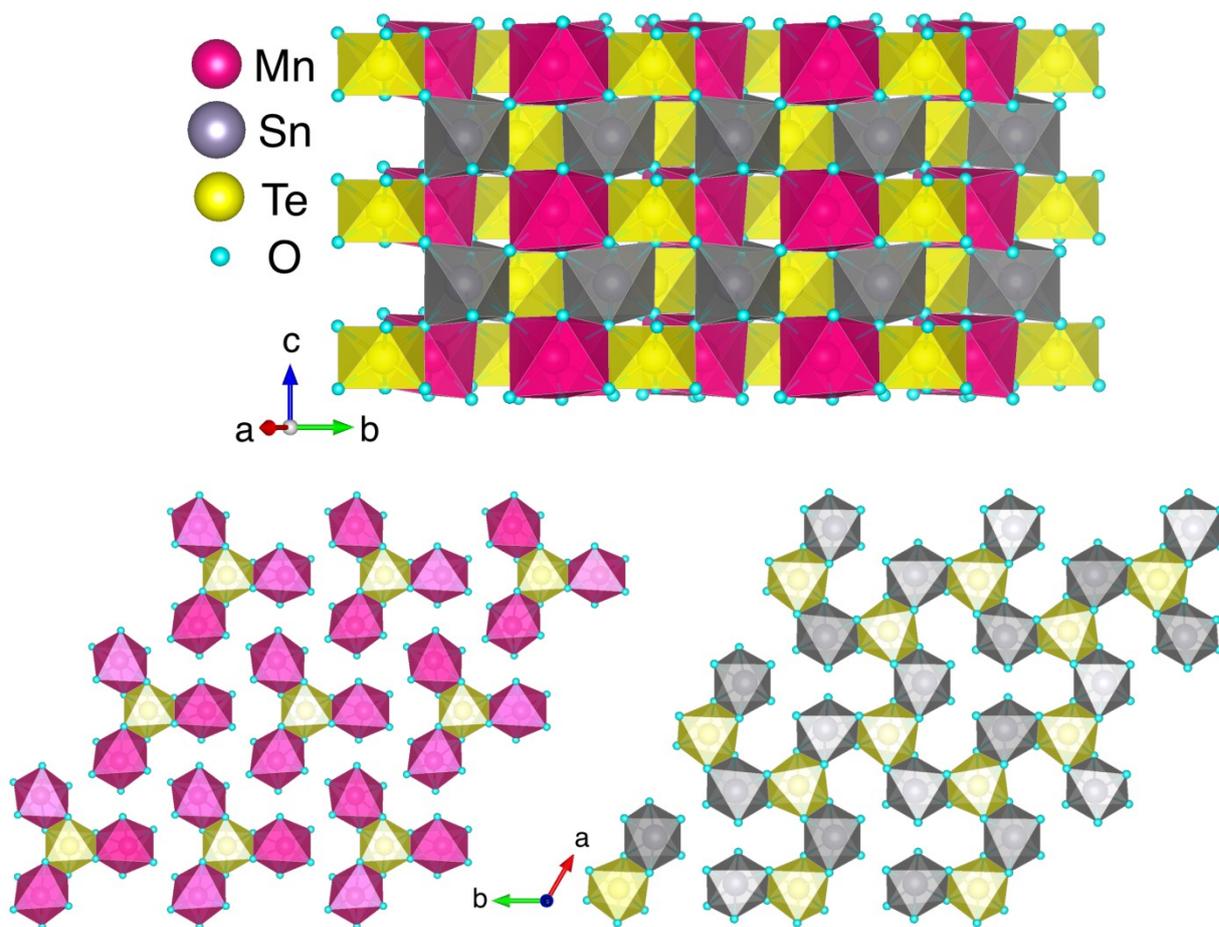


Рис. 3.1 Структура кристалла MnSnTeO_6 , пространственной группы $P321$, слоистая. Снизу показаны магнитоактивный слой с отдельными октаэдрами MnO_6 и немагнитный слой, состоящий из соединенных по ребру октаэдров SnO_6 . Октаэдры MnO_6 , SnO_6 и TeO_6 обозначены розовым, серым и желтым цветом, соответственно [59].

В структурной модификации розиаита ($P\bar{3}1m$) магнитные слои содержат только октаэдры MnO_6 , которые связаны через вершины с октаэдрами SnO_6 и TeO_6 из соседних немагнитных слоев, как показано на рис. 3.2.

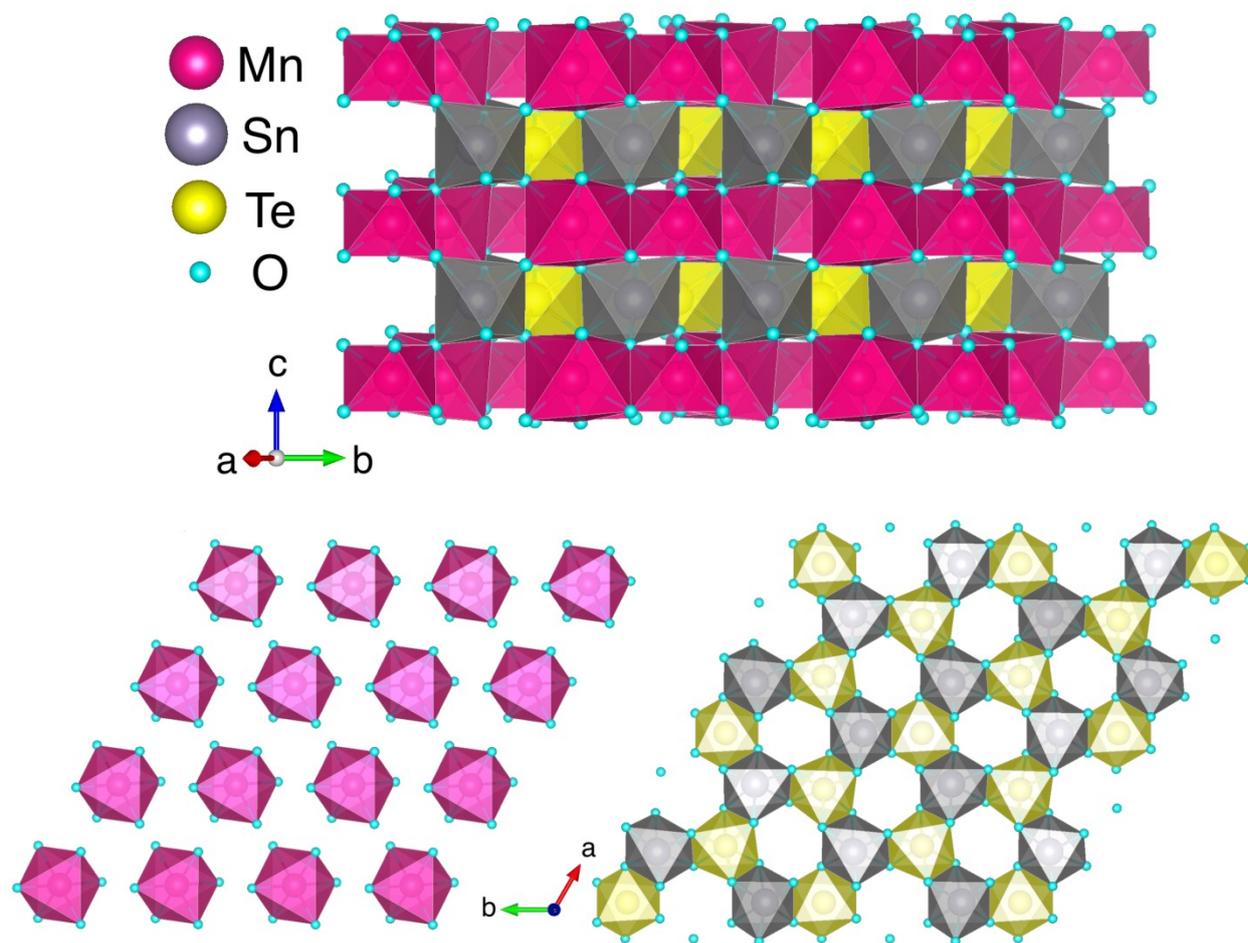


Рис. 3.2. Полиэдрическая структура розиаитной фазы ($P31m$) $MnSnTeO_6$, представленная в виде слоистой кристаллической структуры, характеризуется размещением нескольких слоев перпендикулярно оси c сверху, и проекциями в плоскости ab снизу, где отображены магнетоактивный слой с изолированными октаэдрами MnO_6 и немагнитный слой, состоящий из связанных по ребру октаэдров SnO_6 и TeO_6 . Октаэдры MnO_6 , SnO_6 и TeO_6 обозначены соответственно розовым, серым и желтым цветами.

3.2. Магнитные свойства

В обеих модификациях MnSnTeO_6 , магнитная восприимчивость показывает схожее поведение во всех изученных температурных диапазонах при охлаждении в магнитном поле (FC) и без него (ZFC), подтверждая таким образом высокое качество образцов (см. рис. 3.3). Наблюдается резкий пик в зависимости магнитной восприимчивости от температуры ($\chi(T)$) в условиях слабого магнитного поля, что указывает на формирование дальнего антиферромагнитного упорядочения при более низких температурах. Температура Нееля, определяемая максимумом в зависимости $\chi(T)$, оценивается в ~ 10.5 К и ~ 9.8 К при магнитном поле $B = 0.1$ Т для киральной $P321$ и розиантной $P\bar{3}1m$ фаз, соответственно.

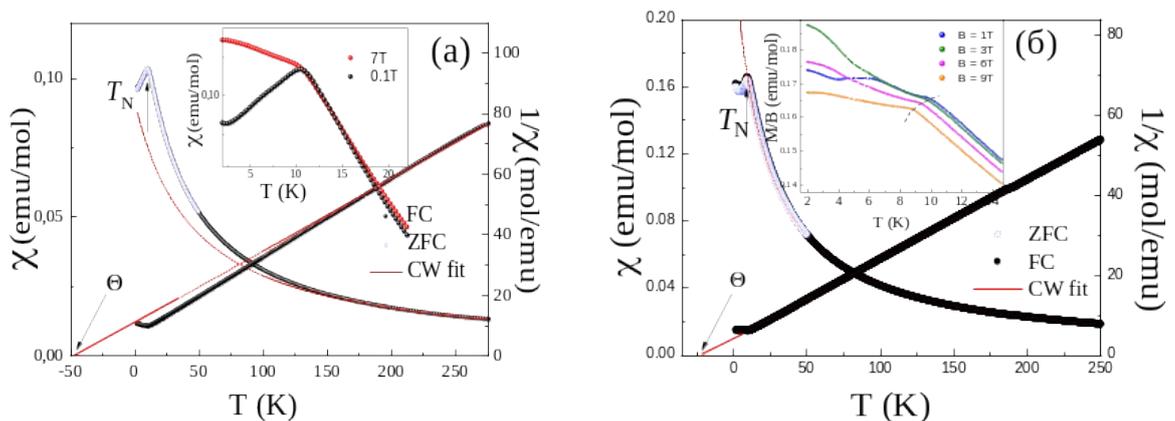


Рис.3.3. Магнитная восприимчивость двух фаз MnSnTeO_6 $P321$ (а) и $P\bar{3}1m$ (б), измеренная в поле $B=0.1$ Т при охлаждении в поле (FC) заполненными символами и без поля (ZFC) открытыми символами. К правой оси относятся температурные зависимости обратной магнитной восприимчивости $1/\chi$. На вставках приведены зависимости $\chi(T)$ при низких температурах. Сплошными красными линиями показана обработка по закону Кюри-Вейсса[60].

Температуры Вейсса составили $\Theta \sim -46.1$ К для фазы $P321$ и $\Theta \sim -20.7$ К для $P\bar{3}1m$, что указывает на преобладание сильных антиферромагнитных взаимодействий в системах. Примечательно, что температура Вейсса для киральной фазы более чем в два раза превышает значение, полученное для

образца типа розиаита. Это говорит не только о преобладании антиферромагнитных корреляций, но и о высокой роли спиновых фрустраций ($f = \Theta / T_N \approx 5$) в киральной треугольной системе ионов Mn^{2+} .

Эффективный магнитный момент, оцененный из константы Кюри как $\mu_{eff} = 5.82 \mu_B / f.u.$ для фазы $P321$ и $\mu_{eff} = 6.05 \mu_B / f.u.$ для фазы типа розиаита $P\bar{3}1m$, находится в удовлетворительном согласии с теоретической оценкой $\mu_{eff}^2 = ng^2 S(S+1) \mu_B^2$ для высокоспинового состояния иона Mn^{2+} . Для оценки использовались значения g -фактора $g = 1.99 \pm 0.01$ для фазы $P321$ и $g = 2.00 \pm 0.01$ для $P\bar{3}1m$, определенные из экспериментальных данных ЭПР (см. ниже).

Изучение зависимости намагниченности $M(B)$ при низких температурах позволяет выявить существенное изменение формы кривой намагничивания во внешнем магнитном поле $B_{SF} \sim 0.87$ Тл для фазы $P321$ и $B_{SF} \sim 1.16$ Тл для фазы $P\bar{3}1m$ типа розиаита при $T = 2$ К. Этот факт говорит о появлении спин-флоп перехода в образцах (рис 3.4).

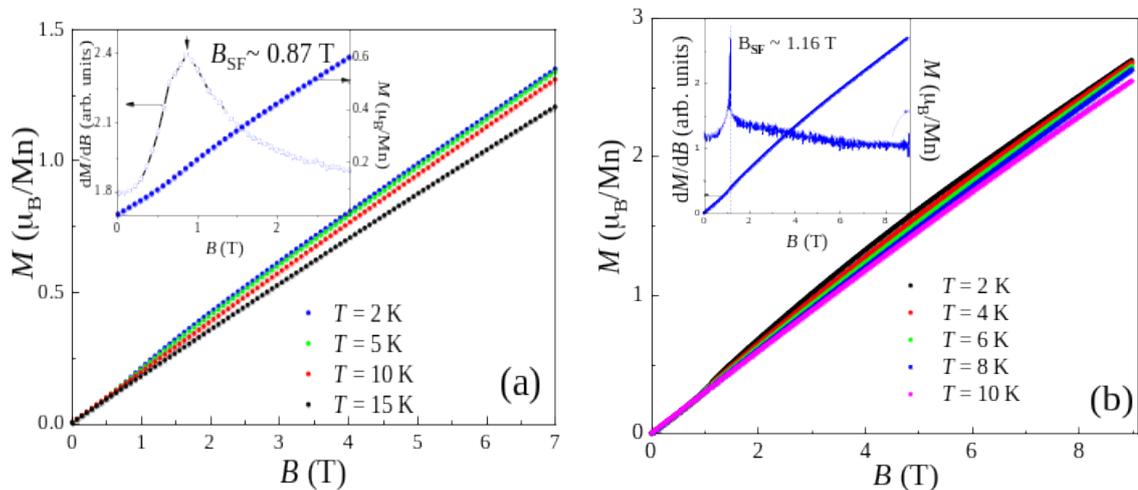


Рис. 3.4. Графики намагниченности $MnSnTeO_6$ в зависимости от величины статических магнитных полей для киральной (a) и розиаитной (b) фаз, панели дополнены зависимостями первой производной от намагниченности для более точного определения положения спин-переориентационного перехода.

Для обоих образцов, с ростом температуры положение поля B_{SF} слабо смещается в сторону меньших полей, и аномалия исчезает выше температуры Нееля. Значения критических полей использовались для построения магнитной фазовой диаграммы.

Для киральной фазы $MnSnTeO_6$ (P321) полевая зависимость намагниченности была дополнена исследованием в импульсных полях. Установлено, что намагниченность для кирального магнетика $MnSnTeO_6$ достигает насыщения в умеренных полях: $B_{sat} \sim 26$ Тл при $T = 2.5$ К, а момент насыщения находится в соответствии с теоретическим значением $M_{sat} = ngS\mu_B = 5.0 \mu_B$ при $S = 5/2$ (рис. 3.5).

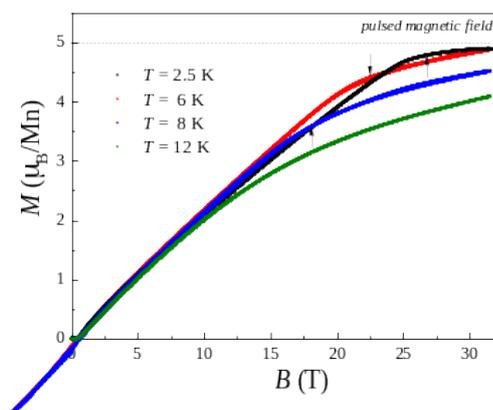


Рис. 3.5. Полевые зависимости намагниченности $M(B)$ кирального магнетика $MnSnTeO_6$ в импульсных полях при вариации температуры [59].

3.3 Теплоемкость

Теплоемкость полиморфных модификаций $MnSnTeO_6$ в нулевом магнитном поле содержит аномалии λ - типа при температурах Нееля $T_N = 9.9$ К(P321) и 8.9 К(P31m)(рис. 3.6). Разница в значениях T_{max} , полученных из температурных зависимости магнитной восприимчивости $\chi(T)$ и $C_p(T)$ типична для низкоразмерных магнетиков.

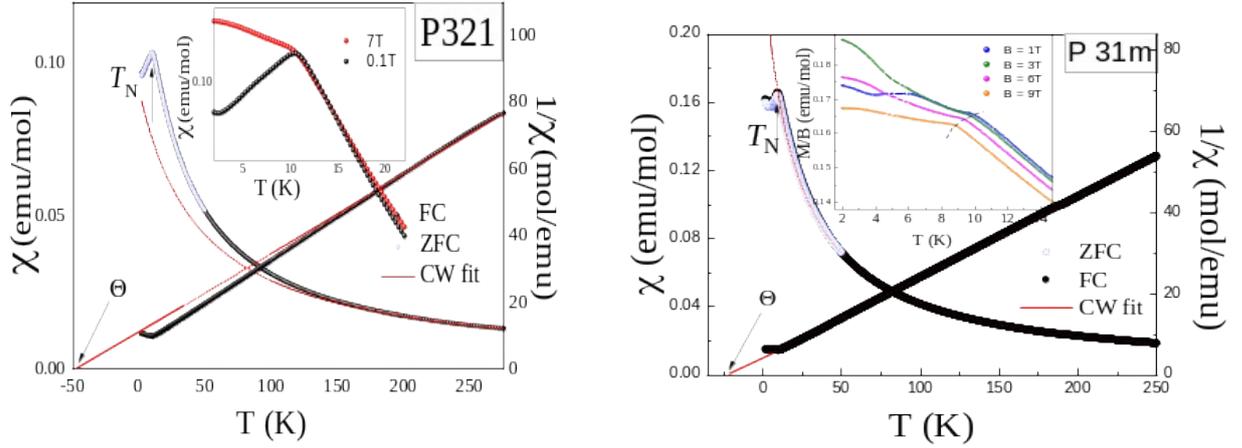


Рис. 3.6. (а) Температурные зависимости удельной теплоемкости C_p (Т) кирального (P321) MnSnTeO_6 , а так же его диамагнитного аналога In_2TeO_6 (черные полупустые символы); (б) Температурные зависимости удельной теплоемкости C_p (Т) розиаита ($P\bar{3}1m$) MnSnTeO_6 и его диамагнитного аналога ZnSb_2O_6 (черные полупустые символы). На вставках: изменение магнитной энтропии. [59]

Для определения магнитного вклада в удельную теплоемкость и энтропию, синтезированы и использованы изоструктурные диамагнитные аналоги In_2TeO_6 и ZnSb_2O_6 с кристаллической структурой идентичной магнитным образцам. Наблюдаемый скачок теплоемкости при фазовом переходе составляет $\Delta C_{\text{magn}} \approx 10.9 \text{ J}/(\text{mol K})$ (для P321) и $\Delta C_{\text{magn}} \approx 11.9 \text{ J}/(\text{mol K})$ (для $P\bar{3}1m$) и не достигает величины ожидаемой из теории среднего поля $\Delta C_{\text{theor}} = 5RS(S + 1)/[S^2 + (S + 1)^2] = 19.6$ для обоих соединений. Как видно из вставок на рис. 3.6. изменение энтропии $\text{J}/\text{mol K}$ связанное с установлением дальнего порядка $\Delta S_{\text{magn}} \approx 10.6 \text{ J}/(\text{mol K})$ (для P321) и $\Delta S_{\text{magn}} \approx 11.5 \text{ J}/(\text{mol K})$ (для $P\bar{3}1m$), также существенно ниже полного уровня магнитной энтропии $\Delta S_{\text{magn}} = R\ln(2S+1)$, ожидаемой для системы с Mn^{2+} ($S=5/2$). Полная магнитная энтропия для обеих модификаций может быть оценена как $\Delta S_{\text{magn}} \approx R\ln(2S+1) = 14.9 \text{ J}/(\text{mol K})$. Ниже температуры Нееля, для обеих модификаций выделяется 65 % магнитной энтропии, что указывает на присутствие магнитных корреляций ближнего порядка $T > T_N$.

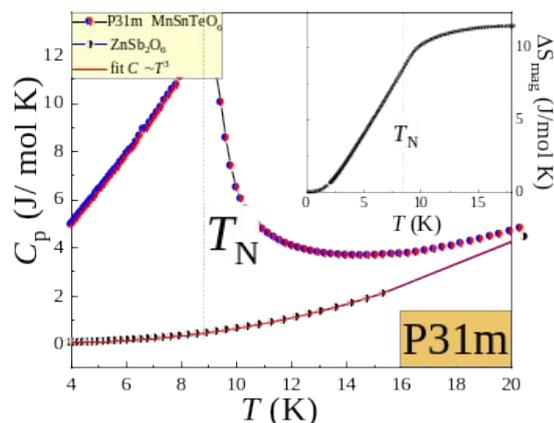


Рис. 3.7. Температурные зависимости удельной теплоемкости MnSnTeO_6 ($P\bar{3}1m$) и немагнитного аналога ZnSb_2O_6 (черные полупустые символы). На вставке показана температурная зависимость магнитной энтропии. [60]

3.4. ЭПР спектроскопия

Данные, полученные из статических магнитных измерений, были дополнены исследованиями спиновой динамики методом ЭПР. При анализе спектров поглощения ЭПР MnSnTeO_6 при различных температурах, у обеих соединений была обнаружена обменно-суженная линия Лоренца типа, характеризующаяся сигналом от ионов Mn^{2+} . (рис. 3.7).

Результаты аппроксимации, выполненной согласно формуле 2.14, отображены красными непрерывными линиями на рисунке 3.7. Линии аппроксимации соответствуют экспериментальным данным на всем температурном диапазоне для обеих образцов. При температурах, близких к температуре гелия, наблюдается деградация сигнала ЭПР, что указывает на формирование дальнего антиферромагнитного порядка и появление щели в спектре магнитных возбуждений.

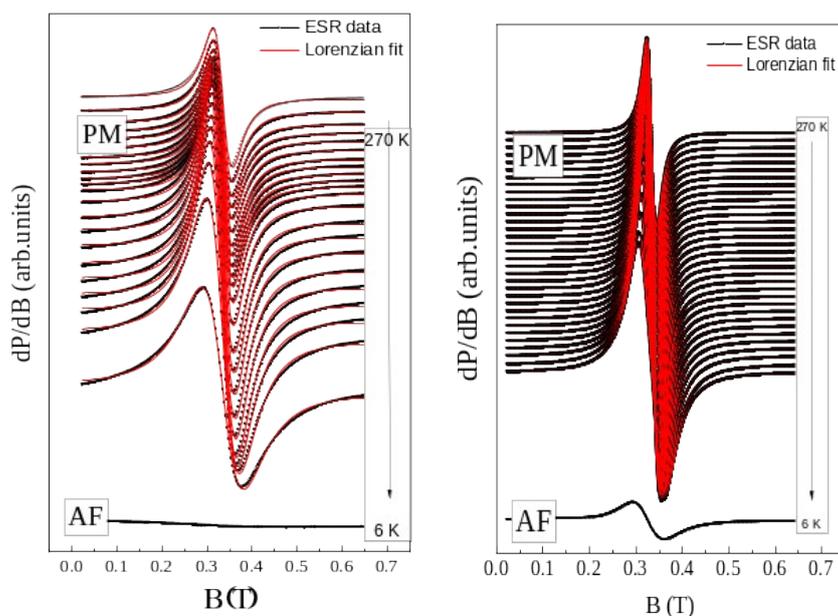


Рис. 3.7. ЭПР спектры P321 (слева) и P31m (справа) модификаций MnSnTeO_6 . Точками показаны экспериментальные данные, сплошными линиями обработка функцией Лоренца[59,60].

Параметры спектров ЭПР, полученные в ходе аппроксимации, представлены на рисунках 3.8 и 3.9. Заметно, что спектральные линии для обоих образцов начинают значительно уширяться при температуре ниже ~ 150 К. Эффективный g -фактор практически не изменяется с температурой, показывая лишь незначительное смещение резонансного поля при низких температурах для обеих модификаций.

Интегральная интенсивность спектра ЭПР χ_{esr} , пропорциональная общему числу магнитных спинов, была оценена путем двойного интегрирования первой производной линии ЭПР для каждой температуры. Интегральная интенсивность согласуется со статической магнитной восприимчивости. Аппроксимация $\chi_{\text{esr}}(T)$ была выполнена с учетом закона Кюри-Вейсса.

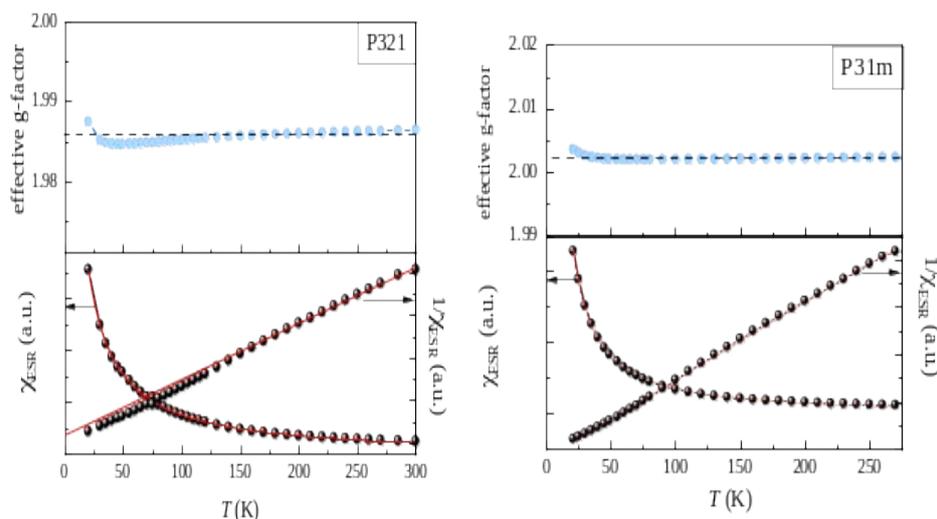


Рис.3.8. Температурные зависимости параметров ЭПР спектров MnSnTeO_6 : эффективного g -фактора (верхняя панель) и интегральной интенсивности линии поглощения (нижняя панель) для фазы P321 слева и P31m справа соответственно. [59,60]

Значения $\theta_{\text{esr}} \sim -50$ К для P321 и $\theta_{\text{esr}} \sim -20$ К, согласуются с отрицательными значениями температуры Вейсса, рассчитанными из $\chi(T)$, подтверждая преобладание антиферромагнитных корреляций в системе.

Обработка ширины линии сигнала ЭПР MnSnTeO_6 выполнялась с помощью двух моделей. В рамках модели критического уширения линии Кавасаки-Мори-Хубера (КМН) [61-63], в антиферромагнетиках при приближении к критической температуре использовалось выражение:

$$\Delta B(T) = \Delta B^* + A \cdot \left[\frac{T_N^{\text{ESR}}}{T - T_N^{\text{ESR}}} \right]^\beta \quad (3.1)$$

где первый компонент ΔB^* описывает высокотемпературный предел ширины обменно-суженной линии, который является температурно-независимым, второе слагаемое отвечает за критическое поведение при приближении к температуре упорядочения T_N^{ESR}, β - критическая экспонента.

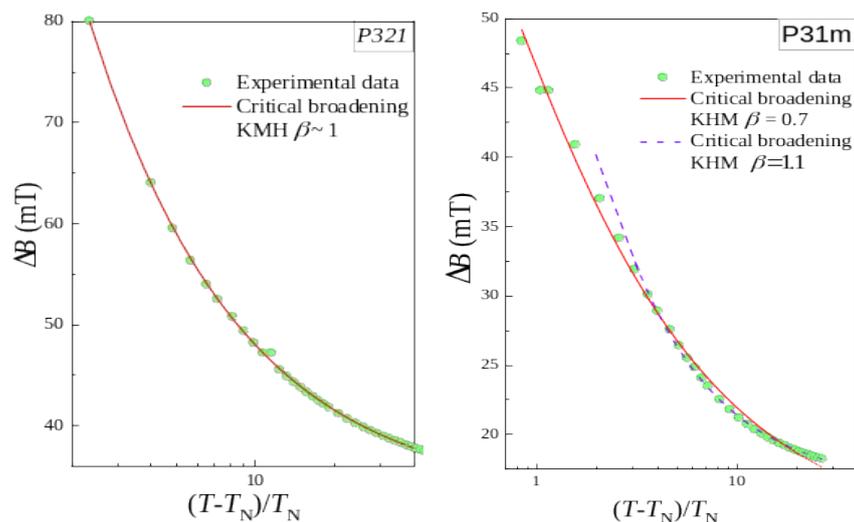


Рис. 3.9. Температурные зависимости ширины линии поглощения ЭПР для обеих фаз MnSnTeO_6 (слева P321, справа $\text{P}\bar{3}1\text{m}$): символы – экспериментальные данные, сплошная и пунктирная линии – аппроксимации в рамках теорий критического уширения и БКТ, как указано в тексте. [59,60]

В модели Березинского-Костерлица-Таулесса (БКТ) [64-67] допускается формирование топологических дефектов – Z_2 вихрей на треугольной магнитной решетке и экспоненциальный характер поведения спин-корреляционной длины при приближении к критической температуре формирования пар вихрь-антивихрь T_{KM} . Ширина линии ЭПР ΔB может описываться формулой:

$$\Delta B = \Delta B_{\infty} \exp\left(\frac{3b}{\tau^{\nu}}\right) \quad (3.2)$$

где $\tau = \frac{T}{T_{\text{KM}}} - 1$. Параметры $b = \pi/2$, $\nu = 0.37$ теоретически предсказаны в рамках БКТ для треугольных антиферромагнетиков.

Установлено, что экспериментальные результаты наиболее точно соответствуют первой модели (см. рис. 3.9) в широком диапазоне температур, $\Delta T \gg T_N$. Полученные нами экспериментальные значения $\beta \sim 1$ для треугольного магнетика P321 и $\beta \sim 1.1$ для структуры типа розаита $\text{P}\bar{3}1\text{m}$ свидетельствует о низкоразмерном (2D) характере спиновой динамики в образцах.

3.5. Магнитные фазовые диаграммы

На основе данных термодинамических исследований была составлена магнитная фазовая диаграмма для киральной структуры P321 MnSnTeO_6 (см. рис. 3.10). При температуре около 10 К в отсутствие магнитного поля наблюдается переход из парамагнитной фазы в антиферромагнитную. С увеличением магнитного поля, фазовая граница, отражающая этот переход, незначительно сдвигается в направлении более низких температур. Также было обнаружено, что при внешнем магнитном поле около 0.9 Тл и температуре 2 К происходит спин-флоп переход в другую антиферромагнитную фазу. Магнитное поле насыщения достигается при 26 Тл и температуре 2.5 К. Основное квантовое состояние является антиферромагнитным, и, согласно теоретическим расчетам и данным нейтронных исследований, система упорядочивается в несоизмеримую киральную магнитную структуру.

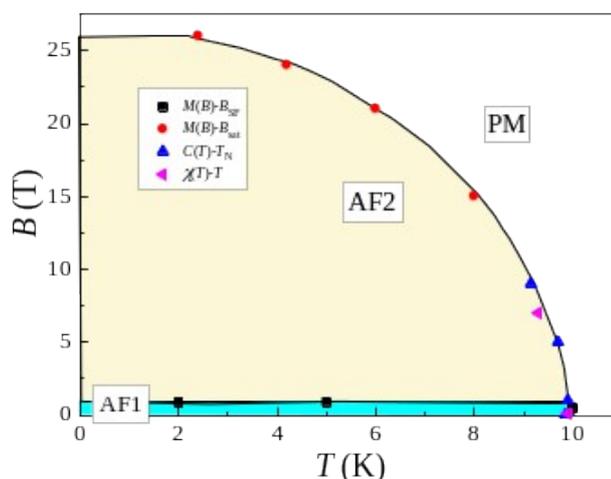


Рис. 3.10. Магнитные фазовые диаграммы для фазы MnSnTeO_6 P321. [59]

Магнитная структура киральной фазы MnSnTeO_6 (P321) определялась методом нейтронной дифракции. Модель магнитной структуры показана на рис. 3.11. Установлено, что магнетизм исследуемого соединения определяется треугольными решетками ионов Mn^{2+} ($S = 5/2$), расположенными перпендикулярно оси [001] со спиральным упорядочением спинов в соответствии с полученным волновым вектором $\mathbf{k} = (0; 0; 0.183)$. Магнитная структура в

упорядоченном состоянии несоизмерима. Значение магнитного момента оказалось равным $5.1(3) \mu_B/\text{Mn}$. Эта величина практически совпадает с теоретически ожидаемым магнитным моментом насыщения для высокоспинового состояния Mn^{2+} ($S = 5/2$) с использованием значения g -фактора, равного 1.99, полученного из наших экспериментальных данных ЭПР.

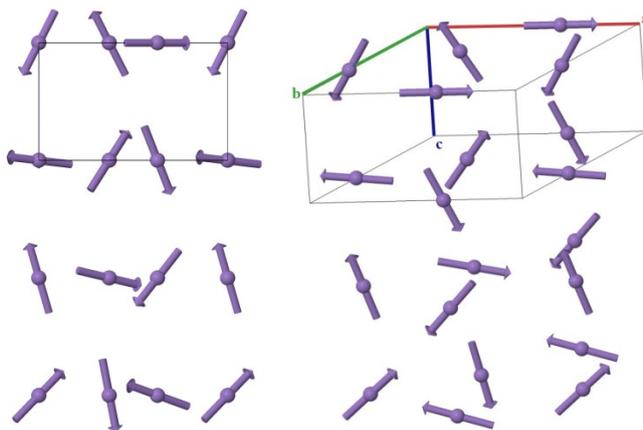


Рис. 3.11. Модель магнитной структуры. Двумерное распределение спинов Mn в плоскости ac показано слева, и трехмерное пространственное распределение спинов показано справа.[59]

Теоретическая оценка интегралов обменных магнитных взаимодействий позволила установить семь основных антиферромагнитных взаимодействий, формирующих магнитное основное состояние в MnSn_2O_6 , показанных на рисунке 3.12.

Результаты расчетов представлены в таблице 3.1, и хорошо согласуются с результатами для MnSb_2O_6 [12]. Лидирующими обменными взаимодействиями являются диагональные межслоевые обмены J_3 и $J_6 \sim 7$ К, которые заметно превосходят внутрислоевые обмены J_1 и $J_2 \sim 2$ К, прямой межслоевой обмен $J_4 = 1.4$ К и другие диагональные межслоевые обмены J_5 и $J_7 \sim 0.2$ К. Это легко объясняется кристаллической структурой MnSnTeO_6 . На рис. 3.15 видно различие в положениях кислорода на плоскостях треугольных ячеек, образованных ионами Mn. На путях обмена J_3 и J_6 есть два иона кислорода, а между ионами Mn, образующими пути J_5 и J_7 , ничего нет (рис. 3.13).

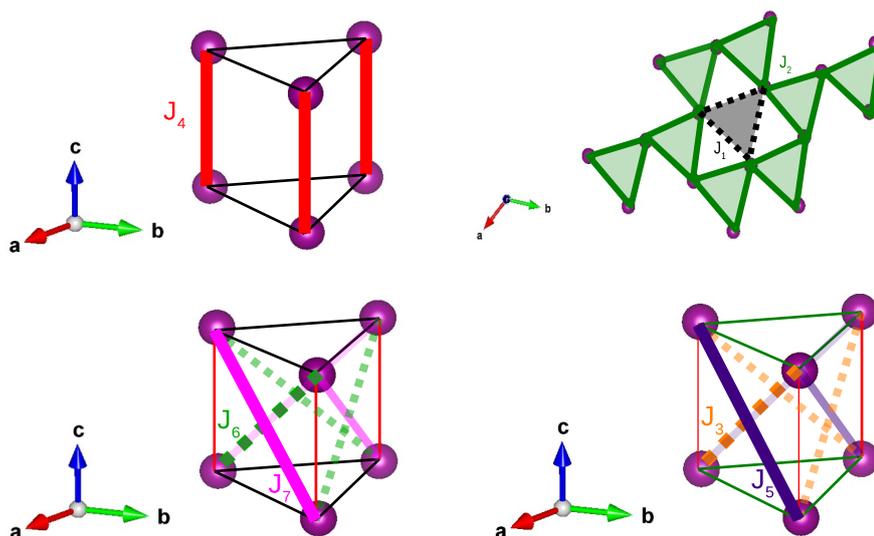


Рис. 3.12. Основные пути обменных взаимодействий и соответствующие параметры J_1 - J_7 в структуре MnSnTeO_6 . В нижней строке показаны два соседних слоя и два типа доменов марганца – левая (J_3 и J_6) и правая (J_5 и J_7) ориентация направления спинов в слое. [59]

Эти два иона кислорода действуют как эффективная среда и предоставляют свою 2p-орбиталь для обменного взаимодействия. Таким образом, механизм обмена для J_3 и J_6 можно классифицировать как механизм супер-суперобмена.

Таблица 3.1. Рассчитанные значения обменных интегралов J_1 - J_7

	J_1	J_2	J_3	J_4	J_5	J_6	J_7
К	1.4	1.7	7	1.4	0.2	7	0.2

Тем самым, проведенные исследования термодинамических свойств и спектров электронного парамагнитного резонанса киральной и разнородной модификации MnSnTeO_6 позволили установить их магнитные фазовые диаграммы. Оба соединения испытывают переход в антиферромагнитное упорядоченное состояние ниже 9.9 К и 8.9 К. Это состояние трансформируется в спин-флоп фазу полем 0.87 Т и 1.16 Т при $T = 2$ К.

Расчет интегралов магнитных взаимодействий в киральной фазе показал, что главные антиферромагнитные взаимодействия присутствуют между слоями и составляют порядка 7 К, тогда как в слое обмены не превышают 1.5 К. По данным нейтронной дифракции основное состояние киральной фазы представляет собой 120 градусную магнитную структуру перпендикулярно плоскости ас.

Результаты этой главы опубликованы в статьях:

1. Nalbandyan V., Evstigneeva M., Vasilchikova T., Bukhteev K., Vasiliev A., Zvereva E. *Trigonal layered rosiaite-related antiferromagnet MnSnTeO6: ion-exchange preparation, structure and magnetic properties //Dalton transactions.* – 2018. – Т. 47. – №. 41. – С. 14760-14766. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.9b00212.

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

2. Zvereva E., Bukhteev K., Evstigneeva M., Komleva E., Raganyan G., Zakharov K., Ovchenkov Y., Kurbaev A., Kuchugura M., Senyshyn A., Streltsov S., Vasiliev A., Nalbandyan V. *MnSnTeO6: A Chiral Antiferromagnet Prepared by a Two-Step Topotactic Transformation //Inorganic chemistry.* – 2020. – Т. 59. – №. 2. – С. 1532-1546. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.9b03423

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

4.1. Кристаллическая структура

Кристаллическая структура Li_2MnSiO_4 . Кристаллическая структура силиката Li_2MnSiO_4 моноклинная, пространственная группа P21/n. Структура слоистая, квазидвумерная, все катионы находятся в тетраэдрическом кислородном окружении (рис. 4.1).

Ионы марганца находятся в изолированных тетраэдрах, у которых нет общих вершин и ребер, поэтому доминирует обменное взаимодействие и слабый суперсуперобмен с участием катионов лития и кремния $Mn - O - X - O - Mn$ ($X = Li, Si$). При этом магнитная подсистема базируется на треугольной геометрии, и в присутствии антиферромагнитного типа взаимодействия между ионами марганца $Mn - O - X - O - Mn$ следует ожидать фрустрации магнитной подсистемы.

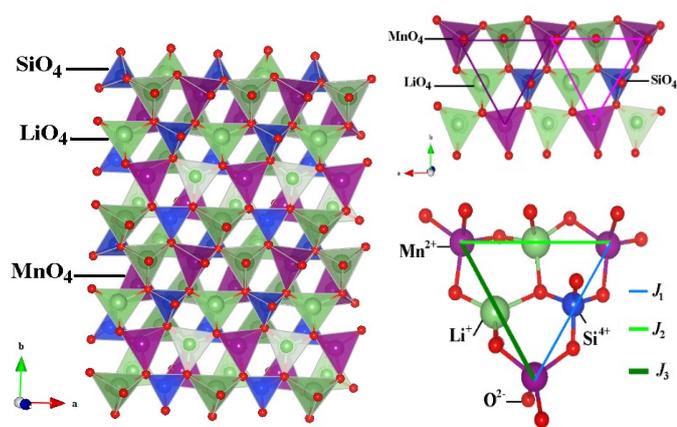


Рис. 4.1. Кристаллическая структура P21/n силиката Li_2MnSiO_4 (полиэдрический вид в плоскости ab): тетраэдры вокруг ионов кремния показаны синим, марганца – фиолетовым, лития – зеленым, а ионы кислорода – малые красные сферы. На верхней панели справа в магнитной подсистеме ионы марганца в тетраэдрическом кислородном окружении формируют треугольную подсистему; на нижней правой панели три различных обменных интеграла в треугольной магнитной подсистеме: J_1 , J_2 и J_3 , отвечающих различным суперсуперобменам с участием катионов лития и кремния $Mn - O - X - O - Mn$ ($X = Li, Si$), соответственно.

Кристаллическая структура A_2MnSiO_4 ($A = Na, Ag$). Кристаллическая структура силикатов A_2MnSiO_4 ($A = Na, Ag$) трехмерная моноклинная, пространственная группа Pn . Все катионы (Mn, Si, Na, Ag) находятся в тетраэдрическом кислородном окружении (рис 4.2).

Кристаллографические исследования показали, что в ортосиликатах натрия и серебра катионные тетраэдры не имеют общих ребер, и каркас образуется за счет связи этих тетраэдров через общие вершины. Аналогично литиевому ортосиликату, ионы марганца находятся в изолированных тетраэдрах, что приводит к доминирующему магнитному обменному взаимодействию, а также появляется слабый супер-суперобмен с участием катионов натрия (серебра) и кремния $Mn - O - X - O - Mn$ ($X = Na, Ag, Si$).

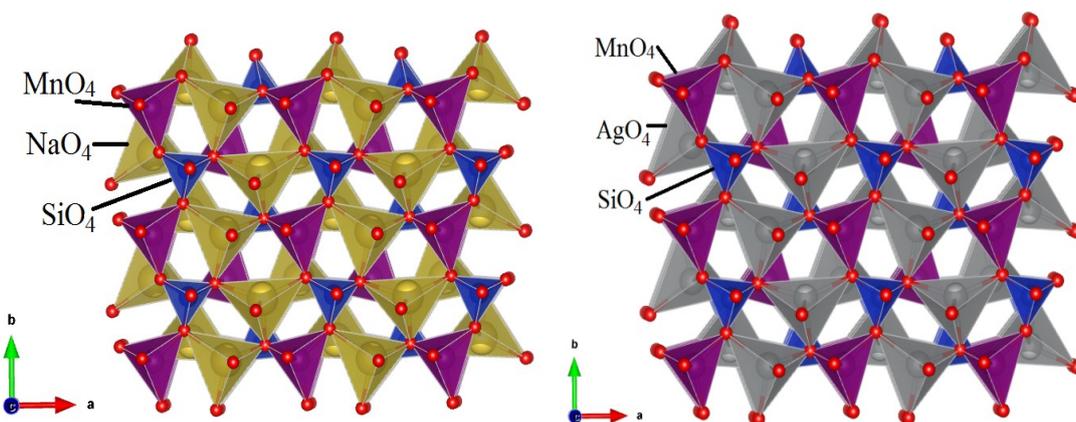


Рис. 4.2. Кристаллическая структура силиката A_2MnSiO_4 ($A = Na, Ag$) (полиэдрический вид в плоскости ab): тетраэдры вокруг ионов кремния показаны синим, марганца – фиолетовым, натрия – желтым, серебра – серым, а ионы кислорода – малые красные сферы.

Кристаллическая структура A_2MnGeO_4 ($A = Na, Li$). На рисунке 4.3 показано сравнение кристаллических структур Li_2MnSiO_4 (пространственная группа $P12_1/n1$) (a, d, g), Li_2MnGeO_4 (пространственная группа $Pmn2_1$) (b, e, h) и Na_2MnGeO_4 (пространственная группа $P1n1$) (c, f, i). Хотя три типа структуры на рис. 4.3, существенно различны, они имеют несколько общих черт:

- 1) Все катионы находятся в тетраэдрическом кислородном окружении (Рис. 4.3 а-с);

2) Соединения $\text{Li}_2\text{MnGeO}_4$ и $\text{Na}_2\text{MnGeO}_4$ имеют моноклинную трехмерную структуру, однако их магнитная топология имеет слоистую структуру (Рис. 4.3 d-f);

3) Все они основаны на двухслойной гексагональной плотной упаковке анионов кислорода;

Так как структура $P1n1$ имеет топологию кристаллобалита, где расположение ионов Mn и X имеет слегка искаженную топологию сфалерита (Рис. 4.4 f), ожидается, что подрешетка Mn псевдокубическая, где Mn имеет 12 соседних ионов Mn в виде искаженного кубооктаэдра.

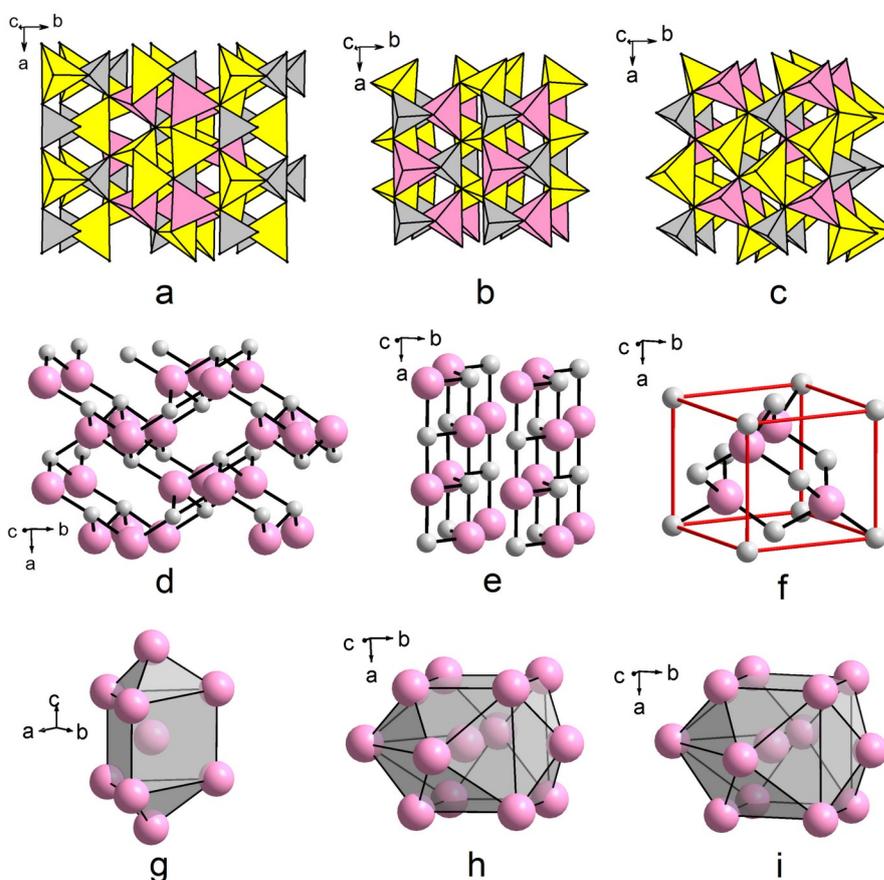


Рис. 4.3 Кристаллическая структура $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ ($P12_1/n1$) (a, d, g), $\text{Li}_2\text{MnGeO}_4$ (b, e, h) и $\text{Na}_2\text{MnGeO}_4$ (c, f, i). Тетраэдры AO_4 , MnO_4 и XO_4 показаны на панелях a, b, c желтым, розовым и серым цветами соответственно; Магнитная топология показана на панелях d, e, f, где атомы Mn и X - розовые и серые сферы соответственно. Связи Mn-O-X показаны как черные сплошные линии,

сфалериатовая псевдоячейка выделена красным; на панелях g, h, i показана упаковка ионов Mn с его ближайшими соседними ионами Mn. [70]

Структуры $Pmn2_1$ и $P1n1$ могут быть описаны как сверхрешетка ZnO (или типа Вюрцит), где четыре катиона (A_2MX) упорядочены в двух различных модификациях, при этом все тетраэдры Mn находятся в одинаковой ориентации и связаны только по вершинам; В структуре Li_2MnSiO_4 пространственной группы $P12_1/n1$, половина тетраэдров имеют противоположную ориентацию, структура centro-симметричная.

Аналогично образцам, описанным выше, ионы марганца находятся в изолированных тетраэдрах, поэтому доминирует магнитное обменное взаимодействие и наблюдается слабый супер-суперобмен с участием катионов лития, натрия и германия $Mn - O - X - O - Mn$ ($X = Na, Li, Ge$). Несмотря на то, что ортогерманаты с натрием и литием имеют иную кристаллическую решетку, магнитная подсистема также основывается на треугольной геометрии. При этом присутствует антиферромагнитная природа взаимодействия между ионами марганца $Mn - O - X - O - Mn$, что может привести к фрустрациям магнитной подсистемы.

4.2. Температурные зависимости магнитной восприимчивости.

Изучение магнитной восприимчивости $\chi = M/B$ при слабых магнитных полях выявило, наличие резкого пика при температурах ~ 12 К, ~ 4.5 К, ~ 9.6 К и ~ 3.07 К у образцов Li_2MnSiO_4 , Na_2MnSiO_4 , Li_2MnGeO_4 и Na_2MnGeO_4 соответственно при понижении температуры. В то время как для образца с Ag наблюдается характерный для парамагнетиков кюри-вейссовский рост с уменьшением температуры (см. рис. 4.4). Эти особенности указывают на формирование дальнего антиферромагнитного порядка в ортосиликатах и ортогерманатах с Na и Li при низких температурах, тогда как в образце с Ag дальний магнитный порядок не устанавливается вплоть до 1.8 К. Кроме того, в образце Li_2MnSiO_4 в

области низких температур наблюдается небольшой рост магнитной восприимчивости, который вероятно, связан с наличием небольшого количества парамагнитной примеси в этом образце.

Для более точного определения температуры Нееля использовалась температурная зависимость первой производной магнитной восприимчивости $\partial\chi/\partial T(T)$, поскольку, как было доказано Фишером, температурная зависимость теплоемкости $C(T)$ антиферромагнетика с учетом короткодействующих взаимодействий соответствует температурной зависимости производной магнитной восприимчивости по температуре, выраженной как $C(T)=A\partial\chi/\partial T(T)$, где константа A слабо зависит от температуры. Поэтому для правильного определения температуры Нееля, т.е. положения фазового перехода 2-го рода, использовано значение максимума на $\partial\chi/\partial T(T)$ и T_N была оценена как $10.3\pm 0.5\text{K}$ ($\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$), $4.1\pm 0.5\text{K}$ ($\text{Na}_2\text{MnSiO}_4$), $7.7\pm 0.5\text{K}$ ($\text{Li}_2\text{MnGeO}_4$), и $4.0\pm 0.5\text{K}$ ($\text{Na}_2\text{MnGeO}_4$), соответственно. Такое заметное расхождение с температурой максимума на $\chi(T)$ часто наблюдается в низкоразмерных и фрустрированных магнитных системах, где роль корреляций ближнего порядка достаточно велика.

Температурная зависимость обратной магнитной восприимчивости хорошо линеаризуется при температурах более 70 К для всех образцов, указывая на соблюдение закона Кюри-Вейсса в парамагнитной зоне. Поскольку линейная область в зависимости $1/\chi(T)$ значительно выше по сравнению с температурой магнитного упорядочения (только при $T>70\text{K}$), в анализ температурной зависимости магнитной восприимчивости был включен температурно независимый вклад χ_0 . Оценка χ_0 получена через прямое суммирование констант Паскаля для диамагнитных вкладов ионов в системах A_2MnXO_4 ($\text{A} = \text{Na}, \text{Li}, \text{Ag}$, $\text{X}=\text{Si}, \text{Ge}$). Результаты представлены в таблице 4.1 и использовались при аппроксимации экспериментальных данных согласно закону Кюри-Вейсса в диапазоне температур от 200 до 300 К. Отрицательная и сравнительно высокая абсолютная температура Вейсса (см. таблицу 4.1) подтверждает преобладание антиферромагнитного взаимодействия во всех образцах. Параметр фрустрации $f = \theta/T_N$ значительно превышает классический для антиферромагнетиков диапазон $f =$

2 – 3, что, вероятно, вызвано конкуренцией антиферромагнитных обменных взаимодействий между ближайшими атомами в треугольных конфигурациях, обусловленных структурными особенностями.

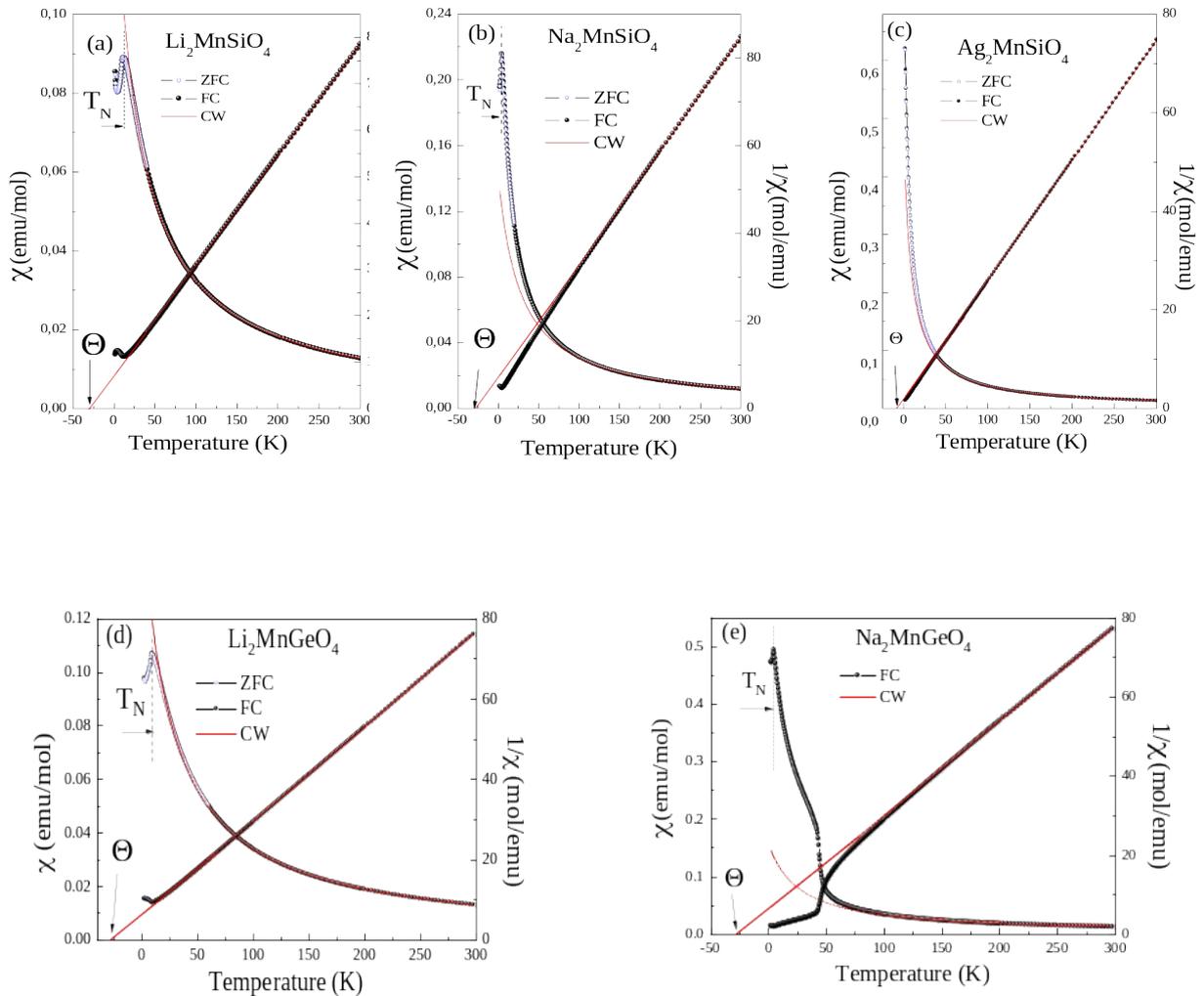


Рис. 4.4. Температурные зависимости магнитной восприимчивости A_2MnXO_4 (где $A = Li, Na, Ag, X = Si, Ge$) при магнитном поле $B=0.1$ Тл были исследованы в режимах охлаждения в поле (FC, заполненные символы) и охлаждения без поля (ZFC, открытые синие символы), также была изучена функция обратной магнитной восприимчивости $1/\chi$. Сплошные красные линии представляют аппроксимацию, выполненную в соответствии с законом Кюри-Вейсса. [70]

Эффективный магнитный момент был рассчитан из константы Кюри, используя следующее уравнение:

$$\mu_{\text{eff}}^2 = 3k_B C / \mu_B^2 N_A \quad (4.1)$$

где k_B – постоянная Больцмана, μ_B – магнетон Бора, N_A – число Авогадро. Исходя из предположения, что магнетизм в соединениях вызван ионами марганца Mn^{2+} в состоянии с высоким спином ($S=5/2$), теоретический эффективный магнитный момент был оценен как:

$$\mu_{\text{theor}}^2 = g^2 \mu_B^2 nS(S+1) \quad (4.2)$$

где g – это g -фактор, определенный нами экспериментально из данных электронного парамагнитного резонанса (см следующий параграф). В таблице 4.1 приведены параметры, полученные из аппроксимации экспериментальных данных по закону Кюри-Вейсса в сравнении с соответствующими теоретическими оценками.

Таблица 4.1. Основные параметры магнитной подсистемы семейства A_2MnXO_4 ($\text{A} = \text{Li, Na, Ag, X} = \text{Si, Ge}$).

	T_N [K]	χ_0 [emu/mol]	Θ [K]	C [mol/ emu K]	μ_{eff} [μ_B]	μ_{theor} [μ_B]	g	$f = \Theta/T_N$
$\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$	10.1	-6.5×10^{-5}	- 3 0 ± 1	4.17	5.7 8	5.92	1.9 9	3
$\text{Na}_2\text{MnSiO}_4$	4.2	-7.7×10^{-5}	- 2 7 ± 1	3.88	5.5 8	5.92	1.9 9	6.4
$\text{Ag}_2\text{MnSiO}_4$	<1.8(?)	-12×10^{-5}	- 9 ± 1	4.17	5.7 8	5.95	2.0 1	>5
$\text{Li}_2\text{MnGeO}_4$	8.1	-7.1×10^{-5}	- 2 7 ± 1	4.34	5.8 9	5.92	1.9 9	3.5

$\text{Na}_2\text{MnGeO}_4$	4.0	-8.3×10^{-5}	-	4.22	5.8	5.92	1.9	6.8
			2		1		9	
			7 ± 1					

4.3. Температурные зависимости магнитной восприимчивости при вариации магнитного поля.

Для построения магнитных фазовых диаграмм были измерены температурные зависимости магнитной восприимчивости при вариации магнитного поля. Полученные данные для образца $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ показаны на рис. 4.6. Видно, что положение максимума на $dM/dT(T)$ движется немонотонно: сначала оно сдвигается в сторону меньших температур, затем тренд меняется и, наконец, в самых сильных полях температура Нееля вновь слегка уменьшается. Такое поведение, возможно, говорит о наличии конкурирующих обменных взаимодействий в системе и возрастание температуры Нееля в некоторой области магнитных полей свидетельствует о снятии фрустрации магнитным полем.

Аналогичное поведение с небольшим первоначальным возрастанием температуры Нееля, связанным вероятно со снятием фрустрации в магнитном поле демонстрирует и образец $\text{Li}_2\text{MnGeO}_4$. Температурные зависимости магнитной восприимчивости при вариации магнитного поля для образца $\text{Li}_2\text{MnGeO}_4$ показаны на рис. 4.7.

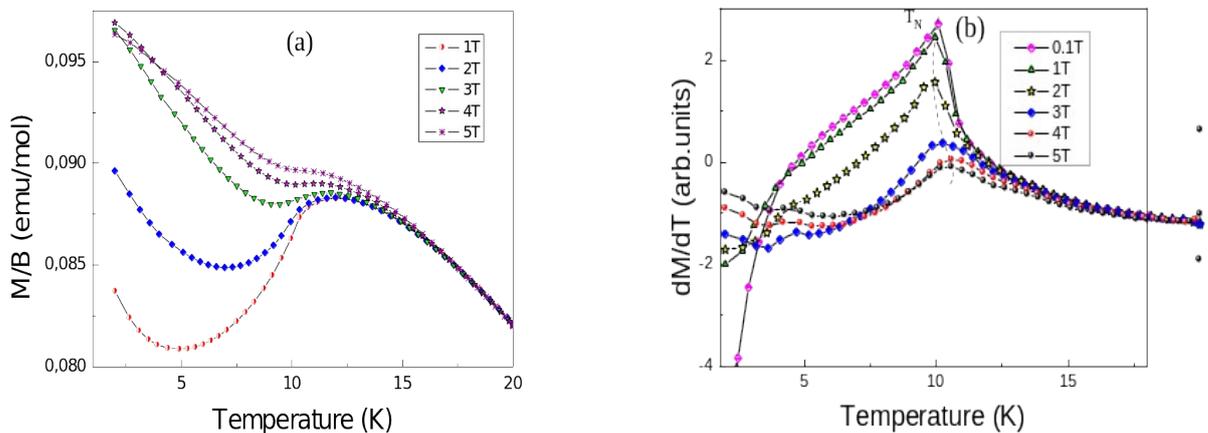


Рис. 4.6. (a) Температурные зависимости магнитной восприимчивости при вариации магнитного поля. (b) Зависимости производной намагниченности по температуре полю при вариации величины приложенного магнитного поля для $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$. [70]

Из температурных зависимостей первых производных (рис. 4.7 b) видно, что с ростом магнитного поля положение температуры Нееля сначала слегка растет, а только начиная с полей порядка ~ 4 Тл слегка сдвигается в сторону низких температур.

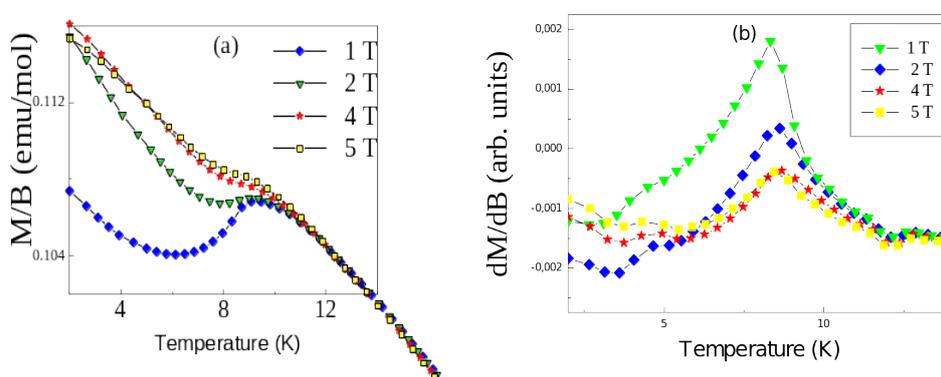


Рис. 4.7. (a) Температурные зависимости магнитной восприимчивости при вариации магнитного поля. (b) Зависимости производной намагниченности по температуре полю при вариации величины приложенного магнитного поля для $\text{Li}_2\text{MnGeO}_4$. [70]

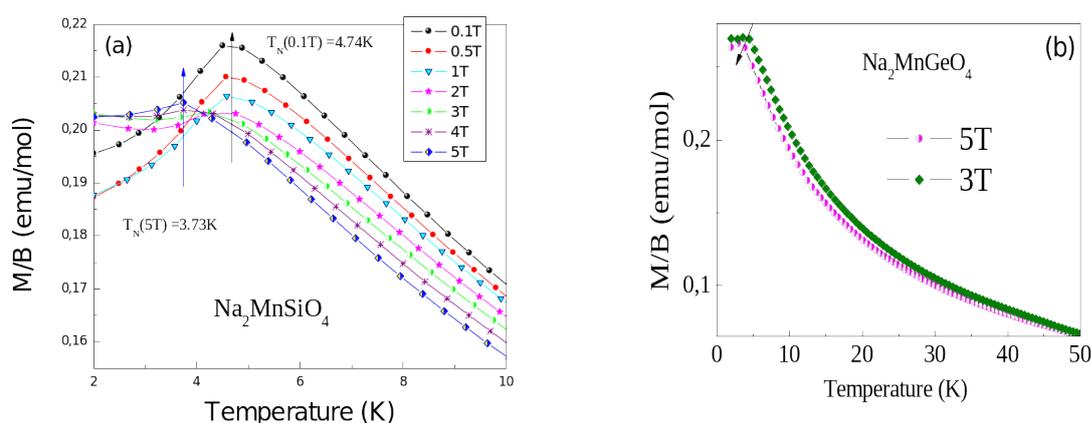


Рис. 4.8. Температурные зависимости магнитной восприимчивости при вариации магнитного поля для $\text{Na}_2\text{MnSiO}_4$ и $\text{Na}_2\text{MnGeO}_4$ [70]

Для образцов $\text{Na}_2\text{MnSiO}_4$ и $\text{Na}_2\text{MnGeO}_4$ мы наблюдаем типичный для систем с антиферромагнитным взаимодействием характер влияния внешнего магнитного поля на поведение магнитной восприимчивости: из рис. 4.8 видно, что при повышении напряженности поля положение температуры Нееля монотонно сдвигается в сторону низких температур.

Зависимость магнитной восприимчивости от температуры (рис. 4.9) для $\text{Ag}_2\text{MnSiO}_4$ слабо меняется при приложении поля и демонстрирует поведение, характерное для парамагнитной системы.

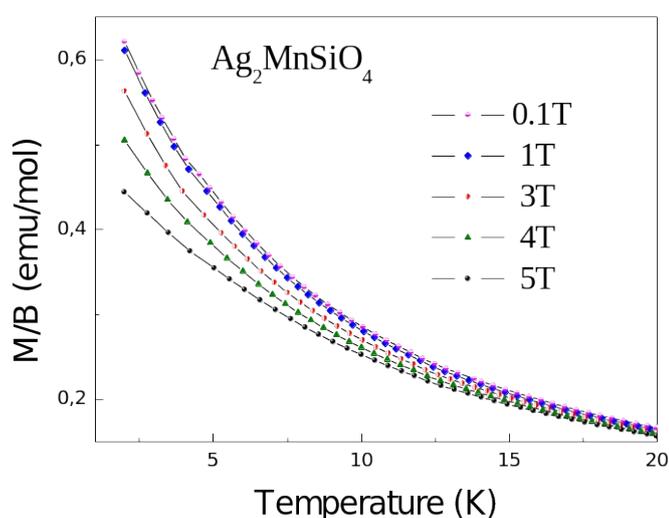


Рис. 4.9. Температурные зависимости магнитной восприимчивости при вариации магнитного поля для $\text{Ag}_2\text{MnSiO}_4$. [70]

4.4 Полевые зависимости намагниченности при вариации температуры.

Изотермы намагниченности $M(B)$ в магнитных полях до 5 Тл для антиферромагнетиков $\text{Li}_2\text{MnGeO}_4$, $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$, $\text{Na}_2\text{MnSiO}_4$ и $\text{Na}_2\text{MnGeO}_4$ при различных температурах представлены на рис. 3.10. В исследованном диапазоне магнитных полей максимум магнитного момента находится существенно ниже теоретически ожидаемого магнитного момента насыщения для ионов Mn^{2+} с высоким спином ($S = 5/2$): $M_s = gS\mu_B \approx 5 \mu_B/\text{f.u.}$ В то же время, кривые намагничивания демонстрируют явное изменение кривизны с ростом поля,

свидетельствующее о наличии индуцированного магнитным полем спин-переориентационного перехода (скорее всего типа спин-флопа) для всех указанных соединений. Критические поля определялись по максимуму на первой производной $dM/dB(B)$, как показано стрелками на рис. 4.10 и использовались при построении магнитных фазовых диаграмм (см. ниже). При $T = 2$ К критическое значение поля спин-флопа составило $B_{SF} \sim 1.6$ Т для Li_2MnGeO_4 , ~ 2.2 Т для Li_2MnSiO_4 и ~ 1.8 Т для Na_2MnSiO_4 , и ~ 1.6 Т для Na_2MnGeO_4 , соответственно.

При повышении температуры аномалия B_{SF} слегка смещается в более высокие поля, слабеет по амплитуде и со временем исчезает выше температуры Нееля T_N для всех соединений.

В отличие от антиферромагнитных образцов, намагниченность для образца Ag_2MnSiO_4 показывает совсем другое поведение. Образец демонстрирует характерную S-образную форму, которая часто наблюдается для парамагнитных систем. Изгиб, однако, явно меньше, чем можно ожидать для парамагнитной системы со спинами $S = 5/2$, хотя магнитный момент и имеет тенденцию к насыщению уже при малых магнитных полях, достигая максимального значения $4.5 \mu_B$ при 5 Тл, что близко к теоретически ожидаемому полному значению насыщения намагниченности $\sim 5 \mu_B$. Поведение намагниченности хорошо описывается модифицированной функцией Бриллюэна, которая учитывает поправку на антиферромагнитные корреляции ближнего порядка Θ^* :

$$M = N_A g \mu_B B S B_S \left(\frac{g \mu_B B S}{k_B (T + \Theta^*)} \right) + \chi_0 \quad (4.3)$$

Аппроксимация по формуле (4.3) дает наилучшее согласие с экспериментальными данными, используя $g = 2.01$, $S = 5/2$, χ_0 из табл. 4.1 для Ag_2MnSiO_4 . Данные подтверждают отсутствие дальнего магнитного порядка, но предполагают заметные антиферромагнитные корреляции при $T = 2$ К. Это хорошо согласуется с отрицательным значением температуры Вейсса $\Theta = -9$ К. В отличие от кривых намагничивания, полученных для упорядоченных образцов, данные для образца с серебром не показывают каких-либо признаков, индуцированных магнитным полем, спин-переориентационных переходов.

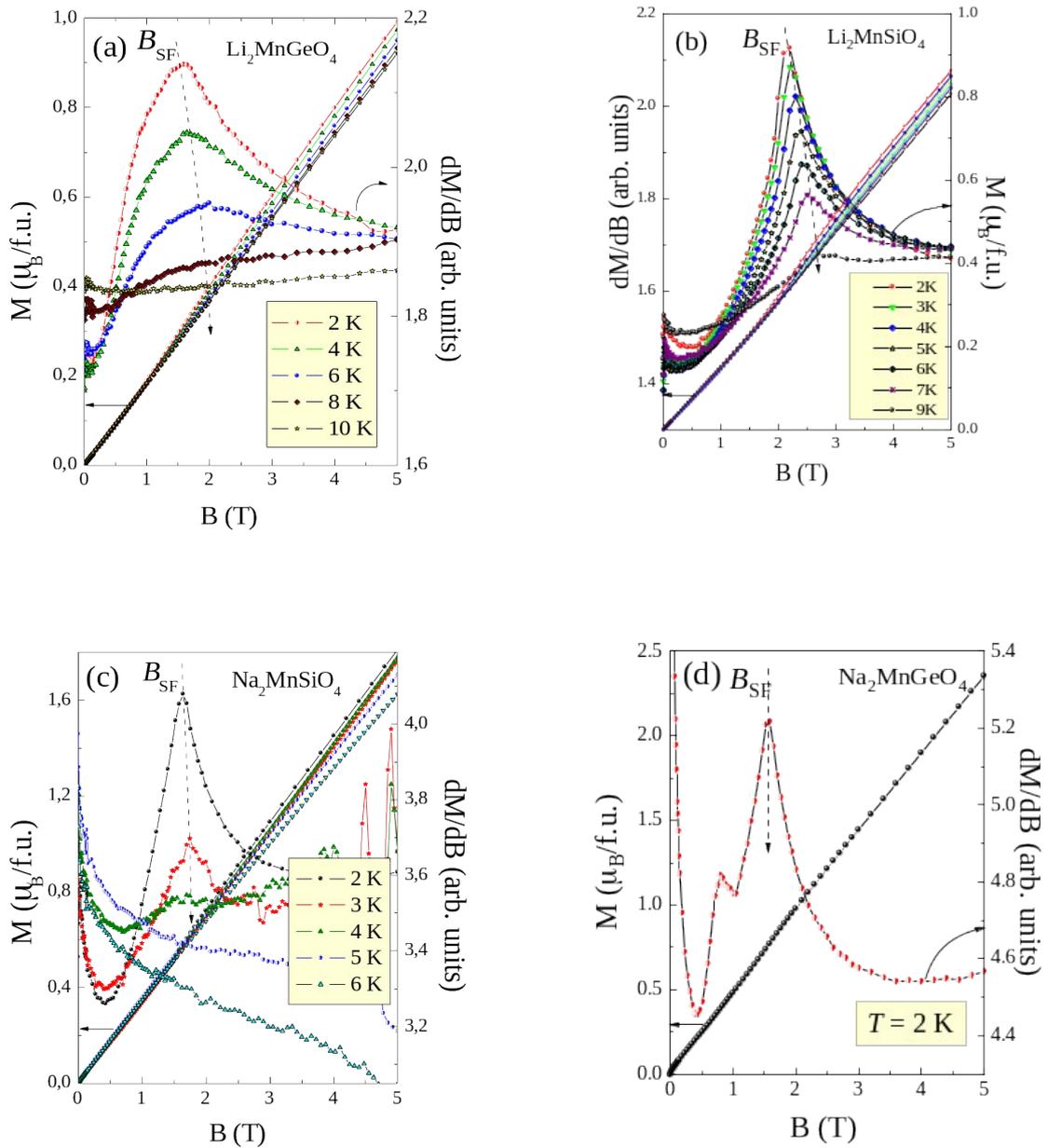


Рис. 4.10. Полевые зависимости намагниченности и ее первой производной по полю при вариации температуры для $\text{Li}_2\text{MnGeO}_4$ (a), $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ (b) и $\text{Na}_2\text{MnSiO}_4$ (c) и $\text{Na}_2\text{MnGeO}_4$ (d). [70]

На рисунке 4.12 приведена зависимость намагниченности в импульсных магнитных полях для образца $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$. На графике производной намагниченности по полю мы видим две аномалии, первая из них наблюдается в поле примерно 2.2 Тл, что хорошо соответствует данным по измерению намагниченности в статических магнитных полях (рис. 4.10 (а)) и отвечает полю спин-флопа. Вторая аномалия достигается при поле в 25.7 Тл, где магнитный момент достигает насыщения, т.е. наблюдается поле спин-флипа. Полученное значение момента насыщения составляет $4.7 \mu_B/f.u.$, что несколько ниже теоретического значения $M_{\text{sat}} = ngS \mu_B = 5 \mu_B$. Это может быть связано с близостью температуры $T = 2 \text{ К}$, при которой проводилось измерение $M(B)$, к температуре магнитного упорядочения $T_N = 10 \text{ К}$. Оценка интеграла обменного взаимодействия может быть сделана по формуле:

$$g \mu_B H_E = 2 z J S \quad (4.4)$$

где g фактор Mn^{2+} равен $g = 2$, μ_B – магнетон Бора, поле обмена приблизительно равняется полю насыщения $H_E \approx H_{\text{sat}} = 25.7 \text{ Т}$, число соседей, связанных самым сильным обменом $z=2$, как будет показано в теоретических расчетах ниже. Интеграл антиферромагнитных обменных взаимодействий составил $J \approx 3.5 \text{ К}$

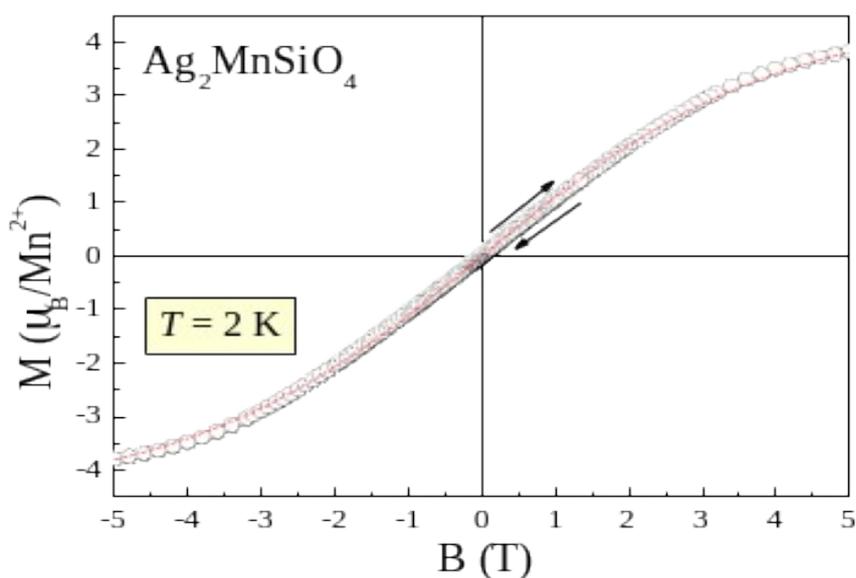


Рис. 4.11. Полевые зависимости намагниченности при температуре $T = 2$ К для $\text{Ag}_2\text{MnSiO}_4$: круглые символы - экспериментальные данные, сплошная красная линия - результат аппроксимации в соответствии с уравнением (4.3). [70]

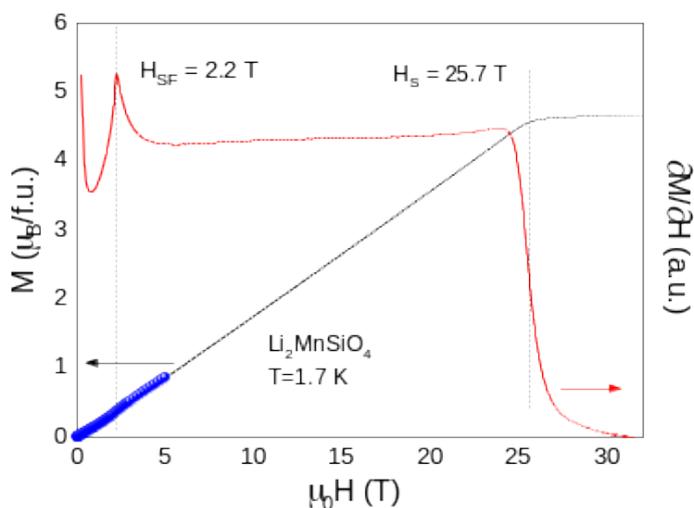


Рис. 4.12. Полевые зависимости намагниченности и ее первой производной по полю для $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$: черным показана прямая зависимость, красным – ее производная.

4.5. Температурные зависимости удельной теплоемкости.

Для дальнейшего изучения физических свойств новых соединений было проведено исследование теплоемкостей 5-ти образцов, указанных в таблице 3.2. Температурные зависимости теплоемкости $\text{Li}_2\text{MnGeO}_4$, $\text{Na}_2\text{MnSiO}_4$ и $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ демонстрируют аномалию λ -типа, связанную с формированием антиферромагнитно упорядоченного состояния при T_N (рис. 4.13-4.15), что согласуется с данными магнитной охарактеризации. Для оценки решеточного вклада была измерена теплоемкость немагнитных аналогов $\text{Li}_2\text{CdGeO}_4$ и $\text{Na}_2\text{ZnSiO}_4$, которые показаны открытыми символами на рисунках 4.13 и 4.15 соответственно. Для $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ решеточный вклад в теплоемкость обрабатывался суммой функций Дебая и Эйнштейна с соответствующими коэффициентами $\theta_D = 895$ К, ($\alpha_D = 6.0$), $\theta_E = 215$ К ($\alpha_E = 1.9$), показанный сплошной линией на рис.4.13 Сумма α_D и α_E составляет 7.9, что близко к $\nu = 8$ атомам на формульную

единицу. Температуры Нееля, полученные по положению аномалий λ -типа представлены в таблице 4.2.

Ожидаемый скачок теплоемкости при магнитном фазовом переходе оценивался по формуле теории среднего поля (2.11) и составляет для системы с ионами Mn^{2+} ($S=5/2$) $\Delta C_m = 19.66$ J/mol K. Экспериментально найденные значения при температуре Нееля $\Delta C_m(T_N)$ для трех магнитных соединений указаны в таблице 4.2. Видно, что экспериментальные значения в примерно в 1.5-2 раза меньше теоретически ожидаемого значения, что часто наблюдается в низкоразмерных и фрустрированных системах.

Для всех изученных соединений количество ионов в формульной единице одинаково $\nu = 8$, то есть при высоких температурах теплоемкость должна выходить на один и тот же термодинамический предел (предел Дюлонга-Пти): $3R\nu = 199.54$ J/mol K. Было обнаружено, что теплоемкость при 290 K этого предела не достигает ни в одном соединении, то есть температура Дебая θ_D лежит существенно выше комнатной температуры.

Таблица 4.2. Термодинамические параметры, полученные из анализа данных по удельной теплоемкости.

Образец	Molar mass, g/mol	θ_D , K	ΔS , J/mol K	$\Delta C(T_N)$, J/mol K	T_N , K
Li_2MnGeO_4	205.46	403.5	13.3	13.44	8.1
Li_2CdGeO_4	262.93	352.5			
Na_2MnSiO_4	193.00	394	10.6	10.88	4.2
Na_2ZnSiO_4	203.45	388			
Li_2MnSiO_4	160.90	895	14.5	12.9	10.1

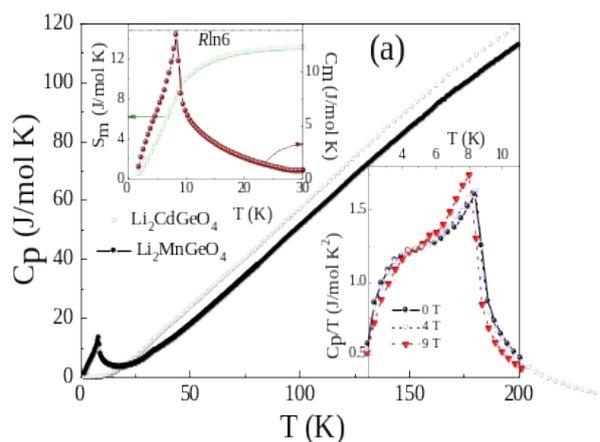


Рис. 4.13. Температурные зависимости удельной теплоемкости $\text{Li}_2\text{MnGeO}_4$ (заполненные символы) и $\text{Li}_2\text{CdGeO}_4$ (пустые символы). На верхней вставке: магнитный вклад в теплоемкость и магнитная энтропия $\text{Li}_2\text{MnGeO}_4$. На нижней вставке: теплоемкость $\text{Li}_2\text{MnGeO}_4$ при различных магнитных полях. [70]

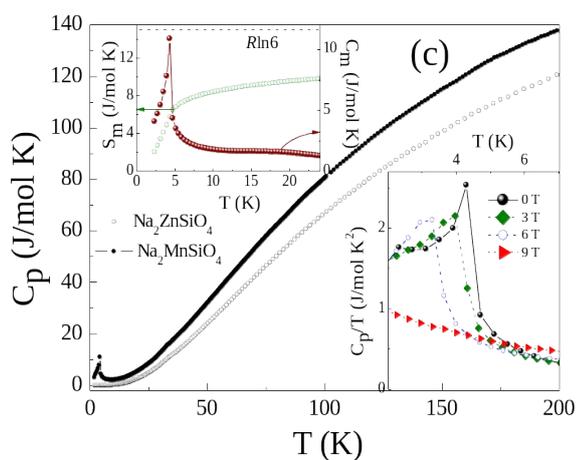


Рис. 4.14. Температурные зависимости удельной теплоемкости $\text{Na}_2\text{MnSiO}_4$ (заполненные символы) и $\text{Na}_2\text{ZnSiO}_4$ (пустые символы). На верхней вставке: магнитный вклад в теплоемкость и магнитная энтропия $\text{Na}_2\text{MnSiO}_4$. На нижней вставке: теплоемкость $\text{Na}_2\text{MnSiO}_4$ при различных магнитных полях. [71]

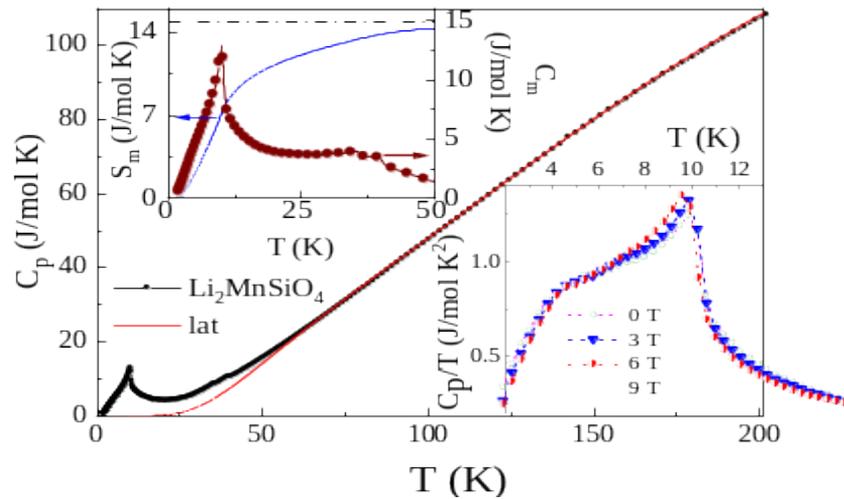


Рис. 4.15. Температурная зависимость удельной теплоемкости $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$. Сплошной линией показана обработка решеточного вклада суммой Дебаевской и Эйнштейновской функции. На нижней вставке: теплоемкость $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ в различных магнитных полях. На верхней вставке: температурные зависимости магнитной теплоемкости и энтропии. [70]

температуры. Для оценки θ_D теплоемкость диамагнитных аналогов $\text{Li}_2\text{CdGeO}_4$ и $\text{Na}_2\text{ZnSiO}_4$ в интервале 2-18 К была аппроксимирована законом $C(T) = \beta T^3$, где $\beta = 12\pi^4 R v / 5\theta_D^3$. Температуры Дебая для магнитных образцов оценивались с помощью процедуры нормализации, используя данные для диамагнитных аналогов по формуле (2.10). Полученные оценки для температур Дебая также представлены в таблице 4.2.

Для выделения магнитного вклада в теплоемкость был использован метод масштабирования теплоемкости по диамагнитному структурному аналогу. Теплоемкости $\text{Li}_2\text{MnGeO}_4$ и $\text{Li}_2\text{CdGeO}_4$ сравнивались в интервале 160-280 К, затем рассчитывался решеточный вклад $C_{\text{lat}}(T)$ для $\text{Li}_2\text{MnGeO}_4$ в интервале 2-70 К. Для расчета магнитной энтропии $S_m(T)$ в интервале 2-70 К выполнено интегрирование $C_m(T)/T$, где $C_m(T) = C(T) - C_{\text{lat}}(T)$ для $\text{Li}_2\text{MnGeO}_4$. Аналогичная процедура масштабирования выполнена для $\text{Na}_2\text{MnSiO}_4$ по его аналогу $\text{Na}_2\text{ZnSiO}_4$. Найденные зависимости $S_m(T)$ и $C_m(T)$ для $\text{Li}_2\text{MnGeO}_4$ и $\text{Na}_2\text{MnSiO}_4$ показаны на

вставках к Рис. 4.13, Рис. 4.14 соответственно. Энтропия при формировании дальнего магнитного порядка в $\text{Li}_2\text{MnGeO}_4$ и $\text{Na}_2\text{MnSiO}_4$ выделяется в широком интервале температур. Ожидаемое изменение энтропии при фазовом переходе для всех магнитных соединений составляет $\Delta S = R \ln(2S+1) = 14.9 \text{ J/mol K}$. Для $\text{Li}_2\text{MnGeO}_4$ и $\text{Na}_2\text{MnSiO}_4$ мы получили экспериментальные оценки ΔS , перечисленные в таблице 4.2. Видно, что экспериментальные значения заметно ниже теоретической оценки, причем ниже температуры упорядочения выделяется только 30-40% от ожидаемого в рамках теории среднего поля уровня энтропии.

Для магнитных образцов $\text{Li}_2\text{MnGeO}_4$, $\text{Na}_2\text{MnSiO}_4$ и $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ в области низких температур вблизи точки фазового перехода, было дополнительно выполнено исследование температурных зависимостей теплоемкости во внешних полях до 9 Тл с целью построения магнитных фазовых диаграмм. Наибольший эффект магнитное поле оказывает на соединение с самой низкой температурой Нееля $\text{Na}_2\text{MnSiO}_4$. Во внешнем магнитном поле аномалия теплоемкости при T_N существенно подавляется и смещается в область более низких температур. В поле $B = 9 \text{ Тл}$ аномалия теплоемкости в нем полностью подавлена. В соединениях $\text{Li}_2\text{MnGeO}_4$ и $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ влияние магнитного поля слабо изменяет положение аномалий λ -типа.

4.6. ЭПР спектроскопия.

Типичные спектры поглощения ЭПР, полученные при вариации температуры от гелиевой до комнатной для A_2MnXO_4 ($A=Li, Na, Ag$; $X=Si, Ge$) представлены на рис. 4.16. Для всех образцов в парамагнитной области в спектрах ЭПР наблюдается обменно-суженная линия поглощения Лорентцева типа, отвечающая сигналу от ионов Mn^{2+} . С уменьшением температуры интенсивность сигнала увеличивается. При понижении температуры форма линии ЭПР для ортосиликатов отклоняется от Лорентциана и для удовлетворительного описания экспериментальных спектров необходимо использование суммы двух лорентцианов.

Параметры ЭПР спектров представлены на рис. 4.17. Все параметры в соединениях с Li и Na демонстрируют аномалию в окрестности температуры Нееля. Эффективный g -фактор практически не меняется вплоть до 50 К, составляя в среднем $g \approx 2$ для всех образцов. При $T < 50$ К, значение g -фактора начинает отклоняться от высокотемпературного значения, так как роли корреляций ближнего порядка возрастает при приближении к температуре Нееля. В соединении с Ag параметры ведут себя схожим образом, однако, т.к. в образце дальний магнитный порядок не устанавливается в исследованной области температур, то никаких аномалий на температурной зависимости ширины линии и интегральной интенсивности не наблюдается.

Примеры разложения спектров показаны на вставках для всех образцов. Хорошо видно, что основной вклад в поглощение вносит резонансная мода – линия L_1 (показанная синим цветом), а линия L_2 намного менее интенсивна и, скорее всего, отвечает присутствию небольшого количества примесной фазы. Присутствие примеси для ортосиликата с Li было также видно и из статических магнитных свойств (см рис. 4.4 (а)) как уже упоминалось выше. Спектры ЭПР германатов Li_2MnGeO_4 и Na_2MnGeO_4 могут быть аппроксимированы одной линией.

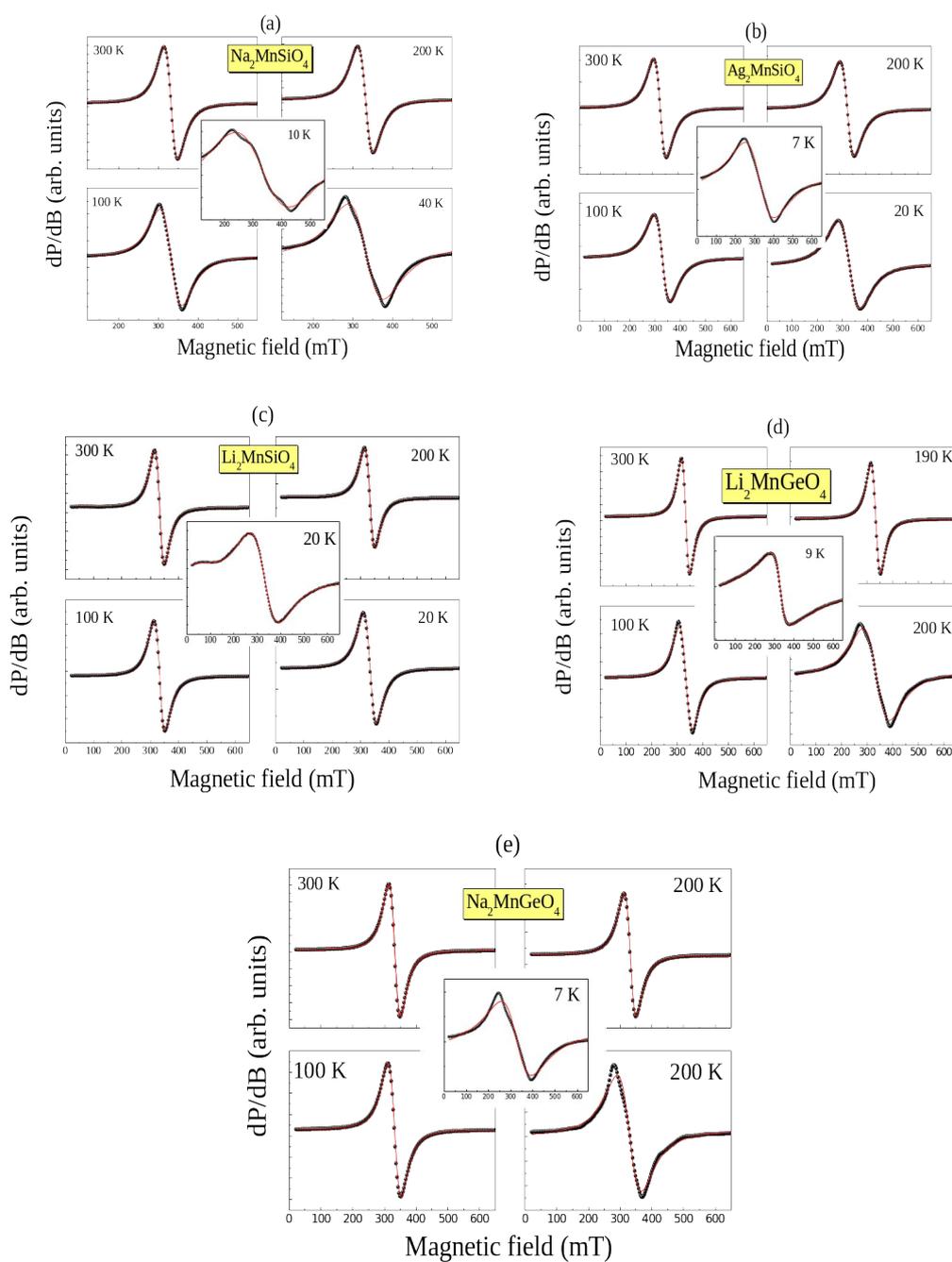


Рис. 4.16. Эволюция спектров ЭПР при различных температурах для $\text{Na}_2\text{MnSiO}_4$ (a) $\text{Ag}_2\text{MnSiO}_4$ (b) и $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ (c), а также $\text{Li}_2\text{MnGeO}_4$ (d) и $\text{Na}_2\text{MnGeO}_4$ (e): черными точками показаны экспериментальные данные, сплошные красные линии – аппроксимация одним или двумя лорентцианами.[70]

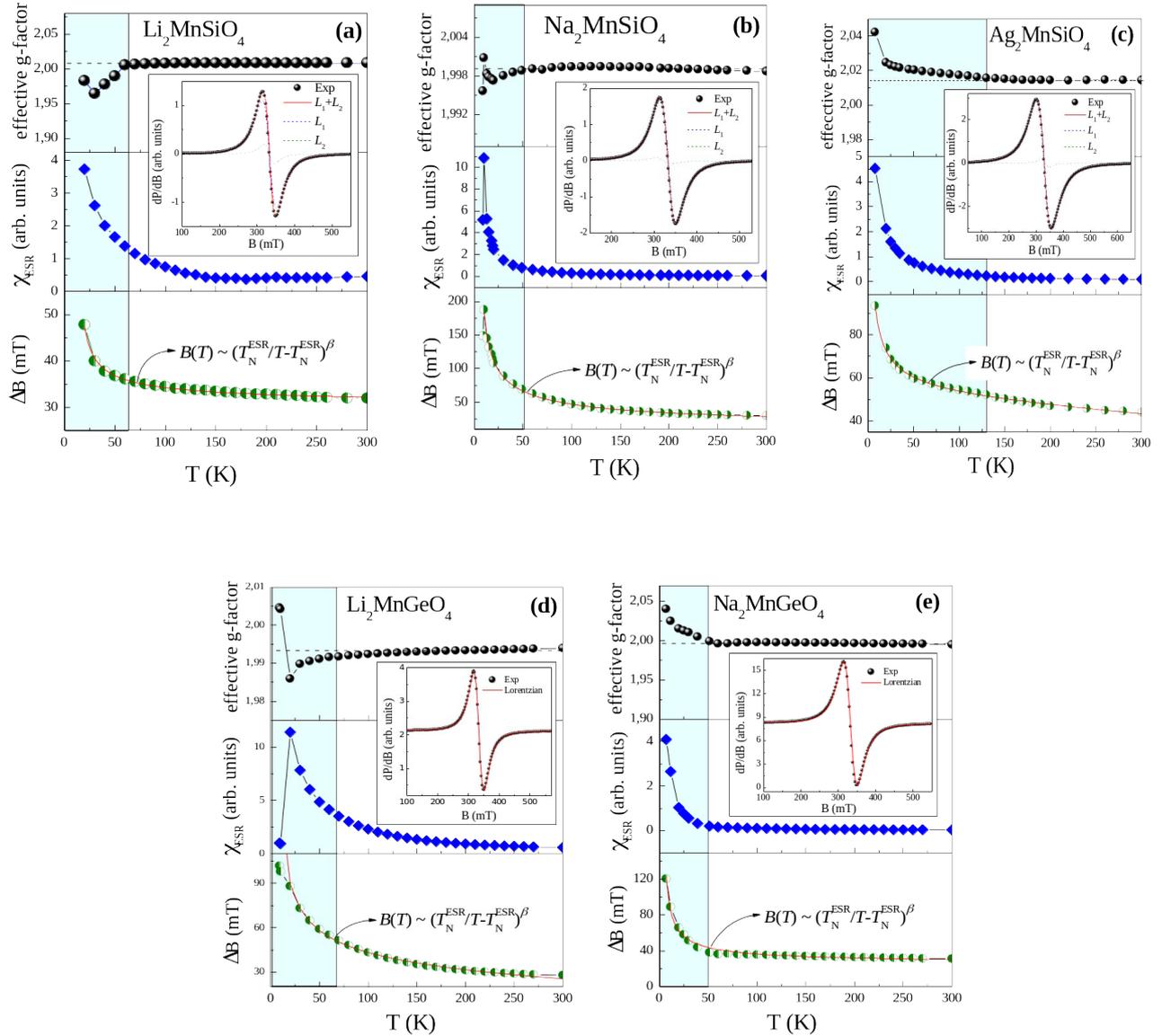


Рис. 4.17. Температурные зависимости эффективного g-фактора, интегральной интенсивности ЭПР и ширины линии ЭПР ΔB и для A_2MnXO_4 ($A = Li, Na, Ag, X=Si, Ge$). Сплошная красная линия – аппроксимация ширины линии ЭПР в рамках теории Мори-Каваски-Хубера (см текст). [70]

У всех образцов ширина линии ЭПР практически не меняется при высоких температурах в области парамагнетизма и увеличивается при снижении температуры по мере приближения к точке Нееля. Изменение ширины линии ЭПР, ΔB , в области низких температур часто наблюдается в антиферромагнетиках из-за уменьшения спиновых флуктуаций. Параметр β для всех изученных

образцов немного превышает значение 0.33, характерное для трехмерных антиферромагнетиков, что указывает на присутствие низкоразмерных корреляций в исследуемых силикатах и германатах.

Таблица 4.3. Температуры Нееля и параметры полученные из анализа ΔB (Т) в рамках теории Мори-Кавасаки-Хубера.

	T_N (К)	T_N^{ESR} (К)	ΔB^* (mT)	β
$\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$	10	13.3	30	0.55
$\text{Na}_2\text{MnSiO}_4$	4.2	4.6	4	0.50
$\text{Ag}_2\text{MnSiO}_4$	-	0.01	48	0.66
$\text{Li}_2\text{MnGeO}_4$	7.7	6.5	2	0.37
$\text{Na}_2\text{MnGeO}_4$	4.0	3.1	24	0.65

4.7. Магнитные фазовые диаграммы

Результаты исследования термодинамических свойств позволили построить магнитные фазовые диаграммы семейства $A_2\text{MnXO}_4$ ($A = \text{Li}, \text{Na}, B = \text{Si}, \text{Ge}$). В нулевом магнитном поле все представители семейства демонстрируют переход в антиферромагнитно упорядоченное состояние ниже 10.1 К для $\text{Li}(\text{Si})$, 4.2 К для $\text{Na}(\text{Si})$, 8.1 К для $\text{Li}(\text{Ge})$ и 4 К для $\text{Na}(\text{Ge})$. При приложении внешнего магнитного поля антиферромагнитно упорядоченное состояние подавляется, что сопровождается понижением температуры Нееля. При $T < T_N$ все исследованные соединения демонстрируют спин-флоп переход. Фазовая граница, отвечающая спин-флоп-переходу, слабо зависит от величины магнитного поля, что типично для антиферромагнетиков со сравнительно малой магнитной анизотропией.

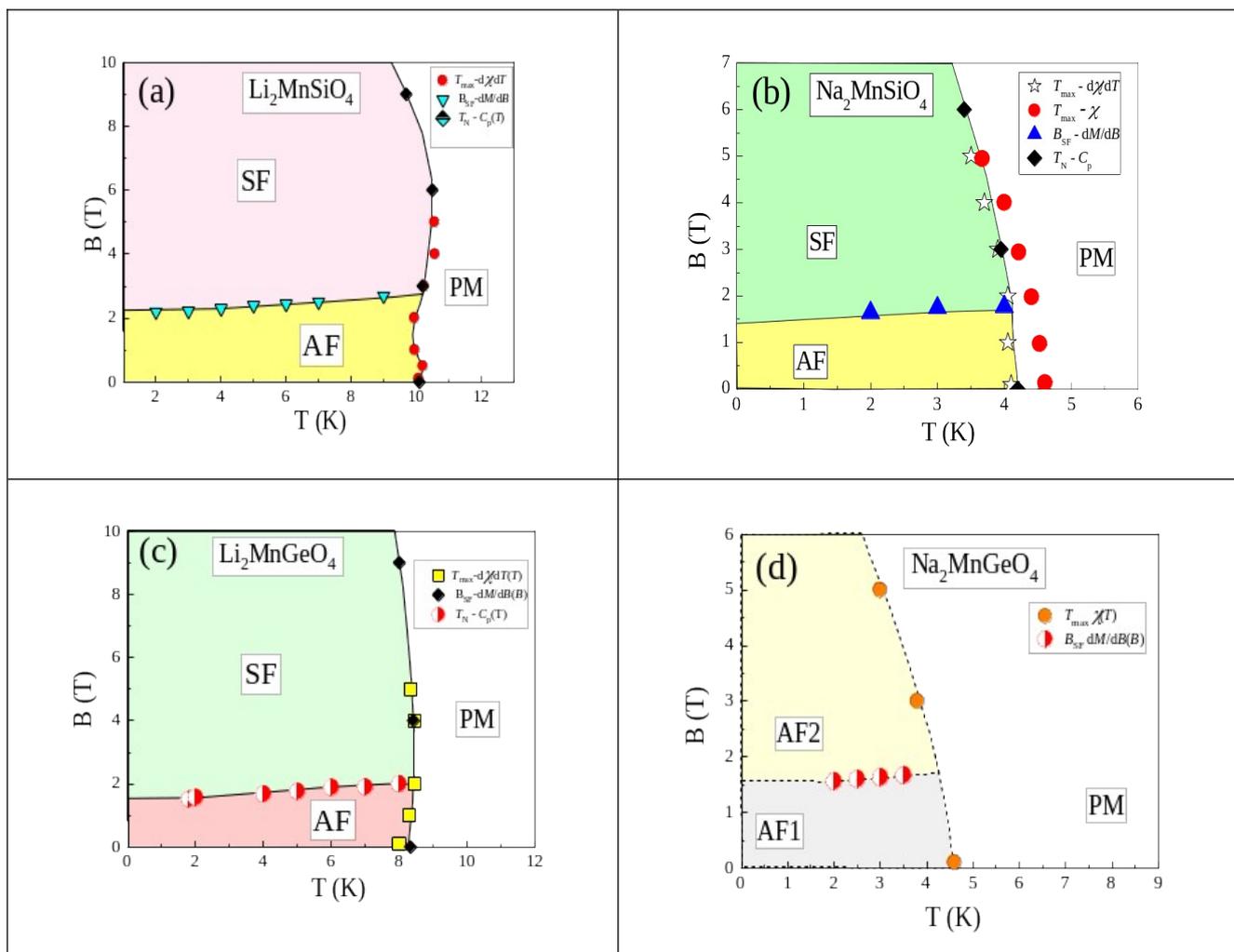


Рис. 4.18. Магнитные фазовые диаграммы $B(T)$: $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ (a), $\text{Na}_2\text{MnSiO}_4$ (b), $\text{Li}_2\text{MnGeO}_4$ (c), $\text{Na}_2\text{MnGeO}_4$ (d). [70]

4.8. Теоретический анализ обменных взаимодействий и спиновые модели.

Интегралы обменных магнитных взаимодействий в системах A_2MnXO_4 ($\text{A} = \text{Li}, \text{Na}, \text{V}=\text{Si}, \text{Ge}$) были оценены теоретически методом функционала плотности состояний с учетом энергии Хаббарда $\text{DFT} + \text{U}$. Для установления модели основного магнитного состояния были рассчитаны энергии различных магнитных конфигураций.

Рассчитанные обменные параметры принимают малые значения, лишь немногие имеют значения больше 1 К, что связано со слабостью суперсуперобменных взаимодействий с участием нескольких промежуточных катионов в исследованных системах.

Li₂MnSiO₄. Основные пути обменных взаимодействий в системе Li₂MnSiO₄ изображены на рис. 4.19, где J_6 и J_7 пропущены из-за того, что они очень слабы. Оставшиеся спиновые обмены являются антиферромагнитными. Доминирующим является J_5 . Полученное значение $J_5 = 3.2$ К хорошо согласуется с экспериментальным значением, полученным из кривой намагничивания $j = 3.5$ К. Эти обмены порождают спин-фрустрированные треугольники (J_5, J_4, J_1), (J_5, J_2, J_3), (J_8, J_2, J_1) и (J_4, J_8, J_3). Наиболее устойчивое коллинеарное расположение спинов, выведенное из этих спиновых обменов, проиллюстрировано на рис. 4.24, где четыре сильнейших антиферромагнитных обмена J_5, J_4, J_8 и J_2 связывают коллинеарную структуру $\uparrow\uparrow\downarrow$. Так как J_1 и J_3 значительно слабее остальных четырех, степень фрустрации в спиновых треугольниках невелика, что объясняет умеренное значение индекса спиновой фрустрации $f = 3.0$.

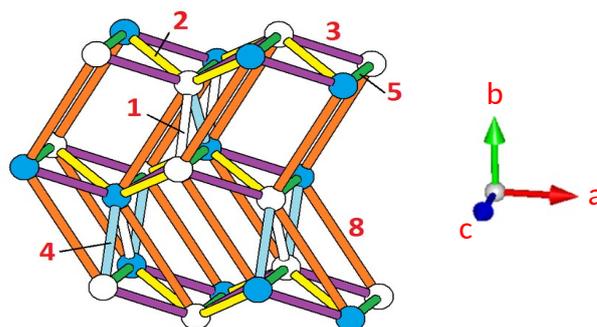


Рис. 4.19. Основные пути обменных взаимодействий для Li₂MnSiO₄, где пустые и заполненные сферы представляют собой центры Mn²⁺ с противоположенной ориентацией магнитных моментов (спинов), соответственно. Числа 1, 2 и т. д. отвечают обменным параметрам J_1, J_2 и т.д. [70]

Таблица 4.5. Геометрические параметры и значения J_i , рассчитанные для Li₂MnSiO₄, используя $U_{\text{eff}} = 4$ eV. Цвета в первом столбце совпадают с цветами на рисунке 4.19.

	Mn···Mn (Å)	Mn-O (Å)	O···O (Å)	Объем (к _B К)
J ₁ (белый)	4.142	2.023, 2.091	2.723	-0.22
J ₂ (желтый)	4.423	2.023, 2.091	2.698	-0.46
J ₃ (фиолетовый)	4.485	2.023, 2.012	2.704	-0.29
J ₄ (голубой)	4.742	2.023, 2.012	2.734	-0.86
J ₅ (зеленый)	5.073 (c)	2.091, 2.012	2.665	-3.24
J ₆	6.305	2.012, 2.023	3.295	-0.03
J ₇	6.336 (a)	2.012, 2.023	3.220	-0.01
J ₈ (оранжевый)	6.359	2.023, 2.023	2.679	-0.49

Na₂MnSiO₄. Основные пути обменных взаимодействий в системе Na₂MnSiO₄ изображены на рис. 3.25, где J₇ пропущен из-за того, что очень слаб. Все обмены J₁-J₆ являются АФМ. Эти обмены приводят к спин-фрустрированным треугольникам (J₃, J₂, J₁), (J₃, J₆, J₅), (J₄, J₁, J₅) и (J₄, J₂, J₆). Три коллинеарных спиновых структуры с близкой энергией приведены на рисунке 4.20. Нет доминирующего спин-обменного взаимодействия, поэтому степень фрустрации в спин-фрустрированном треугольнике является значительной и удовлетворительно согласуется с экспериментальным значением спиновой фрустрации $f = 6.4$.

Таблица 4.6. Геометрические параметры, рассчитанные для $\text{Na}_2\text{MnSiO}_4$. Цвета в первом столбце совпадают с цветами на рисунке 4.25.

Path	Mn···Mn (Å)	Mn-O (Å)	O···O (Å)	Объем (к _B К)
J ₁ (фиолетовый)	4.858	2.082, 2.079	2.652	-0.24
J ₂ (желтый)	4.872	2.007, 2.079	2.687	-0.31
J ₃ (зеленый)	5.334 (c)	2.082, 2.007	2.644	-0.89
J ₄ (оранжевый)	5.610 (b)	2.079, 2.086	2.548	-0.38
J ₅ (голубой)	5.662	2.082, 2.086	2.590	-0.20
J ₆ (белый)	5.674	2.086, 2.007	2.612	-0.27
J ₇	7.029 (a)	2.007, 2.086	3.961	0.02

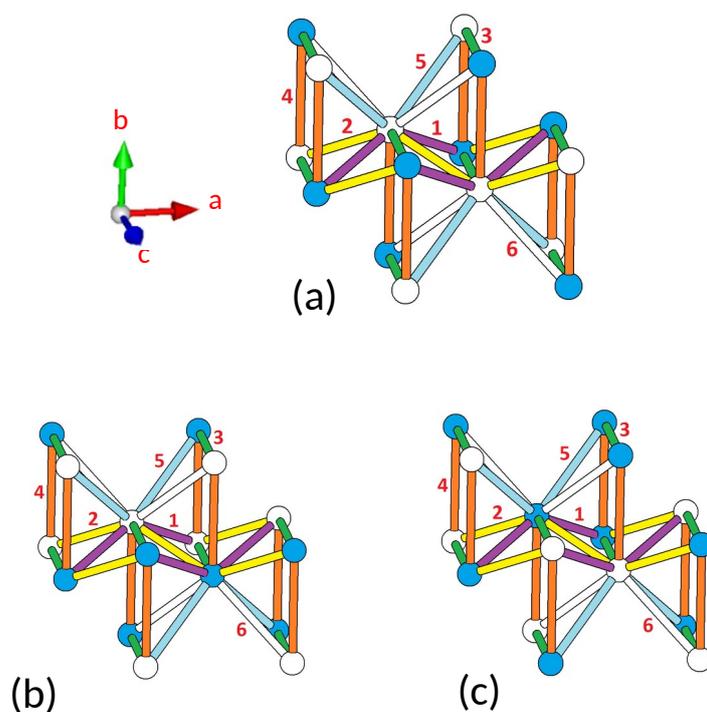


Рис. 4.20 Основные пути обменных взаимодействий для $\text{Na}_2\text{MnSiO}_4$, где пустые и заполненные сферы представляют собой центры Mn^{2+} с противоположенной ориентацией магнитных моментов (спинов) соответственно. Числа 1, 2 и т. д. отвечают обменным параметрам J_1, J_2 и т. д. соответственно. [70]

$\text{Ag}_2\text{MnSiO}_4$. В серебряном ортосиликате J_2 ничтожно мал по сравнению с другими обменными интегралами, поэтому в рассмотрение его можно не включать. J_1 , а также J_3 - J_6 являются АФМ, а J_7 ФМ, причем J_3 является самым сильным обменом вдоль оси c . Эти спиновые обмены приводят к появлению спин-фрустрированных треугольников (J_3, J_4, J_5) и (J_4, J_1, J_6). Все обменные параметры для этой системы являются пренебрежимо малыми, что приводит к равновероятным условиям реализации различных спиновых конфигураций и обуславливает тот факт, что вплоть до самых низких исследованных температур в системе не устанавливается дальнего магнитного порядка.

$\text{Li}_2\text{MnGeO}_4$. Расположение спиновых обменов показано на рис. 4.21 (b). Обмены J_1 - J_5 АФМ, причем J_2 - самый сильный вдоль оси c . Эти спиновые АФМ обмены приводят к спин-фрустрированным треугольникам (J_2, J_1, J_1), (J_2, J_3, J_3),

(J_5, J_1, J_1) , (J_3, J_1, J_4) и (J_5, J_3, J_3) . Наиболее устойчивое коллинеарное расположение спинов, полученное из этих спиновых обменов, изображено на рисунке 4.21 (b). Обмены J_2 , J_4 и J_5 всегда соединяют противоположно направленные моменты, тогда как по путям J_1 и J_3 возможно либо ферро- либо антиферромагнитное расположение моментов. Таким образом, спиновая фрустрация в треугольниках (J_2, J_1, J_1) , (J_2, J_3, J_3) , (J_5, J_1, J_1) , (J_3, J_1, J_4) не является сильной. Это объясняет, почему параметр фрустрации для $\text{Li}_2\text{MnGeO}_4$ составляет $f = 3.5$.

$\text{Na}_2\text{MnGeO}_4$. Самый сильный обмен J_3 расположен вдоль оси c . Обмены J_5 и J_7 незначительны по сравнению с остальными. Эти спиновые АФМ-обмены приводят к спин-фрустрированным треугольникам (J_3, J_1, J_2) и (J_6, J_2, J_4) . Наиболее устойчивое коллинеарное расположение спинов, полученное для этих спиновых обменов, изображено на рис. 4.21 (c). J_1 и J_2 схожи по силе в (J_3, J_1, J_2) , а J_2 и J_4 сравнимы в треугольнике. Это может объяснить, величины сравнительно большого параметра фрустрации $f = 6.8$.

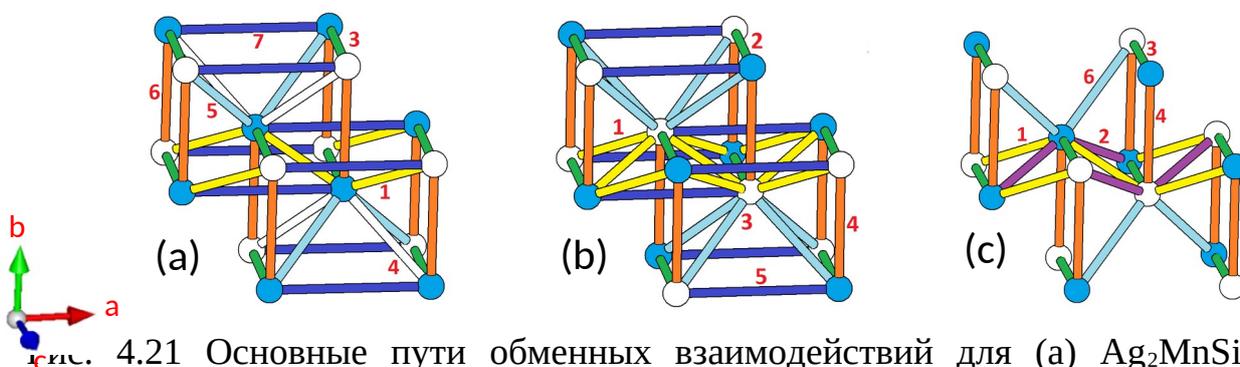


рис. 4.21 Основные пути обменных взаимодействий для (a) $\text{Ag}_2\text{MnSiO}_4$, (b) $\text{Li}_2\text{MnGeO}_4$, и (c) $\text{Na}_2\text{MnGeO}_4$, где пустые и заполненные сферы представляют собой центры Mn^{2+} с противоположенной ориентацией магнитных моментов (спинов) соответственно. Числа 1, 2 и т. д. отвечают обменным параметрам J_1, J_2 и т. д. соответственно. [70]

Таблица 4.7. Геометрические параметры, рассчитанные для $\text{Ag}_2\text{MnSiO}_4$ используя $U_{\text{eff}} = 4 \text{ eV}$. Цвета в первом столбце совпадают с цветами на рисунке 4.21.

Path	Mn···Mn (Å)	Mn-O (Å)	O···O (Å)	Объем (кВК)
J ₁ (желтый)	4.941	2.016, 2.111	2.653	-0.14
J ₂	4.967	2.111, 1.962	2.720	-0.01
J ₃ (зеленый)	5.510 (c)	1.962, 2.016	2.737	-0.44
J ₄ (белый)	5.591	2.002, 2.016	2.630	-0.31
J ₅ (голубой)	5.615	1.962, 2.002	2.767	-0.10
J ₆ (оранжевый)	5.648 (b)	2.111, 2.002	2.773	-0.14
J ₇ (синий)	6.939 (a)	2.016, 2.002	3.927	0.17

Таблица 4.8. Геометрические параметры, рассчитанные для $\text{Li}_2\text{MnGeO}_4$ используя $U_{\text{eff}} = 4 \text{ eV}$. Цвета в первом столбце совпадают с цветами на рисунке 4.21.

Path	Mn···Mn (Å)	Mn-O (Å)	O···O (Å)	Объем (кВК)
J ₁ (желтый)	4.518	2.052, 2.106	2.834	-0.23
J ₂ (зеленый)	5.054 (c)	2.156, 2.106	2.783	-2.37
J ₃ (голубой)	5.450	2.052, 2.052	3.148	-0.50

J ₄ (оранжевый)	5.476 (b)	2.106, 2.052	3.190	-0.31
J ₅ (синий)	6.468 (a)	2.052, 2.052	2.896	-0.48

Таблица 4.9. Геометрические параметры, рассчитанные для Na₂MnGeO₄ используя U_{eff} = 4 eV. Цвета в первом столбце совпадают с цветами на рисунке 4.22.

Path	Mn···Mn (Å)	Mn-O (Å)	O···O (Å)	Объем (квК)
J ₁ (желтый)	4.905	1.892, 2.091	2.964	-0.51
J ₂ (фиолетовый)	4.912	2.091, 1.840	2.984	-0.39
J ₃ (зеленый)	5.407 (c)	1.840, 1.892	3.160	-1.41
J ₄ (оранжевый)	5.730 (b)	2.091, 2.119	2.661	-0.31
J ₅	5.840	2.119, 1.892	3.002	-0.04
J ₆ (голубой)	5.846	1.840, 2.119	2.852	-1.10
J ₇	7.164 (a)	1.892, 2.119	4.098	0.01

Тем самым, проведенные исследования термодинамических свойств и спектров электронного парамагнитного резонанса семейства квазидвумерных

A_2MnXO_4 ($A = Li, Na, Ag, X = Si, Ge$) позволили установить их магнитные фазовые диаграммы. Установлено, что соединения с Li и Na упорядочиваются антиферромагнитно с $T_N \sim 10.1$ К для Li(Si), ~ 4.2 К для Na(Si), а также ~ 8.1 К для Li(Ge) и ~ 4 К для Na(Ge) соответственно, а соединение с Ag не показывает дальнего порядка до 1.8 К, что вероятно обусловлено сильной фрустрацией в магнитной подсистеме, базирующейся для всех образцов на треугольной геометрии. Это состояние трансформируется в спин-флоп фазу в полях порядка 1.5 - 2 Т при $T = 2$ К. Расчет интегралов обменных магнитных взаимодействий позволил предложить коллинеарные модели антиферромагнитных структур в основном состоянии A_2MnXO_4 ($A = Li, Na, Ag, X = Si, Ge$).

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

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

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

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

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

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

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

систем и было достигнуто хорошее согласие с экспериментальными данными. Оценка критической экспоненты несколько выше значения 0.33, ожидаемого для 3D антиферромагнетика, и свидетельствует о низкоразмерном характере корреляций в исследованных веществах.

11. Суммируя данные термодинамических исследований при вариации температуры и магнитного поля были построены магнитные фазовые диаграммы A_2MnXO_4 ($A = Li, Na, X = Si, Ge$).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Balents L. Spin liquids in frustrated magnets //Nature. – 2010. – Т. 464. – №. 7286. – С. 199-208.
2. Gong C, Li L., Li Z., Ji H., Stern A., Xia Y., Cao T., Bao W., Wang C., Wang Y., Qiu Z. Q., Cava R. J., Louie Steven G., Xia J. and Zhang X. Discovery of intrinsic ferromagnetism in two-dimensional van der Waals crystals //Nature. – 2017. – Т. 546. – №. 7657. – С. 265-269.
3. Huang B., Clark G., Navarro-Moratalla E., R. Klein D., Cheng R., L. Seyler K., Zhong D., Schmidgall E., A. McGuire M., H. Cobden D., Yao W., Xiao D., Jarillo-Herrero and Xu X. Layer-dependent ferromagnetism in a van der Waals crystal down to the monolayer limit //Nature. – 2017. – Т. 546. – №. 7657. – С. 270-273.
4. Nalbandyan V., Zvereva E., Nikulin A., Shukaev I., Whangbo M.-H., Koo H.-J., Abdel-Hafiez M., Chen X.-J., Koo C., Vasiliev A., and Klingeler R. New phase of MnSb_2O_6 prepared by ion exchange: structural, magnetic, and thermodynamic properties //Inorganic chemistry. – 2015. – Т. 54. – №. 4. – С. 1705-1711.
5. Gummow R. J., He Y. Recent progress in the development of $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ cathode materials //Journal of power sources. – 2014. – Т. 253. – С. 315-331.
6. Vasiliev A., Volkova, O., Zvereva E. and Markina M. Milestones of low-D quantum magnetism //npj Quantum Materials. – 2018. – Т. 3. – №. 1. – С. 1-13.
7. Heisenberg, W. On the theory of ferromagnetism. Z. Phys. 49, 619–636 (1928).
8. Clérac R., Cotton F., Dunbar K., Hillard E., Petrukhina M. and Smucker B. "Crystal structure and magnetic behavior of $\text{Cu}_3(\text{O}_2\text{C}_{16}\text{H}_{23})_6 \cdot 1.2 \text{C}_6\text{H}_{12}$. An unexpected structure and an example of spin frustration." *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences-Series IIC-Chemistry* 4.4 (2001): 315-319.
9. Zhu T., Sun W., Huang X., Sun Z., Pan Y., Balents L. and Mi J. Strong spin frustration from isolated triangular Cu (II) trimers in $\text{SrCu}(\text{OH})_3\text{Cl}$ with a novel cuprate layer //Journal of Materials Chemistry C. – 2014. – Т. 2. – №. 38. – С. 8170-8178.

10. Hatfield W. E. New magnetic and structural results for uniformly spaced, alternately spaced, and ladder-like copper (II) linear chain compounds // *Journal of Applied Physics*. – 1981. – T. 52. – №. 3. – C. 1985-1990.
11. Richter J., Schulenburg J., Honecker A., Schnack J. and Schmidt H. Exact eigenstates and macroscopic magnetization jumps in strongly frustrated spin lattices // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2004. – T. 16. – №. 11. – C. S779.
12. Heinze L., Jeschke H., Mazin I., Metavitsiadis A., Reehuis M., Feyerherm R., Hoffmann J., Bartkowiak M., Prokhnenko O., B. A., Ding X., Zapf V., Moya C., Weickert F., Jaime M., Rule K., Menzel D., Valentí R., Brenig W. and Söllow A. Magnetization process of atacamite: a case of weakly coupled $S = 1/2$ sawtooth chains // *Physical Review Letters*. – 2021. – T. 126. – №. 20. – C. 207201.
13. Rule K., Reehuis M., R. M., Ouladdiaf B., Gutmann M., Hoffmann J., Gerischer S., Tennant D., Söllow S. and Lang A. Magnetic and crystal structure of azurite $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ as determined by neutron diffraction // *Physical Review B*. – 2011. – T. 83. – №. 10. – C. 104401.
14. Kikuchi H., Fujii Y., Chiba M., Mitsudo S., Idehara T., Tonegawa T., Okamoto K., Sakai T., Kuwai T., Kindo K., Matsuo A., Higemoto W., Nishiyama K., Horvatić M. and Bertheir C. Magnetic properties of the diamond chain compound $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ // *Progress of Theoretical Physics Supplement*. – 2005. – T. 159. – C. 1-10.
15. Oshikawa M., Yamanaka M., Affleck I. Magnetization plateaus in spin chains: “Haldane gap” for half-integer spins // *Physical review letters*. – 1997. – T. 78. – №. 10. – C. 1984.
16. Yogi A. Bera A., Mohan M., Kulkarni R., Yusuf S. Hoser A., Tsirlin A., Isobeb M. and Thamizhavel A. Zigzag spin chains in the spin-5/2 antiferromagnet $\text{Ba}_2\text{Mn}(\text{PO}_4)_2$ // *Inorganic Chemistry Frontiers*. – 2019. – T. 6. – №. 10. – C. 2736-2746.
17. Kresse G., Furthmüller J. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set // *Physical Review B*. – 1996. – Vol.

54. – P. 11169.
18. Cortie D., Causer G., Rule K., Fritzsche, H, Kreuzpaintner, W. and Klose F. Two-dimensional magnets: forgotten history and recent progress towards spintronic applications //Advanced Functional Materials. – 2020. – T. 30. – №. 18. – C. 1901414.
19. Makarova T. L. Nanomagnetism in otherwise nonmagnetic materials //arXiv preprint arXiv:0904.1550. – 2009.
20. Gutfleisch, O, Willard, M., Brück, E, Chen, C., Sankar, S. and Liu J. Magnetic materials and devices for the 21st century: stronger, lighter, and more energy efficient //Advanced materials. – 2011. – T. 23. – №. 7. – C. 821-842.
21. Brinkman A., Huijben M., Zalk M., Huijben J., Zeitler U., Maan J., van W., Rijnders G. and Hilgenkamp H. Magnetic effects at the interface between non-magnetic oxides //Nature materials. – 2007. – T. 6. – №. 7. – C. 493-496.
22. Novoselov, K., Geim, A., Morozov, S., Jiang, D., Zhang, Y, Dubonos, S. and Firsov A. Electric field effect in atomically thin carbon films //science. – 2004. – T. 306. – №. 5696. – C. 666-669.
23. Berger C., Song Z., Li T., Li X., Y. Ogbazghi A., Feng R., Dai Z., N. Marchenkov A., H. Conrad E., N. First P. and Walt A. Ultrathin epitaxial graphite: 2D electron gas properties and a route toward graphene-based nanoelectronics //The Journal of Physical Chemistry B. – 2004. – T. 108. – №. 52. – C. 19912-19916.
24. Novoselov K., Geim A., Morozov S., Jiang D., Katsnelson M., Grigorieva I. and Dubonos V. Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene //nature. – 2005. – T. 438. – №. 7065. – C. 197-200.
25. Bolotin K., Sikes K., Jiang Z., Klima M., Fudenberg G., Hone J., Kim P. and Stormer H. Ultrahigh electron mobility in suspended graphene //Solid state communications. – 2008. – T. 146. – №. 9-10. – C. 351-355.
26. Chen X., Zhou Z., Deng B., Wu Z., Xia F., Cao Y., Zhang L., Huang W., Wang N. and Wang L. Electrically tunable physical properties of two-dimensional materials //Nano Today. – 2019. – T. 27. – C. 99-119.

27. Gong C., Li L., Li Z., Ji H., Stern A., Xia Y., Cao T., Bao W., Wang C., Wang Y., Qiu Z., Cava R., Louie S., Xia J. and Zhang X. Discovery of intrinsic ferromagnetism in two-dimensional van der Waals crystals //Nature. – 2017. – T. 546. – №. 7657. – C. 265-269.
28. Huang B., Clark G., Navarro-Moratalla E., Klein D., Cheng R., Seyler K., Zhong D., Schmidgall E., McGuire M., Cobden D., Yao W., Xiao D. and Xu X. Layer-dependent ferromagnetism in a van der Waals crystal down to the monolayer limit //Nature. – 2017. – T. 546. – №. 7657. – C. 270-273.
29. Ningrum, V., Liu, B, Wang, W, Yin, Y, Cao, Y, Zha, C. and Huang W. Recent advances in two-dimensional magnets: Physics and devices towards spintronic applications //Research. – 2020. – T. 2020.
30. Balents L. Spin liquids in frustrated magnets //Nature. – 2010. – T. 464. – №. 7286. – C. 199-208.
31. Mermin N. D., Wagner H. Absence of ferromagnetism or antiferromagnetism in one-or two-dimensional isotropic Heisenberg models //Physical Review Letters. – 1966. – T. 17. – №. 22. – C. 1133.
32. Nikulin A., Zvereva E., Nalbandyan V., Shukaev I., Kurbakov A., Kuchugura M., Raganyan G., Popov Y., Ivanchenko V. and Vasiliev A. 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. – T. 46. – №. 18. – C. 6059-6068.
33. Nalbandyan V., Zvereva E., Nikulin A., Shukaev I., Whangbo M., Koo H., Abdel-Hafiez M., Chen X., Koo C., Vasiliev A. and Klingeler R. New phase of $MnSb_2O_6$ prepared by ion exchange: structural, magnetic, and thermodynamic properties //Inorganic chemistry. – 2015. – T. 54. – №. 4. – C. 1705-1711.
34. Wang B., Chen S. C., Greenblatt M. The crystal structure and ionic conductivity of the ilmenite polymorph of $NaSbO_3$ //Journal of Solid State Chemistry. – 1994. – T. 108. – №. 1. – C. 184-188.

35. Johnson R., Cao K., Chapon L., Fabrizi F., Perks N., Manuel P., Yang J., Oh Y., Cheong S., and Radaelli P. MnSb_2O_6 : A Polar Magnet with a Chiral Crystal Structure //Physical review letters. – 2013. – T. 111. – №. 1. – C. 017202.
36. 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. – T. 79. – №. 2. – C. 263-276.
37. Seo, D., Kim, H, Park, I, Hong, J. and Kang K. Polymorphism and phase transformations of $\text{Li}_{2-x}\text{FeSiO}_4$ ($0 \leq x \leq 2$) from first principles //Physical Review B. – 2011. – T. 84. – №. 22. – C. 220106.
38. Dominko, R, Bele, M, Gaberšček, M, Meden, A, Remškar, M and Jamnik J. Structure and electrochemical performance of $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ and $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ as potential Li-battery cathode materials //Electrochemistry Communications. – 2006. – T. 8. – №. 2. – C. 217-222.
39. Dominko, R, Conte, D., Hanzel, D, Gaberscek, M. and Jamnik J. Impact of synthesis conditions on the structure and performance of $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ //Journal of Power Sources. – 2008. – T. 178. – №. 2. – C. 842-847.
40. Zaghbi K., Salah A., Ravet N., Mauger A., Gendron F. and Julien C. Structural, magnetic and electrochemical properties of lithium iron orthosilicate //Journal of Power Sources. – 2006. – T. 160. – №. 2. – C. 1381-1386.
41. Politaev, V., Petrenko, A., Nalbandyan, V., Medvedev, B. and Shvetsova E. Crystal structure, phase relations and electrochemical properties of monoclinic $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ //Journal of Solid State Chemistry. – 2007. – T. 180. – №. 3. – C. 1045-1050.
42. Gummow, R., Sharma, N, Peterson, V. and He Y. Crystal chemistry of the Pmnb polymorph of $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ //Journal of Solid State Chemistry. – 2012. – T. 188. – C. 32-37.
43. Gummow R. J., He Y. Recent progress in the development of $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ cathode materials //Journal of power sources. – 2014. – T. 253. – C. 315-331.

44. Gummow, R., Han, G, Sharma, N. and He Y. $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ cathodes modified by phosphorous substitution and the structural consequences //Solid State Ionics. – 2014. – T. 259. – C. 29-39.
45. Deng C., Zhang S., Wu Y. and Zha B. Partial substitution of Mn/Si with V, Cr or Al in $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ nanoparticle: dependence of the physical and electrochemical properties on the substitution strategy //Journal of Electroanalytical Chemistry. – 2014. – T. 719. – C. 150-157.
46. Aravindan V., Ravi S., Kim W., Lee S. and Lee Y. Size controlled synthesis of $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ nanoparticles: effect of calcination temperature and carbon content for high performance lithium batteries //Journal of colloid and interface science. – 2011. – T. 355. – №. 2. – C. 472-477.
47. Dominko R., Arčon I., Kodre A., Hanžel D. and Gaberšček M. In-situ XAS study on $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ and $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ cathode materials //Journal of Power Sources. – 2009. – T. 189. – №. 1. – C. 51-58.
48. Dominko R. Li_2MSiO_4 (M= Fe and/or Mn) cathode materials //Journal of Power Sources. – 2008. – T. 184. – №. 2. – C. 462-468.
49. Liivat A., Thomas J. O. Li-ion migration in $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ -related cathode materials: A DFT study //Solid State Ionics. – 2011. – T. 192. – №. 1. – C. 58-64.
50. Arroyo-de Dompablo M., Armand M, Tarascon J. and Amador U. On-demand design of polyoxianionic cathode materials based on electronegativity correlations: An exploration of the Li_2MSiO_4 system (M= Fe, Mn, Co, Ni) //Electrochemistry Communications. – 2006. – T. 8. – №. 8. – C. 1292-1298.
51. Mali G., Rangus M., Sirisopanaporn C. and Dominko R. Understanding ^6Li MAS NMR spectra of Li_2MSiO_4 materials (M= Mn, Fe, Zn) //Solid State Nuclear Magnetic Resonance. – 2012. – T. 42. – C. 33-41.
52. Arroyo de Dompablo M., Amador, U, Gallardo-Amores J., Morán E, Ehrenberg, H, Dupont L. and Dominko R. Polymorphs of Li_3PO_4 and Li_2MSiO_4 (M= Mn, Co): the role of pressure //Journal of Power Sources. – 2009. – T. 189. – №. 1. – C. 638-642.

53. Avdeev M., Mohamed Z., Ling C. D. Magnetic structures of β -Li₂CoSiO₄ and γ -Li₂MnSiO₄: Crystal structure type vs. magnetic topology // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2014. – Т. 216. – С. 42-48.
54. Crystal structure, phase relations and electrochemical properties of monoclinic Li₂MnSiO₄ // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2007. – Т. 180. – №. 3. – С. 1045-1050.
55. Руководство пользователя для системы измерения физических свойств (приложение), Quantum Design, 161 с, 2016.
56. Испытательная лаборатория Адани, [Электронный курс]. – Режим доступа : <http://lab.adani.by>
57. Tari A. (ed.). The specific heat of matter at low temperatures. – World Scientific, 2003.
58. Вертц Д., Болтон Д. Теория и практические приложения метода ЭПР: Пер. с англ. – мир, 1975.
59. Zvereva E., Bukhteev K., Evstigneeva M., Komleva E., Raganyan G., Zakharov K., Ovchenkov Y., Kurbakov A., Kuchugura M., Senyshyn A., Streltsov S., Vasiliev A. and Nalbandyan V. MnSnTeO₆: A Chiral Antiferromagnet Prepared by a Two-Step Topotactic Transformation // *Inorganic chemistry*. – 2020. – Т. 59. – №. 2. – С. 1532-1546.
60. Nalbandyan V., Evstigneeva M., Vasilchikova T., Bukhteev K., Vasiliev A. and Zvereva E. Trigonal layered rosielite-related antiferromagnet MnSnTeO₆: ion-exchange preparation, structure and magnetic properties // *Dalton transactions*. – 2018. – Т. 47. – №. 41. – С. 14760-14766.
61. 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. – Т. 6. – №. 9. – С. 3180.
62. Kawasaki K. Anomalous spin relaxation near the magnetic transition // *Progress of Theoretical Physics*. – 1968. – Т. 39. – №. 2. – С. 285-311.
63. Kawasaki K. Ultrasonic attenuation and ESR linewidth near magnetic critical points // *Physics Letters A*. – 1968. – Т. 26. – №. 11. – С. 543.

64. Kawamura H., Miyashita S. Phase transition of the two-dimensional Heisenberg antiferromagnet on the triangular lattice //Journal of the Physical Society of Japan. – 1984. – T. 53. – №. 12. – C. 4138-4154.
65. Okubo T., Kawamura H. Signature of a Z₂ vortex in the dynamical correlations of the triangular-lattice Heisenberg antiferromagnet //Journal of the Physical Society of Japan. – 2010. – T. 79. – №. 8. – C. 084706.
66. Halperin B. I., Nelson D. R. Theory of two-dimensional melting //Physical Review Letters. – 1978. – T. 41. – №. 2. – C. 121.
67. Young A. P. Melting and the vector Coulomb gas in two dimensions //Physical Review B. – 1979. – T. 19. – №. 4. – C. 1855.
68. Richards P. M. Critical exponents for NMR and ESR linewidths in a two-dimensional antiferromagnet //Solid State Communications. – 1973. – T. 13. – №. 3. – C. 253-256.
69. Anders A. G., Volotski S. V. EPR in 1-d and 2-d antiferromagnetic systems //Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 1983. – T. 31. – C. 1169-1170.
70. Nalbandyan V., Zvereva E., Shukaev I., Gordon E., Politaev V., Whangbo M., Petrenko A., Denisov R., Markina M., Tzschoppe M., Bukhteev K., Klingeler R. and Vasiliev A. A₂MnXO₄ Family (A= Li, Na, Ag; X= Si, Ge): Structural and Magnetic Properties //Inorganic chemistry. – 2017. – T. 56. – №. 22. – C. 14023-14039.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

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

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

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

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

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