

Федеральное государственное бюджетное учреждение  
«Петербургский институт ядерной физики им. Б. П. Константинова»  
Национального исследовательского центра «Курчатовский институт»

*На правах рукописи*



КОРШУНОВ Артём Николаевич

**КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И СПИНОВЫЙ ПОРЯДОК В  
КВАЗИДВУМЕРНЫХ ОКСИДАХ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ С  
СОТООБРАЗНОЙ ГЕОМЕТРИЕЙ**

*Специальность 01.04.07 – физика конденсированного состояния*

Диссертация на соискание учёной степени  
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:  
доктор физико-математических наук,  
Курбаков Александр Иванович

Санкт-Петербург

2019

# ОГЛАВЛЕНИЕ

<b>ВВЕДЕНИЕ.....</b>	<b>4</b>
<b>ГЛАВА 1. МАГНЕТИЗМ НИЗКОРАЗМЕРНЫХ МАГНЕТИКОВ .....</b>	<b>12</b>
1.1 ОБЩЕЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЕ О МАГНЕТИЗМЕ И МАГНИТНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯХ.....	12
1.2 КВАЗИ-НИЗКОРАЗМЕРНЫЕ СИСТЕМЫ И СПИНОВАЯ ЖИДКОСТЬ .....	15
1.3 ФРУСТРАЦИЯ ОБМЕННЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ ДЛЯ СОТООБРАЗНОЙ РЕШЕТКИ .....	19
1.4 КВАЗИДВУМЕРНЫЕ МАГНЕТИКИ С РЕШЕТКОЙ ТИПА ПЧЕЛИНЫЕ СОТЫ .....	25
<b>ГЛАВА 2. ОБРАЗЦЫ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ .....</b>	<b>33</b>
2.1. СИНТЕЗ ОБРАЗЦОВ .....	33
2.2. ПОРОШКОВАЯ СИНХРОТРОННАЯ ДИФРАКЦИЯ .....	33
2.3. ПОРОШКОВАЯ НЕЙТРОННАЯ ДИФРАКЦИЯ .....	35
2.4. РАССЕЯНИЕ ПОЛЯРИЗОВАННЫХ НЕЙТРОНОВ .....	37
<b>ГЛАВА 3. ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ДАЛЬНЕГО МАГНИТНОГО ПОРЯДКА В СЕМЕЙСТВЕ СОЕДИНЕНИЙ <math>A_3M_2SbO_6</math>.....</b>	<b>40</b>
3.1 МАГНИТНОЕ УПОРЯДОЧЕНИЕ ТИПА ЗИГЗАГ В СИСТЕМЕ СО СПИНОМ $S = 1$ НА ПРИМЕРЕ КВАЗИДВУМЕРНОГО СОЕДИНЕНИЯ С ГЕКСАГОНАЛЬНОЙ РЕШЕТКОЙ $Li_3Ni_2SbO_6$ .....	40
3.1.1 Особенности кристаллической структуры.....	40
3.1.2 Магнитные свойства.....	47
3.1.2 Низкотемпературная дифракция нейтронов.....	49
3.2 ОСОБЕННОСТИ СПИНОВОГО ПОРЯДКА В СИСТЕМАХ СО СПИНОМ $S = 3/2$ НА ПРИМЕРЕ ДВУХ КОБАЛЬТСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ $A_3Co_2SbO_6$ ( $A = Na, Li$ ) .....	55
3.2.1 Особенности кристаллической структуры.....	55
3.2.2 Магнитные свойства.....	62
3.2.3 Низкотемпературная дифракция нейтронов на $Na_3Co_2SbO_6$ .....	64
3.2.4 Низкотемпературная дифракция нейтронов на $Li_3Co_2SbO_6$ .....	70
3.3 ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ .....	74
<b>ГЛАВА 4. БЛИЖНИЙ И ДАЛЬНИЙ МАГНИТНЫЙ ПОРЯДОК В СОЕДИНЕНИЯХ <math>Na_2M_2TeO_6</math> (<math>M = Ni, Co</math>).....</b>	<b>77</b>
4.1 ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ .....	79

4.2 МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА .....	86
4.3 МАГНИТНАЯ СТРУКТУРА .....	88
4.4. БЛИЖНИЙ МАГНИТНЫЙ ПОРЯДОК И СПИНОВЫЕ КОРРЕЛЯЦИИ .....	97
4.5 ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ .....	105
<b>ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....</b>	<b>108</b>
<b>СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ .....</b>	<b>111</b>

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность.** В последнее время наблюдается повышенный интерес исследователей к предсказанию, обнаружению и изучению необычных магнитных явлений и, в частности, к поиску новых экзотических магнитных состояний вещества. Физика низкоразмерного магнетизма представляет собой огромное поле для современных исследований, которые возможны благодаря применению передовых экспериментальных и теоретических методов, успешно дополняющих друг друга. Наиболее интересные и значимые эффекты наблюдаются при изучении объектов при низких температурах, когда раскрывается квантовая природа материи, и магнитные взаимодействия начинают превалировать над тепловыми колебаниями ( $k_B T \ll J$ ). В системах пониженной размерности, к примеру, в спиновых цепочках и планарных магнетиках, существенно возрастает влияние анизотропии и фрустрации, что существенно усложняет механизмы формирования магнитного порядка и приводит к многообразию возможных основных состояний. При этом, наблюдаемые макроскопические магнитные явления являются следствием квантовых коллективных эффектов на спиновой подрешетке и не имеют аналогов в классической физике. Экспериментальное изучение низкоразмерных систем тесно переплетается с проверкой различных теоретических моделей, как, например, модель Китаева для сотообразного упорядочения спинов [1], поиск подходящих кандидатов для реализации которой является крайне актуальной задачей физики конденсированного состояния.

Проведенные на данный момент исследования позволили довольно подробно изучить новые явления, которые уже находят свое применение на практике. К примеру, для двумерных систем отдельно стоит выделить такие эффекты, как высокотемпературная сверхпроводимость [2], гигантское магнитосопротивление [3, 4], квантовый эффект Холла [5-7], топологический фазовый переход Березинского – Костерлица – Таулесса (БКТ) [8, 9]. Особого внимания в физике

низкоразмерного магнетизма заслуживает возможность реализации нового состояния вещества, получившего название квантовая спиновая жидкость. Оно характеризуется наличием сильных квантовых флуктуаций, которые препятствуют установлению дальнего магнитного порядка, вследствие чего спины неспаренных электронов в атомах не упорядочиваются в регулярные структуры даже при абсолютном нуле температур. Характерной особенностью спин — жидкостного состояния вещества является наличие нецелочисленных элементарных возбуждений [1, 10], которые представляют большой фундаментальный интерес, и могут быть использованы в дальнейшем для реализации квантовых вычислений.

**Степень разработанности темы исследования.** Открытие материалов, предрасположенных к проявлению одномерных или двумерных магнитных свойств, сделали возможным проверку и уточнение теоретических моделей для таких систем. Геометрия магнитной решетки здесь играет ключевую роль. Одним из примеров квазидвумерных систем являются слоистые соединения с сотообразной сверхструктурой магнитных слоев, которые изолированы друг от друга немагнитными атомами щелочных металлов [11–21]. Ввиду возможности синтеза упорядоченных структур, такие объекты интересны с точки зрения изучения квантового поведения на реальных системах без влияния граничных условий. В отличие от треугольной решетки или решетки КагOME, где присутствуют геометрические фрустрации, в сотообразной геометрии фрустрация возникает за счет конкуренции ферромагнитных (ФМ) и/или антиферромагнитных (АФМ) взаимодействий, соотношения между которыми определяют конечное спиновое состояние [22–24]. Тем не менее, теоретические модели пока не позволяют заранее предсказывать тип и температуру магнитного упорядочения даже при детально известной атомной структуре, поэтому решающая роль здесь остаётся за прямым экспериментом по установлению спинового упорядочения. Связано это с тем, что даже самые малые изменения в кристаллической структуре могут приводить к радикальным изменениям в магнитных свойствах вещества.

Первоначальные исследования слоистых оксидов, содержащих щелочные и переходные металлы, были сконцентрированы на их применении в качестве

электродных материалов, в связи с чем проявляемые ими различные транспортные, термоэлектрические, электрохимические свойства были изучены довольно подробно [25-27]. Возможность реализации сотообразного упорядочения магнитных атомов в структурно-изолированных слоях привело в настоящее время к переходу от, по большей части, прикладной тематики, в сторону изучения фундаментального низкоразмерного магнетизма. Число работ, посвященных магнитным свойствам квазидвумерных оксидов, увеличивается в настоящее время по разумным причинам. Каждый год синтезируются новые соединения, принадлежащие к данному классу, однако, целый ряд вопросов для уже существующих представителей остается нераскрытым, одним из главных среди которых является задача о связи кристаллической структуры и проявляемых магнитных свойствах. Кроме того, немаловажным моментом также является изучение самого фазового перехода из парамагнитной в магнитоупорядоченную фазу и процессов его сопровождающих. Неотъемлемой чертой низкоразмерных магнетиков является наличие короткодействующих спиновых корреляций, которые, с одной стороны, приводят к "затянутости" температурного фазового перехода и ярко проявляются на измерениях магнитной восприимчивости, спектров электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), нейтронного рассеяния и т. д., а с другой стороны, наличие таких корреляций может являться причиной возникновения "запутанных" квантовых основных состояний и вовсе без дальнего магнитного порядка.

**Целью** работы является изучение особенностей формирования дальнего магнитного порядка в ряде новых слоистых квазидвумерных магнетиков с сотообразной сверхструктурой магнитных слоев, образованной атомами 3d переходных металлов. Достижение поставленной цели связано с решением следующих задач:

1. Исследовать детали кристаллического упорядочения при комнатной температуре для ряда сложных слоистых оксидов щелочных и переходных металлов, относящихся к двум различным структурным семействам. Получить информацию о кристаллической структуре; пространственной

группе соединений, наличии или отсутствии структурных дефектов; уточнить положения атомов в кристаллической решетке, заселенности позиций, тепловые факторы, длины связей и значения валентных углов, которые могут оказывать влияние на магнитные свойства вещества.

2. Провести анализ макромагнитных характеристик, полученных по результатам измерений температурных зависимостей магнитной восприимчивости и теплоемкости. Исследовать особенности формирования дальнего магнитного порядка по данным низкотемпературной нейтронной порошковой дифракции. Установить основные параметры магнитной подрешетки. По результатам полнопрофильного анализа построить модели спиновых структур.
3. Изучить наблюдаемое диффузное магнитное рассеяние нейтронов выше температуры фазового перехода, которое связано с наличием в системе ненулевых короткодействующих спиновых корреляций в отсутствие дальнего магнитного порядка.

**Научная новизна.** В настоящей работе впервые проведено комплексное исследование кристаллической структуры и дальнего магнитного порядка для ряда новых сотообразных слоистых оксидов щелочных и переходных металлов. В диссертации получены следующие основные результаты:

1. Впервые исследованы детали кристаллической структуры соединений  $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$ ,  $\text{Na}_3\text{Co}_2\text{SbO}_6$ ,  $\text{Li}_3\text{Co}_2\text{SbO}_6$  и  $\text{Na}_2\text{Ni}_2\text{TeO}_6$ . По результатам экспериментов по дифракции высокого разрешения синхротронного излучения и нейтронов установлены пространственные группы соединений и их кристаллографические параметры. Полученные результаты проанализированы с точки зрения магнитных обменных взаимодействий между магнитными ионами  $\text{Ni}^{2+}$  или  $\text{Co}^{2+}$ , которые находятся в октаэдрическом окружении атомов кислорода и формируют слои с сотообразным упорядочением.
2. Впервые установлено антиферромагнитное упорядочение типа зигзаг для соединений  $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$ ,  $\text{Na}_3\text{Co}_2\text{SbO}_6$ ,  $\text{Na}_2\text{Ni}_2\text{TeO}_6$ , которое ранее

неоднократно наблюдалось для других образцов с сотообразной магнитной решеткой. В то же время, для  $\text{Li}_3\text{Co}_2\text{SbO}_6$  был получен кардинально отличный результат, который заключается в формировании чисто ферромагнитно упорядоченных сотообразных слоев, связанных друг с другом антиферромагнитным образом. Прослежена и совместно проанализирована температурная эволюция данных нейтронной дифракции, магнитной восприимчивости и теплоемкости.

3. Обнаружено наличие диффузного магнитного рассеяния нейтронов на  $\text{Na}_2\text{Ni}_2\text{TeO}_6$  выше температуры Нееля. Проведено исследование спиновых корреляций, в результате чего получена зависимость спиновой корреляционной функции от расстояния между магнитными атомами. Прослежена температурная эволюция характерного радиуса спиновых корреляций и предложена модель формирования дальнего магнитного порядка в  $\text{Na}_2\text{Ni}_2\text{TeO}_6$

**Теоретическая и практическая значимость.** Полученные в работе результаты об особенностях магнитного фазового перехода на примере систем с сотообразным упорядочением магнитных атомов представляют значительный интерес для физики низкоразмерного магнетизма. Применение современных методов и оборудования, которое свидетельствует о получении значительных результатов даже для порошковых образцов, должно стимулировать изучение новых объектов, а также приводить к развитию новых подходов для исследования вещества. Качественные и количественные результаты работы могут быть использованы при построении экспериментальной базы для теоретического обоснования общих механизмов и принципов формирования дальнего магнитного порядка в системах с пониженной размерностью. Работа выполнялась при частичной финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-12-00375.

**Методология и методы исследования.** В работе представлено комплементарное исследование низкоразмерного магнетизма в слоистых соединениях с сотообразной структурой, включающее различные как экспериментальные методы, связанные с рассеянием поляризованных и

неполяризованных нейтронов, синхротронного излучения на порошковых образцах, так и теоретические подходы для анализа, моделирования и обработки экспериментальных данных.

### **Основные положения, выносимые на защиту:**

1. В результате полнопрофильного анализа данных дифракции высокого разрешения нейтронов и синхротронного излучения установлено, что кристаллическая структура соединений  $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$ ,  $\text{Li}_3\text{Co}_2\text{SbO}_6$  и  $\text{Na}_3\text{Co}_2\text{SbO}_6$  описывается в рамках моноклинной пространственной группы  $C2/m$ , а не тригональной  $P3_1I2$ , как предполагалось ранее. Соединение  $\text{Na}_2\text{Ni}_2\text{TeO}_6$  кристаллизуется в более симметричной пространственной группе  $P6_3/mct$ , по сравнению с наблюдаемой для других родственных соединений структурного семейства  $\text{Na}_2\text{M}_2\text{TeO}_6$ . Установлено, что отдельные магнитоактивные слои демонстрируют жесткое сотообразное упорядочение, аналогичное для всех изученных соединений. Получена высокоточная информация обо всех структурных параметрах кристаллической решетки и сделан вывод о наличии ошибок упаковки в соединениях.
2. Обнаружен антиферромагнитный фазовый переход и получены значения критических температур в  $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$ ,  $\text{Li}_3\text{Co}_2\text{SbO}_6$ ,  $\text{Na}_2\text{Ni}_2\text{TeO}_6$  и  $\text{Na}_3\text{Co}_2\text{SbO}_6$  по появлению дополнительных магнитных отражений на низкотемпературных нейтронограммах. Установлено, что спиновое упорядочение в слоистых магнетиках с сотообразной решеткой крайне чувствительно к исходному атомному составу. В результате полнопрофильного анализа нейтронограмм предложены модели спиновой структуры типа зигзаг для  $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$ ,  $\text{Na}_3\text{Co}_2\text{SbO}_6$  и  $\text{Na}_2\text{Ni}_2\text{TeO}_6$ , но с существенными отличиями в типе зигзага. В частности, основное состояние магнитной подсистемы в  $\text{Na}_3\text{Co}_2\text{SbO}_6$  является суперпозицией двух векторов распространения и соответствует сложной неколлинеарной магнитной структуре. Для соединения  $\text{Li}_3\text{Co}_2\text{SbO}_6$  спиновая структура не является зигзагообразной и может быть представлена как ферромагнитные

сотообразные слои, антиферромагнитным образом связанные друг с другом, что наблюдается впервые для сотообразных соединений. Установлено, что преимущественное направление магнитных моментов в упорядоченном состоянии существенным образом зависит от типа магнитного иона. В исследуемых кобальтатах спины  $\text{Co}^{2+}$  демонстрируют плоскостную анизотропию и лежат в плоскости  $ab$ . С другой стороны, для никелевых соединений характерно упорядочение с магнитными моментами  $\text{Ni}^{2+}$ , которые направлены практически перпендикулярно сотообразным слоям.

3. Обнаружено, что установление дальнего магнитного порядка типа зигзаг в  $\text{Na}_2\text{Ni}_2\text{TeO}_6$  предваряется постепенным формированием структуры с ближним спиновым упорядочением. Проведен микроструктурный анализ уширения магнитных пиков на нейтронограммах  $\text{Na}_2\text{Ni}_2\text{TeO}_6$ , который показал, что область когерентного магнитного рассеяния нейтронов имеет дискообразную форму, сжатую вдоль оси  $c$ , что указывает на двумерный характер спиновых корреляций в системе. Было зафиксировано наличие диффузного магнитного рассеяния нейтронов выше  $T_N$  с использованием XYZ – поляризационного анализа и получена оценка характерного размера спиновых корреляций при отсутствии в системе дальнего магнитного порядка. Проведено моделирование диффузного рассеяния на  $\text{Na}_2\text{Ni}_2\text{TeO}_6$  с помощью обратного метода Монте-Карло, в результате которого получена информация о симметрии ближнего магнитного порядка. Прослежена температурная эволюция спиновых корреляций в  $\text{Na}_2\text{Ni}_2\text{TeO}_6$ .

**Степень достоверности и апробация работы.** Полученные результаты были представлены автором лично в виде 13 устных и стендовых докладов на следующих российских и международных научных конференциях, и школах:

14<sup>й</sup> Курчатовской междисциплинарной молодёжной научной школе (Москва, 2016), 50<sup>й</sup> и 51<sup>й</sup> школе ПИЯФ по Физике Конденсированного Состояния (Санкт-Петербург, 2016-2017), Дифракция нейтронов – 2016 и – 2017 (Гатчина, 2016-2017), 9th Annual School on Neutron Diffraction Data Treatment using the FullProf Suite (Гренобль, Франция, 2016), летних школах RACIRI-2016 (Санкт-Петербург, 2016)

и RACIRI-2017 (Роннебю и Лунд, Швеция, 2017), IEEE International Magnetics Conference INTERMAG-2017 (Дублин, Ирландия, 2017), Moscow International Symposium on Magnetism MISM-2017 (Москва, 2017), The Joint European Magnetic Symposia JEMS2018 (Майнц, Германия, 2018), конференции по использованию рассеяния нейтронов в конденсированных средах РНИКС-2018 (Санкт-Петербург, 2018), European Conference on Neutron Scattering ECNS 2019 (Санкт-Петербург, 2019)

**Публикации.** Результаты работы опубликованы в трёх печатных изданиях, включённых в перечень ВАК и индексируемых базами данных “Scopus”, “РИНЦ” и “Web of Science”:

- Kurbakov A. I., Korshunov A. N., Podchezertsev S. Y., Malyshev A. L., Evstigneeva M. A., Damay F., Park J., Koo C., Klingeler R., Zvereva E. A., and Nalbandyan V. B. Zigzag spin structure in layered honeycomb  $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$ : A combined diffraction and antiferromagnetic resonance study //Physical Review B. – 2017. – Т. 96. – №. 2. – С. 024417.
- Korshunov A., Safiulina I., Kurbakov A. Spin Correlations and Short-Range Magnetic Order in the Honeycomb-Layered  $\text{Na}_2\text{Ni}_2\text{TeO}_6$  //physica status solidi (b). – С. 1900232.
- Stratan M. I., Shukaev I. L., Vasilchikova T. M., Vasiliev A. N., Korshunov A. N., Kurbakov A. I., Nalbandyan V. B., and Zvereva, E. A. Synthesis, structure and magnetic properties of honeycomb-layered  $\text{Li}_3\text{Co}_2\text{SbO}_6$  with new data on its sodium precursor,  $\text{Na}_3\text{Co}_2\text{SbO}_6$  // New Journal of Chemistry. – 2019. – Т. 43. – №. 34. – С. 13545-13553.

**Объем и структура работы.** Работа состоит из введения, четырех глав и заключения. Полный объём работы составляет **121** страница с **48** рисунками и **15** таблицами. Список литературы содержит **105** наименований.

# ГЛАВА 1. МАГНЕТИЗМ НИЗКОРАЗМЕРНЫХ МАГНЕТИКОВ

## 1.1 Общее представление о магнетизме и магнитных взаимодействиях

Значительное число работ в различных областях теоретической и экспериментальной физики посвящено изучению квантовых явлений и квантовой природы окружающего нас мира. Современные исследователи заинтересованы в понимании и классификации макроскопических свойств материи, которые имеют микроскопическую природу возникновения. Важно отметить, что никакое правдоподобное описание магнетизма невозможно без применения квантово-механического описания. Все магнитные свойства вещества, в первую очередь определяются физикой взаимодействия элементарных магнитных диполей, являющихся следствием наличия орбитального момента и спина у неспаренных электронов в атомах кристаллической решетки. Соответствующий магнитный момент для квантового состояния со спином  $S$  в единицах магнетона Бора  $\mu_B$  принимает значение

$$\mu = g \mu_B S, \quad (1.1)$$

где  $g$  — множитель Ланде (или  $g$ -фактор), который вносит определенные поправки ввиду наличия спин-орбитального взаимодействия. Как правило, при низких температурах спины атомов, расположенные на периодической кристаллической решетке, упорядочиваются в симметричные и регулярные магнитные структуры. Конечное упорядочение является результатом конкуренции магнитных взаимодействий различной природы. В простейшем случае для описания ферро- и антиферромагнитных структур используется модель Гейзенберга [28], обменная часть гамильтониана которой может быть записана в виде

$$H = - \sum_{i \neq j} J_{ij} S_i S_j, \quad (1.2)$$

где суммирование производится по всем узлам кристаллической решетки. При такой записи магнитное взаимодействие соседних спинов  $S_i$  и  $S_j$  является ФМ в случае положительного значения обменного интеграла  $J_{ij}$  и АФМ в противоположном случае.

Магнитные взаимодействия, по своей природе и механизмам появления, делятся на прямые и косвенные. В реальной системе прямой обмен между магнитными ионами главным образом определяется непосредственным перекрытием электронных оболочек и является следствием кулоновского отталкивания и принципа запрета Паули. Величина обменного интеграла достаточно быстро затухает с расстоянием, вследствие чего его рассмотрение, как правило, играет роль исключительно для ближайших соседей. В свою очередь, в ряде редкоземельных металлов и их сплавах имеет место не прямое косвенное обменное взаимодействие, или РККИ взаимодействие (названное по первым буквам фамилий Рудермана — Киттеля — Касуя — Иосиды) между магнитными ионами [29, 30]. Оно осуществляется через коллективизированные электроны проводимости и имеет знакопеременный осциллирующий характер в зависимости от расстояния между взаимодействующими ионами (Рисунок 1.1b).

Другой вид непрямого обменного взаимодействия может осуществляться через электронные оболочки соседствующих немагнитных ионов. Термин суперобменного взаимодействия впервые был введен в работе Андерсона [31], который развил теорию суперобмена при рассмотрении перескоков электронов между соседними магнитными ионами. Важно отметить, что знак и величина суперобменного взаимодействия существенным образом зависит от взаимной ориентации электронных орбиталей магнитных и немагнитных атомов, типа  $d$ -орбиталей и количества электронов, расположенных на них (Рисунок 1.1a). Впоследствии были разработаны полуэмпирические правила Гуденафа – Канамори [32, 33] для рационализации магнитных свойств широкого спектра материалов на качественном уровне. Кроме того, для соединений, содержащих разновалентные

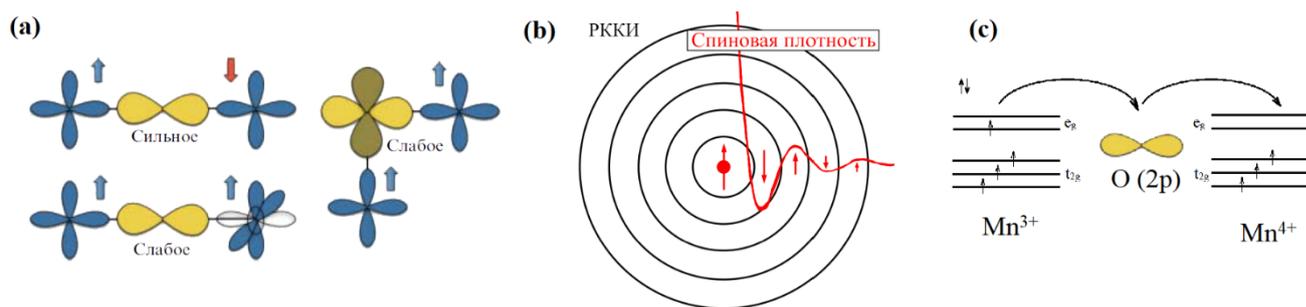


Рисунок 1.1. (а) Три основных типа суперобменного взаимодействия: сильное АФМ между двумя наполовину заполненными  $d$ -орбиталями через одну и ту же  $p$ -орбиталь; слабое ФМ между наполовину заполненной и пустой  $d$ -орбиталями через одну и ту же  $p$ -орбиталь; слабое ФМ между двумя наполовину заполненными  $d$ -орбиталями через разные  $p$ -орбитали [34]. (б) Реализация РККИ косвенного взаимодействия через коллективизированные электроны проводимости. На рисунке схематично представлен осциллирующий характер спиновой плотности. (с) Двойной обмен между разновалентными состояниями  $3d^4$  для  $Mn^{3+}$  и  $3d^3$  для  $Mn^{4+}$  через  $2p$  кислородную орбиталь.

магнитные ионы, возможна реализация косвенного двойного обмена, который проходит с участием промежуточного немагнитного атома и связан с делокализацией лишнего электрона между магнитными оболочками (Рисунок 1.1с) [35].

## 1.2 Квази-низкоразмерные системы и спиновая жидкость

Наиболее ярко и полно квантовые свойства материи проявляются для низкоразмерных систем, когда возрастает роль магнитной анизотропии и фрустраций. При этом, на примере структурных упорядочений с элементами, обладающими малыми спинами  $S \leq 1$ , можно наблюдать различные квантовые эффекты, которые приводят к разнообразию возможных нетривиальных основных состояний. Важным моментом является то, что, согласно утверждениям теоремы Мермина – Вагнера, запрещено наличие фазового перехода в системах с короткодействующими взаимодействиями при размерности  $d \leq 2$ . Но любые малые обменные межслоевые или межцепочечные взаимодействия (для двумерии и одномерии соответственно), присущие реальным системам, могут нарушать условия теоремы, что, в конечном итоге, приводит к установлению дальнего магнитного порядка.

В редких случаях наличие ненулевых квантовых флуктуаций препятствуют упорядочению магнитных моментов даже при самых низких температурах. Новое состояние материи, которое получило название квантовая спиновая жидкость, было теоретически предсказано Андерсеном для треугольной решетки с антиферромагнитным взаимодействием между соседними спинами [36] и впоследствии нашло экспериментальное подтверждение [10, 37]. В отличие от парамагнитного состояния, где магнитные моменты ведут себя как независимые объекты, спиновая жидкость является принципиально новым состоянием, когда наличие квантовых флуктуаций препятствует установлению дальнего спинового порядка в присутствии ненулевых магнитных взаимодействий. Вырождение основного состояния системы является следствием квантовой запутанности, что предоставляет отличную базу для изучения топологических фазовых переходов. Такое необычное поведение прежде всего может быть ассоциировано с экзотическими магнитными возбуждениями с нецелочисленными индексами, которые представляют большой фундаментальный интерес, и могут быть использованы для реализации квантовых вычислений.

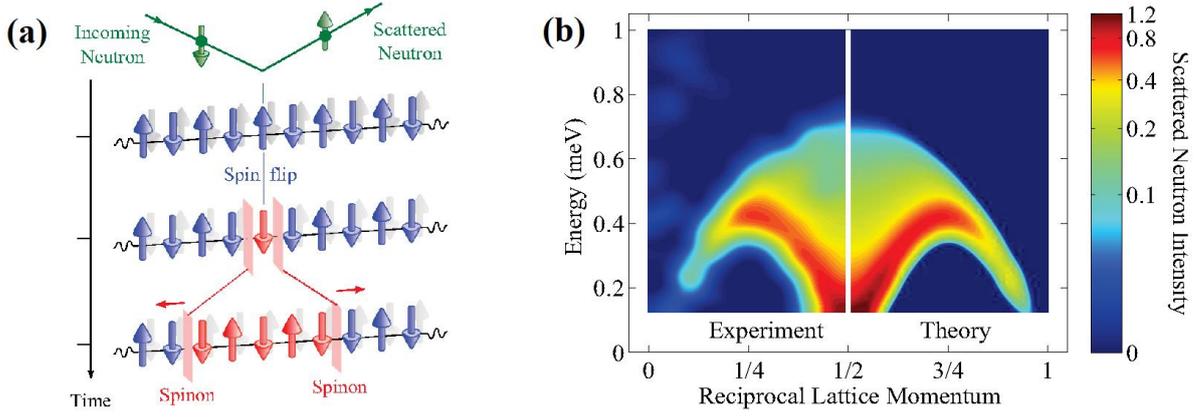


Рисунок 1.2. (а) Антиферромагнитная цепочка спинов  $S = 1/2$ . В результате неупругого взаимодействия с нейтроном происходит переворот одного из спинов в структуре, после чего созданное возбуждение перемещается в пространстве в виде двух доменных стенок, которые соответствуют двум спинонам. (б) Экспериментальные и теоретические карты неупругого рассеяния нейтронов на  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{D}_2\text{O}$ , демонстрирующие спинонные возбуждения [38].

Простейший пример спиновой жидкости, который получил широкое экспериментальное и теоретическое обоснование, — это одномерная цепочка антиферромагнитным образом связанных магнитных моментов (Рисунок 1.2а). Наличие магнитной анизотропии сводится к тому факту, что спины стараются выстроиться вдоль определенного направления, что существенно ограничивает число степеней свободы. В общем виде XXZ гамильтониан для цепочки связанных спинов может быть представлен в виде:

$$H_{XXZ} = -J \sum_j \{S_j^x S_{j+1}^x + S_j^y S_{j+1}^y + \Delta S_j^z S_{j+1}^z\} \quad (1.3)$$

где введение параметра анизотропии  $\Delta$  позволяет независимо рассматривать три случая:

- 1)  $\Delta = 1$  соответствует упоминаемой ранее модели Гейзенберга (Выражение 1.2), которая верна для систем с изотропными спинами;
- 2)  $|\Delta| \leq 1$  соответствует XY цепочке, где спины стараются выстроиться в плоскости, перпендикулярной направлению  $z$ ;
- 3)  $|\Delta| > 1$  соответствует модели Изинга, которая вводится для случая одноосной анизотропии вдоль выделенного направления  $z$ .

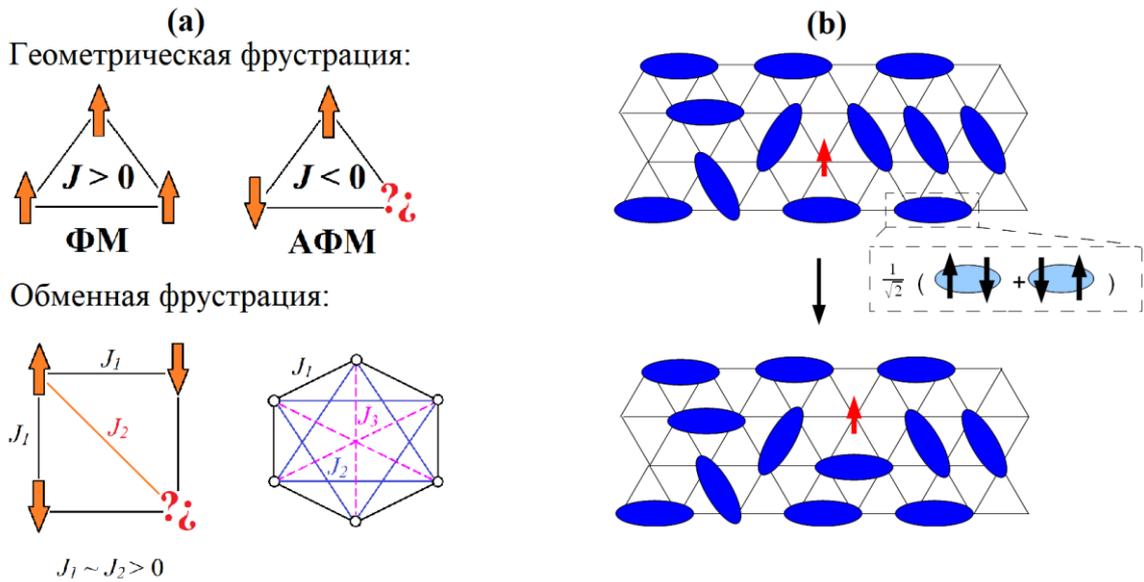


Рисунок 1.3. (a) Сверху: геометрическая фрустрация в изинговском случае на примере треугольной решетки спинов. Снизу: реализация фрустрации за счет конкуренции обменных взаимодействий. (b) Распространение спинов в модели резонансных валентных связей на треугольной решетке при сильном взаимодействии ближайших соседей. [39].

Наличие анизотропии сводится к тому, что для отдельного взятого узла в цепочке не существует существенной разницы, куда направить спин (вверх или вниз по отношению к выделенному направлению), значение имеет только взаимная ориентация соседних магнитных моментов, вследствие чего реализуется запутанное состояние с усредненным значением  $\langle S \rangle = 0$  без дальнего магнитного порядка. При переводе такой системы в возбужденное состояние, иными словами, — при перевороте отдельного спина в цепочке, возникают дробные возбуждения — спиноны, которые несут спин  $S = 1/2$  (Рисунок 1.2) [38].

Важнейшей особенностью ряда двумерных магнитных решеток является такая характеристика как фрустрация, которая проявляется в невозможности минимизации энергии основного состояния с точки зрения геометрического строения. За счет этого могут быть реализованы состояния без дальнего магнитного порядка. Ярким примером фрустрированных систем является треугольная решетка спинов: в случае антиферромагнитного взаимодействия между ближайшими узлами появляется неопределённость, связанная с тем, что у каждого спина имеются три тождественных соседа, с которыми невозможно установить чистое

антиферромагнитное упорядочение (Рисунок 1.3а). Таким образом, конкуренция обменных взаимодействий в присутствии геометрической фрустрации может быть результатом запутанного основного состояния без дальнего магнитного порядка. Андерсоном для треугольной решетки была предложена модель резонансных валентных связей [36], основополагающая идея которой заключается в том, что основное состояние системы может быть представлено как суперпозиция всех возможных конфигураций, в которых спины формируют валентные связи между ближайшими соседями (Рисунок 1.3б). Такое состояние является примером спиновой жидкости на  $2d$  решетке с элементарными возбуждениями в виде спинонов.

Не менее многообещающие результаты были получены для фрустрированной решетки, упорядоченной по типу кагоме. Ранние исследования термодинамических свойств и нейтронного рассеяния на образце гербертсмитита  $\text{ZnCu}_3(\text{OH})_6\text{C}_{12}$  показали отсутствие дальнего магнитного порядка вплоть до 50 мК [40]. Полученные результаты позволили предположить, что рассматриваемый представитель с упорядочением магнитных ионов на решетке кагоме является еще одним примером квантовой спиновой жидкости с бесщелевым спектром возбуждения. Тем не менее, несмотря на все теоретические и экспериментальные прорывы, поиск новых двумерных и трехмерных спиновых жидкостей с уникальными свойствами остается непростой фундаментальной и практической задачей.

### 1.3 Фрустрация обменных взаимодействий для сотобразной решетки

Другой причиной возникновения фрустрации, помимо геометрии кристаллической решетки, может являться конкуренция обменных взаимодействий. К примеру, при рассмотрении антиферромагнитных обменов между ближайшими спинами на квадратной решетке должно быть реализовано классическое неелевское антиферромагнитное основное состояние. Но стоит, например, добавить дополнительные магнитные взаимодействия вдоль диагональных связей квадрата, как в системе возникнет фрустрация, в конечном итоге ведущая к запутанности основного состояния (Рисунок 1.3а) [41, 42].

Одним из важнейших объектов физики низкоразмерного магнетизма является упорядочение по принципу пчелиных сот. Такая решетка обладает наименьшим среди всех двумерных решеток координационным числом  $z = 3$ , что с учетом наличия спиновых состояний с  $S \leq 1$  приводит к различным квантовым эффектам и богатым фазовым диаграммам состояний.

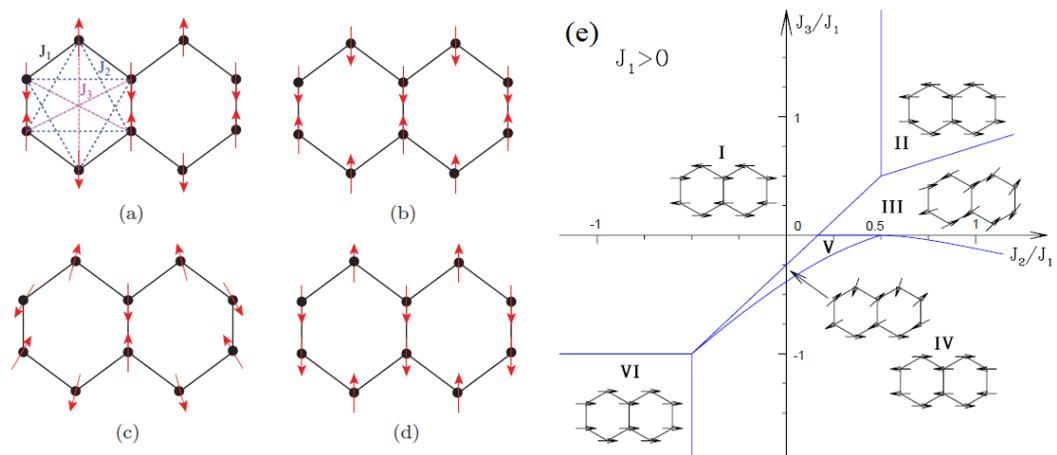


Рисунок 1.4. Основные состояния в теоретической модели  $J_1 - J_2 - J_3$ : (a) Неелевский антиферромагнетик, (b) состояние типа зигзаг, (c) спиральное упорядочение, (d) состояние типа страйп [22]. Направления спинов указаны красными стрелками, линиями обозначены магнитные взаимодействия  $J_i$  между различными соседями. (e) Фазовая диаграмма для антиферромагнитного взаимодействия между ближайшими соседями  $J_1 > 0$  [23].

В случае классической Гейзенберговской модели с учетом исключительно обменного взаимодействия  $J_1$  между ближайшими соседями, реализуется неелевское антиферромагнитное состояние (Рисунок 1.4а). Дальнейшее рассмотрение магнитных взаимодействий между вторыми  $J_2$  и третьими  $J_3$  соседями, реализованных за счет совместного упорядочения электронных орбиталей как магнитных, так и немагнитных атомов, приводит, во-первых, к наличию фрустрации в магнитной подрешетке, а во-вторых, значительно усложняет природу основного состояния. Гамильтониан для соответствующей обменной модели  $J_1 - J_2 - J_3$  может быть представлен в виде

$$H = J_1 \sum_{i \neq j} S_i S_j + J_2 \sum_{i \neq k} S_i S_k + J_3 \sum_{i \neq l} S_i S_l, \quad (1.4)$$

где разным обменным интегралам  $J_i$  соответствуют магнитные взаимодействия данного атома с его  $i$ -тыми по очереди соседями [22, 23]. В зависимости от знака и величины отношений  $J_2/J_1$  и  $J_3/J_1$  могут реализовываться нетривиальные спиновые конфигурации как, например, упорядочения типа зигзаг, страйп, разнообразные спиральные структуры и т. д. На Рисунке 1.4 представлены возможные основные состояния и фазовая диаграмма для сотообразной решетки со спином  $S = 1/2$  в предположении антиферромагнитного обмена  $J_1$  между ближайшими соседями.

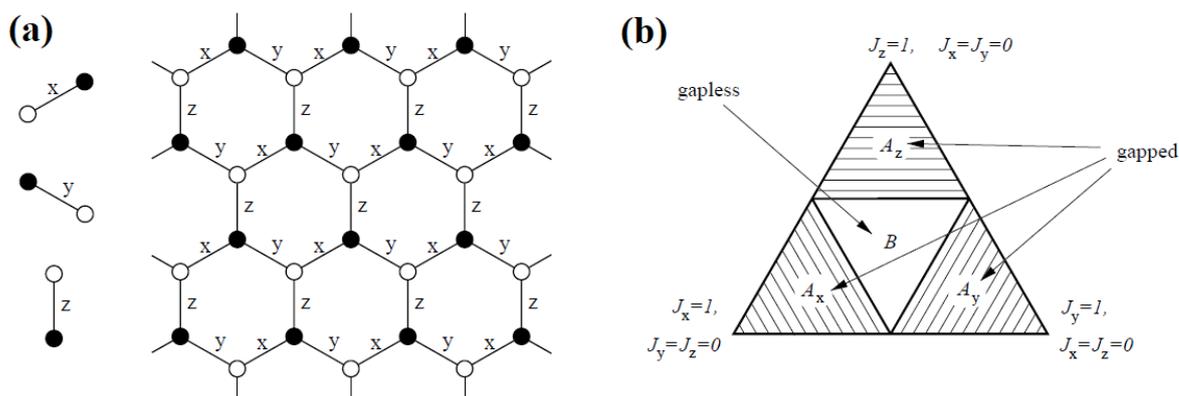


Рисунок 1.5. (а) Три типа связей на гексагональной решетке в рамках модели Китаева. (б) Фазовая диаграмма модели Китаева. Треугольник соответствует сечению положительного октанта ( $J_x, J_y, J_z \geq 0$ ) плоскостью  $J_x + J_y + J_z = 1$ . Область B соответствует бесщелевому состоянию типа спиновая жидкость. Области A отвечают состояниям с щелью в спектре возбуждения [1].

При этом то, в каком основном состоянии находится конкретная система, определяется большим числом параметров, среди которых, в первую очередь, выделяются тип и спиновое состояние магнитного иона, а также его локальное окружение.

Наиболее важным является теоретический результат, полученный Китаевым, который представил точное решение и предсказал существование основного состояния типа спиновая жидкость на сотообразной решетке спинов  $S = 1/2$  [1]. Основополагающая идея модели Китаева заключается в наличии анизотропных обменных взаимодействий между ближайшими соседями  $XX$ ,  $YY$  и  $ZZ$  вдоль трех основных направлений в ячейке типа пчелиные соты (Рисунок 1.5а). Соответствующий обменный гамильтониан имеет следующий вид

$$H_{\text{Kitaev}} = J_x \sum_{x\text{-link}} S_i^x S_j^x + J_y \sum_{y\text{-link}} S_i^y S_j^y + J_z \sum_{z\text{-link}} S_i^z S_j^z \quad (1.5)$$

Здесь суммирование ведется по всем ближайшим соседям, но отличным связям соответствует свой обменный интеграл, который может отличаться как по величине, так и по знаку взаимодействия. Было получено точное решение, которое подразумевает реализацию спин — неупорядоченного состояния (Рисунок 1.5b) с короткодействующими спиновыми корреляциями, распространяющихся вплоть до ближайших соседей. Кроме того, обнаруженный результат подразумевает наличие в системе нецелочисленных возбуждений в виде Майорановских фермионов и  $\mathbb{Z}_2$  вихрей.

Модель Китаева породила новую веху в исследовании низкоразмерного магнетизма, но поиск соединений, подходящих по свойствам для ее реализации до сих пор остается непростой и важной задачей. В частности, было высказано предположение, что соединения, содержащие поздние переходные металлы (Ir, Ru), могут представлять интерес ввиду сильного спин-орбитального взаимодействия. В этом случае анизотропные магнитные взаимодействия между ближайшими соседями могут быть реализованы посредством специфического упорядочения электронных орбиталей в пространстве. Кроме того, за счет сильного спин-орбитального взаимодействия реализуется атомное основное состояние,

представляющее собой дублет Крамерса с эффективным спином  $S_{eff} = 1/2$ , что является необходимым условием для модели Китаева. Одними из первых кандидатов были предложены ирридаты  $A_2IrO_3$  ( $A = Li, Na$ ) с сотообразной структурой, где ближайшие ионы  $Ir^{4+}$  взаимодействуют через  $90^\circ$  валентные связи  $Ir-O-Ir$  через атом кислорода.

Суммируя все возможные обменные взаимодействия (как интегралы перескока между различными электронными орбиталями) спиновый гамильтониан для  $\gamma\gamma$  связи может быть представлен как сумма анизотропного ферромагнитного взаимодействия Китаева и обычного изотропного антиферромагнитного Гейзенберговского обмена между ближайшими соседями [43]:

$$H_{ij}^\gamma = -J_1^\gamma S_i^\gamma S_j^\gamma + J_2 S_i S_j \quad (1.6)$$

Численные расчеты позволили получить фазовую диаграмму возможных состояний системы в диапазоне параметров  $0 \leq \alpha \leq 1$  при введении параметризации в виде  $J_1 = 2\alpha$  и  $J_2 = 1 - \alpha$ . Было установлено, что модель Китаева — Гейзенберга предлагает три возможных фазы основного состояния системы: Неелевский порядок вблизи  $\alpha = 0$  (Гейзенберговский предел), спиновая жидкость вблизи  $\alpha = 1$  (модель Китаева) и в промежуточном состоянии при  $\alpha = 1/2$  (ферромагнитный предел) реализуется спиновая структура типа страйп (Рисунок 1.6).

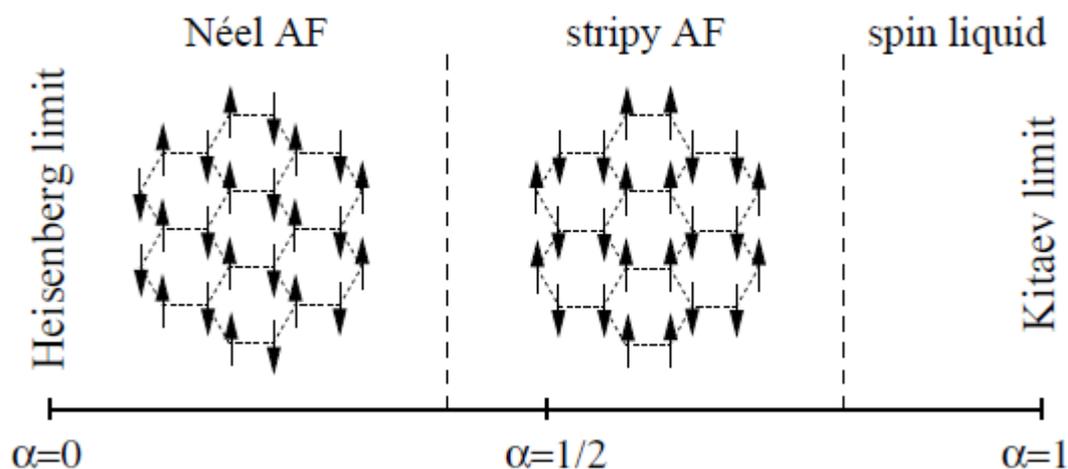


Рисунок 1.6. Фазовая диаграмма основных состояний в модели Китаева — Гейзенберга [43].

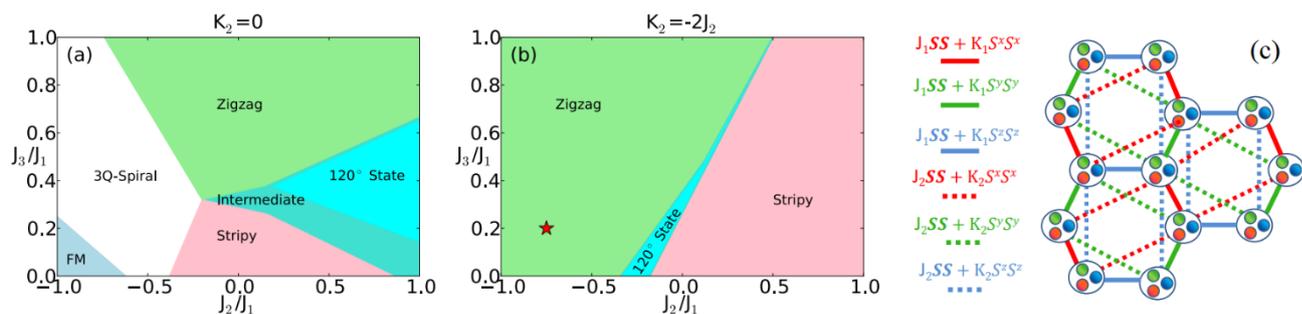


Рисунок 1.7. Фазовая диаграмма, полученная при моделировании эффективной модели обменных взаимодействий на сотообразной решетке (c) методом Монте-Карло в случае  $K_2 = 0$  (a) и  $K_2 = -2J_2$  (b). Область, соответствующая реальному основному спиновому состоянию типа зигзаг для  $\text{Na}_2\text{IrO}_3$ , отмечена звездочкой [48].

Несмотря на это, прямые эксперименты по нейтронной дифракции показали, что при низкой температуре  $\text{Na}_2\text{IrO}_3$  претерпевает фазовый антиферромагнитный переход из парамагнитной фазы в основное состояние со спиновой структурой типа зигзаг [44-46], что противоречит ранее предсказанным состояниями в модели Китаева — Гейзенберга. Тот факт, что температура Нееля  $T_N \approx 15$  К для  $\text{Na}_2\text{IrO}_3$  значительно меньше температуры Вейсса  $\Theta = -125$  К [47] свидетельствует о наличии сильной фрустрации в системе. Впоследствии было установлено, что для стабилизации спинового упорядочения типа зигзаг в рамках модели Китаева — Гейзенберга необходимо учитывать дополнительные взаимодействия между более дальними соседями на сотообразной ячейке по аналогии с моделью  $J_1 - J_2 - J_3$  [46, 48, 49]. В этом случае фазовая диаграмма возможных основных состояний (Рисунок 1.7) существенным образом изменяется, что соответствует сложному характеру обменных взаимодействий в системе.

Стоит отметить, что проведение нейтронных исследований для изучения структуры и динамики магнитной решетки в  $\text{Na}_2\text{IrO}_3$  затруднено ввиду того, что иридий обладает довольно большим сечением поглощения нейтронов. Более перспективным с этой точки зрения является новое соединение с сотообразной структурой  $\alpha\text{-RuCl}_3$ , в котором  $5d^5$  ион рутения присутствует в низкоспиновом состоянии с  $S = 1/2$ . Было установлено, что при низкой температуре реализуется

антиферромагнитное состояние типа зигзаг, что соотносится с ранее представленной моделью [50]. Дополнительные измерения спектров неупругого рассеяния нейтронов на монокристалле позволили, во-первых, построить схему обменных взаимодействий на магнитной подрешетке  $\alpha$ - $\text{RuCl}_3$  и оценить константы взаимодействий [51] и, во-вторых, что наиболее важно, зафиксировать наличие уникальных возбуждений в виде майорановских фермионов [52], что является уникальным подтверждением модели Китаева.

В настоящее время предпринимаются попытки расширить модель Китаева на системы с более высокими спинами и содержащие в качестве магнитных ионов атомы 3d-переходных металлов. Такой подход обусловлен, во-первых, возможностью увеличения сети подходящих кандидатов для проверки модели, используя современные экспериментальные методики, а во-вторых, упрощением процессов синтеза соединений за счет более доступных материалов. В частности, последние теоретические работы показали, что кобальтаты с 3d<sup>7</sup> ионами  $\text{Co}^{2+}$  могут находиться в состоянии с псевдоспином  $S_{\text{eff}} = 1/2$ , образованного суперпозицией чистого спинового состояния с  $S = 3/2$  и эффективного углового момента  $L = 1$  для конфигурации электронной оболочки  $t^5_2g e^2_g$  [53, 54]. Соответствующий обменный гамильтониан должен иметь похожую форму, как и для 5d элементов, однако, присутствие дополнительных  $e_g$  электронов может существенным образом изменить баланс между обменными взаимодействиями Китаева и Гейзенберга, что приведет к изменениям на фазовой диаграмме состояний. Помимо прочего, в работе [53] были получены условия стабилизации состояния типа спиновая жидкость на сотообразной решетке ионов  $\text{Co}^{2+}$ , и предложены в качестве кандидатов для проверки модели соединения  $\text{Na}_2\text{Co}_2\text{TeO}_6$  и  $\text{Na}_3\text{Co}_2\text{SbO}_6$ , которые по предварительным нейтронным измерениям при низкой температуре [55, 56] имеют спиновый порядок типа зигзаг, аналогичный обнаруженному в  $\alpha$ - $\text{RuCl}_3$  и  $\text{Na}_2\text{IrO}_3$ .

Возможность реализации высокоспиновой модели Китаева на примере системы с  $S = 1$  была рассмотрена в теоретической работе [57]. Для возникновения анизотропного обменного взаимодействия Китаева на такой решетке было

выдвинуто два необходимых условия: наличие локального сильного хундовского обмена между электронами в катионах переходных металлов и сильной спин-орбитальной связи на промежуточных анионах. В качестве возможных кандидатов были предложены соединения структурного семейства  $A_3Ni_2XO_6$  ( $X = Bi, Sb$  и  $A = Li, Na$ ) с сотообразным упорядочением ионов  $Ni^{2+}$  в высокоспиновом состоянии с  $S = 1$ . Важно отметить, что для таких систем взаимодействие Китаева может даже превалировать над прямым Гейзенберговским обменом и определять физику магнетизма на решетке типа пчелиные соты.

#### 1.4 Квазидвумерные магнетики с решеткой типа пчелиные соты

В последние годы все больший интерес исследователей привлекают слоистые оксиды щелочных и переходных металлов. Благодаря особому строению и интересным физическим свойствам такие соединения нашли широкое применение в качестве положительного электрода для Li- и Na-ионных батарей. К примеру, оксид  $LiCoO_2$  хорошо зарекомендовал себя благодаря высокой диффузии ионов лития в межслоевом пространстве, что играет важную роль для процессов интеркаляции — деинтеркаляции [25-27]. Изучение слоистых оксидов щелочных металлов, по большей части, было вызвано возможностью прикладного использования в электрохимических устройствах, и поэтому, до недавнего времени, мало кого интересовала физика, которая может быть в сотообразных слоях переходных металлов. Сообщения о других интересных физических явлениях, таких как термоэлектрическое поведение для  $Na_xCoO_2$  с высоким содержанием натрия [58, 59] или сверхпроводимость в гидратированных фазах  $Na_xCoO_2 \cdot yH_2O$ , [60] привлекли внимание научного сообщества к данным соединениям.

Кристаллическая структура  $AMo_2$  имеет в составе основной мотив в виде бруситоподобных слоев, состоящих из граничащих ребрами кислородных октаэдров, содержащих в центре катионы переходных металлов M. Упорядоченные

таким образом слои чередуются со слоями атомов щелочи А. При этом, при замещении  $1/3$  катионов М другими катионами Х становится возможным получить соединения с сотообразной кристаллической структурой. Большинство синтезированных четырехкомпонентных сложных оксидов могут быть разделены на два структурных семейства  $A^{1+}_2M^{2+}_2Te^{6+}O_6$  и  $A^{1+}_3M^{2+}_2X^{5+}O_6$  (где А — щелочной металл; М – переходный металл, Х = Bi, Sb), структурные формулы для которых написаны с соблюдением принципа общей электронейтральности. Такие соединения имеют сходную кристаллическую структуру слоев, в которой один  $XO_6$  октаэдр оказывается окружен шестью связанными по граням  $MO_6$  октаэдрами. Магнитоактивные слои изолированы друг от друга атомами щелочных металлов, что препятствует прямому обменному взаимодействию между ними [55, 61]. Было установлено, что теллулаты  $Na_2M_2TeO_6$  являются оксидами Р2-типа и упорядочиваются согласно гексагональной пространственной группе  $P6_322$  или  $P6_3/mcm$  [20, 21], в то время как соединения  $A_3M_2XO_6$  представляют оксиды О3-типа и характеризуются наличием моноклинного упорядочения в рамках пространственной группы  $C2/m$  [15-19]. Важное отличие между данными семействами заключается во взаимной упаковке сотообразных слоев друг относительно друга (Рисунок 1.8). Вообще говоря, соединения Р2- и О3-типа являются наиболее распространенными видами слоистых оксидов переходных металлов, которые были впервые классифицированы в работе [62]. Латинскими буквами "Р" и "О" обозначается в каком кислородном окружении (призматическом или октаэдрическом) находится атом щелочного металла, а цифра указывает число слоев в элементарной ячейке.

Характерной особенностью слоистых структур является наличие дефектов упаковки, в результате чего могут быть реализованы различные способы укладки сотовых слоев друг относительно друга, которые могут разбиваться за счет случайных сдвигов [63, 64]. Важно отметить, что несмотря на это, структура отдельного сотообразного магнитного слоя очень жесткая, что очень важно с точки зрения магнетизма данных соединений.

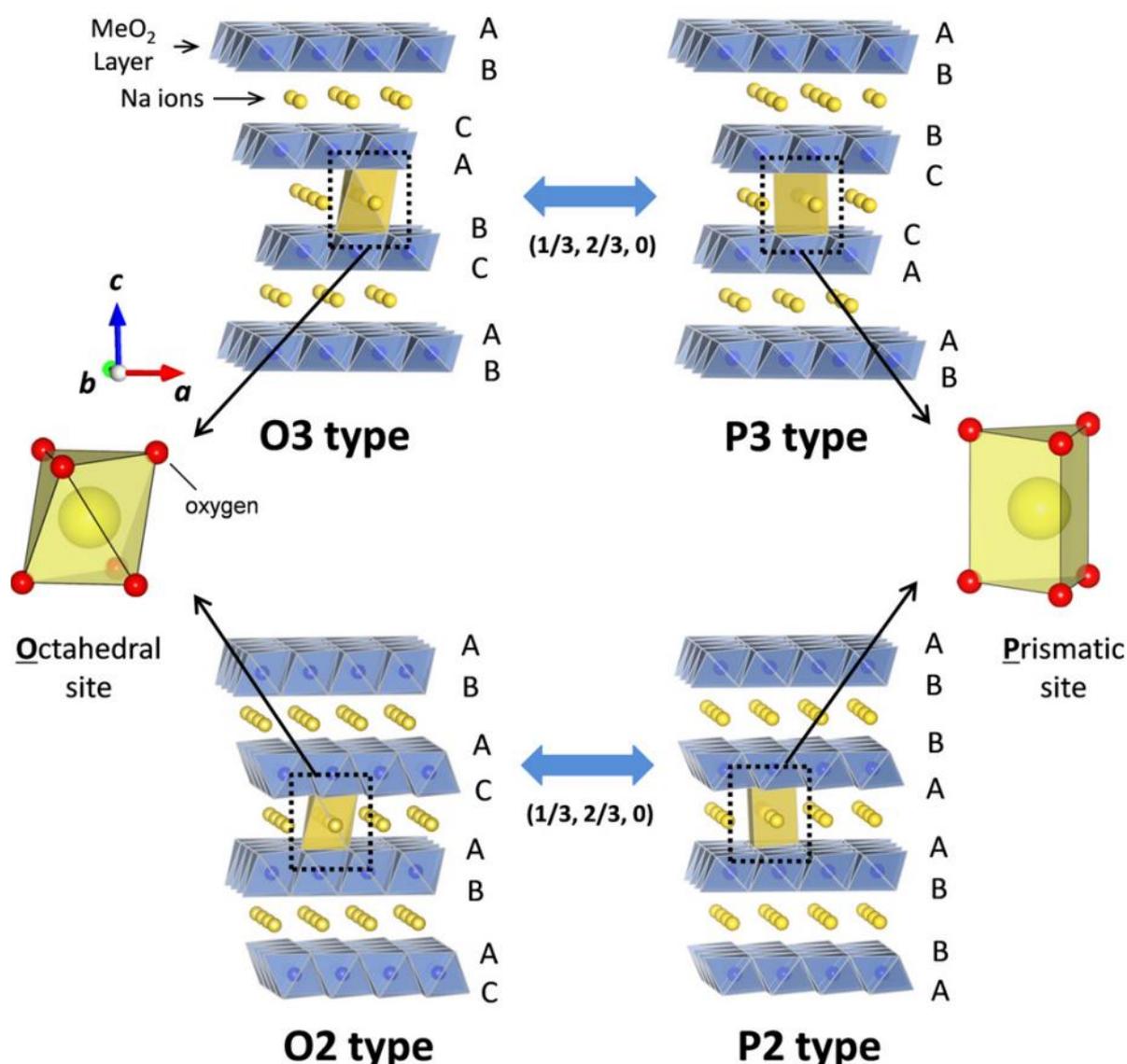


Рисунок 1.8. Классификация слоистых оксидов по типу упаковки. Слои переходных металлов образованы граничными ребрами  $\text{MeO}_6$  октаэдрами. Атомы щелочного металла находятся в октаэдрическом кислородном окружении для O3-типа и призматическом для P3-типа [65].

В связи с большой популярностью слоистых соединений щелочных металлов в электрохимии, в последние годы были проведены многочисленные исследования их транспортных, термоэлектрических, электрохимических и других свойств и характеристик [25-27]. Количество исследований магнитных эффектов также резко увеличивается по очевидным причинам. Исследуемые соединения относятся к классу естественных квазидвумерных магнетиков с гексагональной решеткой

магнитных атомов. Наличие в структуре кислородных октаэдров переходных металлов, которые связаны друг с другом по ребрам, приводит к сложной схеме магнитных взаимодействий, которая в основном определяется орбитальным упорядочением, что было отмечено в предыдущем параграфе.

Многочисленные исследования демонстрируют наличие дальнего антиферромагнитного упорядочения в подавляющем большинстве синтезированных к настоящему времени сотообразных оксидах. Проявляемые магнитные свойства и реализованное основное магнитное состояние решающим образом зависят от деталей кристаллической структуры. Общей чертой таких соединений является наличие дальнего спинового упорядочения, появляющегося при довольно низких температурах  $\sim 10$  К, что косвенно свидетельствует о наличии сильной конкуренции обменных взаимодействий и фрустрации спиновой подрешетки.

Характерные результаты измерения температурной зависимости магнитной восприимчивости для ряда соединений  $\text{Na}_3\text{Ni}_{2-x}\text{M}_x\text{SbO}_6$  ( $\text{M} = \text{Zn}, \text{Cu}$ ) представлены на Рисунке 1.9 [16].

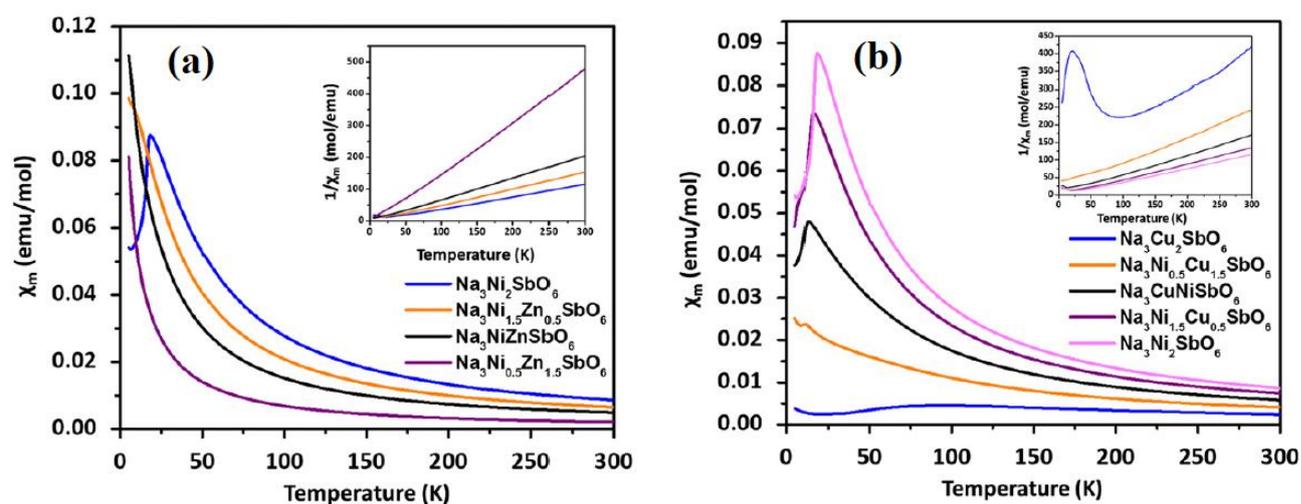


Рисунок 1.9. Температурная зависимость магнитной восприимчивости для ряда соединений  $\text{Na}_3\text{Ni}_{2-x}\text{M}_x\text{SbO}_6$ , полученных при замещении атомов никеля Ni атомами (a) цинка Zn и (b) меди Cu. На вставках представлены обратные зависимости магнитной восприимчивости [16].

Наличие резкого пика свидетельствует об установлении дальнего антиферромагнитного порядка в чистом составе  $\text{Na}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$  (Рисунок 1.9a). При замещении атомов Ni немагнитными атомами Zn даже на самом малом уровне, наблюдается полное подавление дальнего магнитного порядка при низкой температуре. Величина эффективного момента, определенного из аппроксимации законом Кюри-Вейсса высокотемпературной части магнитной восприимчивости, линейным образом уменьшается при увеличении легирования и находится в полном согласии с теоретическим значением момента для наблюдаемой концентрации Ni. Более сложная эволюция наблюдается для составов  $\text{Na}_3\text{Ni}_{2-x}\text{Cu}_x\text{SbO}_6$  (Рисунок 1.9b). Наличие Ян — Теллеровских эффектов для иона  $\text{Cu}^{2+}$  приводит к искажению  $\text{CuO}_6$  кислородных октаэдров, в результате чего ближайшие атомы меди на сотообразной решетке смещаются друг к другу для формирования димеров  $\text{Cu}_2\text{O}_{10}$ . В результате медные соединения, как правило, характеризуются наличием щели в спектре возбуждения, что было обнаружено для составов  $\text{Cu}_5\text{SbO}_6$  [66],  $\text{Na}_2\text{Cu}_2\text{TeO}_6$  [12, 67] и  $\text{Li}_3\text{Cu}_2\text{SbO}_6$  [68]. При структурном замещении Ni атомами Cu уменьшается амплитуда магнитной восприимчивости, что также сопровождается изменением формы зависимости. Для чистого состава  $\text{Na}_3\text{Cu}_2\text{SbO}_6$  наблюдается широкий максимум в районе  $\sim 90$  К, который свидетельствует о спин-щелевом поведении [69, 70].

Короткодействующие спиновые корреляции являются неотъемлемой частью квазидвумерных магнетиков. Как правило, они проявляются при температурах, превышающих температуру фазового перехода, и могут быть зафиксированы по сильному отклонению магнитной восприимчивости от закона Кюри — Вейсса или по видимому изменению спектров ЭПР. Интересные результаты были получены для слоистого соединения  $\text{BaNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$  с сотообразной решеткой. Показано, что температурная зависимость магнитной восприимчивости имеет анизотропный характер и демонстрирует аномально широкий максимум около  $T_N = 125$  К (Рисунок 1.10a) [71]. Такое поведение свидетельствует о квазидвумерной легкоплотностной природе спинового упорядочения в  $\text{BaNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$ .

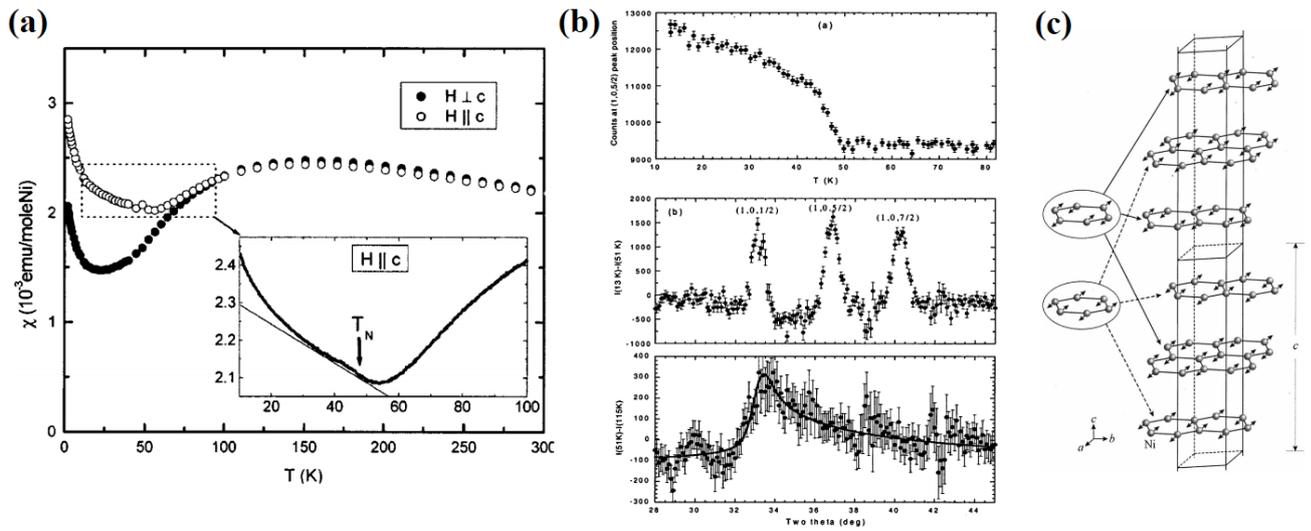


Рисунок 1.10. (а) Температурные зависимости магнитных восприимчивостей, измеренных вдоль и перпендикулярно оси  $c$  для монокристалла  $\text{BaNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$ . На вставке представлены обратные зависимости магнитных восприимчивостей. (б) Результаты эксперимента по низкотемпературной дифракции нейтронов, отображающие температурную эволюцию интенсивности магнитного рассеяния и диффузное магнитное рассеяние (данные получены на трехосном спектрометре BT-7, NIST,  $\lambda = 2.46 \text{ \AA}$ ). (с) Модель магнитной структуры  $\text{BaNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$  [71].

Нейтронный дифракционный эксперимент, во-первых, подтвердил наличие 3D антиферромагнитного упорядочения при низких температурах, а, во-вторых, продемонстрировал наличие интенсивного диффузного магнитного рассеяния, связанного с наличием двумерных спиновых корреляций выше  $T_N$  (Рисунок 1.10b). Полученные экспериментальные результаты указывают на возможную реализацию топологического фазового перехода Березинского — Костерлица — Таулеса в рамках двумерной XY модели для  $\text{BaNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$  [71, 72]. Аналогичные особенности на магнитной восприимчивости, но не так сильно проявляемые, были обнаружены для двух представителей семейства  $\text{Na}_2\text{M}_2\text{TeO}_6$  ( $M = \text{Ni}, \text{Co}$ ) [16]. В частности, нейтронные измерения на  $\text{Na}_2\text{Co}_2\text{TeO}_6$  показали наличие диффузного магнитного рассеяния выше температуры фазового перехода, после моделирования которого

была однозначно установлена парная спиновая корреляционная функция, и сделаны выводы о двумерной природе спиновых корреляций в соединении [55, 73].

С фундаментальной точки зрения, помимо изучения магнитных свойств новых перспективных соединений, большое значение имеет информация об основном спиновом состоянии квантовой системы, которое по своей сути является следствием сложной конкуренции обменных взаимодействий на двумерной сотообразной решетке. Стоит отметить, что предварительные измерения различными термодинамическими методами позволяют исследовать только усредненные по всему образцу характеристики, и даже теория в настоящее время затрудняется в точности предсказать тип магнитного упорядочения для конкретного соединения. Связано это с тем, что даже небольшие изменения в кристаллической структуре (смещения атомов, деформация и повороты октаэдров, изменения расстояний и углов, ошибки упаковки и т. д.) могут приводить к радикальным изменениям в магнитных свойствах. Магнитное рассеяние нейтронов является практически единственным инструментом, который позволяет напрямую получать информацию о спиновой подрешетке, изучать ее детали и динамические свойства.

Как правило, магнитные системы упорядочиваются при низких температурах (вплоть до десятков милликельвин), однако, немагнитные основные состояния могут быть реализованы в присутствии искажения кристаллической структуры или фрустраций. Примерами в этом случае будут являться вышеупомянутые медные соединения  $\text{Na}_3\text{Cu}_2\text{SbO}_6$ ,  $\text{Na}_2\text{Cu}_2\text{TeO}_6$ ,  $\text{Cu}_5\text{SbO}_6$ , в которых возникает димеризация Cu – Cu связей из-за сильного Ян-Теллеровского искажения [12, 66, 67]. С другой стороны, дальний магнитный порядок типа зигзаг, был экспериментально обнаружен для слоистых оксидов, представляющих сотообразные системы со спином:

- 1)  $S = 1/2$ :  $\text{Na}_2\text{IrO}_3$  [44-46] и  $\alpha\text{-RuCl}_3$  [50];
- 2)  $S = 1$ :  $\text{Cu}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$  [65],  $\text{Na}_3\text{Ni}_2\text{BiO}_6$  [18],  $\text{BaNi}_2(\text{AsO}_4)_2$  [74];
- 3)  $S = 3/2$ :  $\text{Cu}_3\text{Co}_2\text{SbO}_6$  [65],  $\text{Na}_3\text{Co}_2\text{SbO}_6$  [56],  $\text{Na}_2\text{Co}_2\text{TeO}_6$  [55, 73].

Кроме того, существует ряд работ [75-77], где магнитная структура типа зигзаг была предсказана как наиболее предпочтительная на основе *ab initio* расчетов. К примеру, зигзагообразное упорядочение в  $\text{Ag}_3\text{Co}_2\text{SbO}_6$  было объяснено как результат специфического орбитального упорядочения, которое приводит к выраженной иерархии обменных взаимодействий. [77]. Важное наблюдение заключается в том, что никель- и кобальтсодержащие соединения демонстрируют разную ориентацию магнитных моментов. В то время как спины ионов  $\text{Co}^{2+}$  стремятся “лежать” в сотообразной плоскости, спины ионов  $\text{Ni}^{2+}$  во всех случаях направлены практически перпендикулярно слоям переходных металлов. Анализ подобных особенностей в реальных структурах может быть использован для объяснения магнитных свойств и интерпретации результатов, полученных другими методами.

В заключение литературного обзора можно сказать, что, несмотря на огромное количество материала, посвященному магнетизму низкоразмерных систем, существует большое число явлений и эффектов, которым еще только предстоит быть объясненными. Новые исследования иницируются, во-первых, появлением новых интересных объектов и усовершенствованиям процессов синтеза, а во-вторых, детальной проработкой и классификацией имеющихся на данный момент результатов. В настоящем литературном обзоре мы ограничились наиболее интересными, на наш взгляд, эффектами и моделями, необходимыми для понимания экспериментальных результатов, представленных в работе.

## ГЛАВА 2. ОБРАЗЦЫ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ

### 2.1. Синтез образцов

Исследуемые в работе поликристаллические соединения со структурными формулами  $A_3M_2SbO_6$  и  $A_2M_2TeO_6$  (где  $A - Li, Na$ , а  $M - Ni, Co$ ) были синтезированы с применением методов твердофазного синтеза и низкотемпературного ионного обмена на кафедре общей и неорганической химии Южного федерального университета (Ростов, Россия) и предоставлены для измерений к.х.н., доцентом Химического факультета ЮФУ В.Б. Налбандяном. В используемой технологии синтеза [15, 18, 21], стехиометричные пропорции исходных порошковых реагентов перетирались, тщательно перемешивались и опрессовывались в таблетки. Далее проходило несколько стадий обжига с промежуточным измельчением и прессованием для достижения однородности. Контроль за кристаллизацией, фазовым составом, стехиометрией образцов осуществлялся методом рентгеноструктурного анализа. Измерения и анализ макромагнитных свойств образцов, такие как температурная зависимость магнитной восприимчивости и теплоемкости, полевые зависимости намагниченности вещества, а также спектры поглощения ЭПР были выполнены на кафедре физики низких температур и сверхпроводимости Московского государственного университета и предоставлены д.ф.-м.н., доцентом физического факультета МГУ Е.А. Зверевой.

### 2.2. Порошковая синхротронная дифракция

Для изучения деталей кристаллической структуры были проведены эксперименты по порошковой дифракции синхротронного излучения на линии

высокого разрешения ID31 (впоследствии этот дифрактометр был перемещен на линию ID22) в Европейском центре синхротронного излучения ESRF (Гренобль, Франция). Данная линия расположена на выходе ондулятора, который формирует высокоинтенсивный пучок фотонов с энергией, принимающей значения в диапазоне 6 кэВ – 60 кэВ. В эксперименте использовалось монохроматическое синхротронное излучение с длиной волны  $\lambda = 0.3999 \text{ \AA}$ . Дифрактометр, изображенный на Рисунке 2.1, снабжен набором кристаллов-анализаторов, которые фиксируют рассеянное на образце излучение и обеспечивают высокое угловое разрешение.

Порошковые образцы запаивались в боросиликатные капилляры с внутренним диаметром 0.7 мм и помещались в специальный держатель, который вращался во время измерений для исключения влияния преимущественной ориентации. Измерения проводились в угловом диапазоне  $2\theta$  от  $-12^\circ$  до  $+43^\circ$  с шагом сканирования  $0.003^\circ$ . Точное положение нулевого угла дифрактометра было определено путем сравнения отражений с положительными и отрицательными углами рассеяния. Для дальнейшего анализа по методу Ритвельда использовалась дифракционная картина в диапазоне углов от  $4^\circ$  до  $+43^\circ$ . Для определения инструментальной функции разрешения дифрактометра ID31 были предварительно проведены измерения стандартного кремниевого образца.

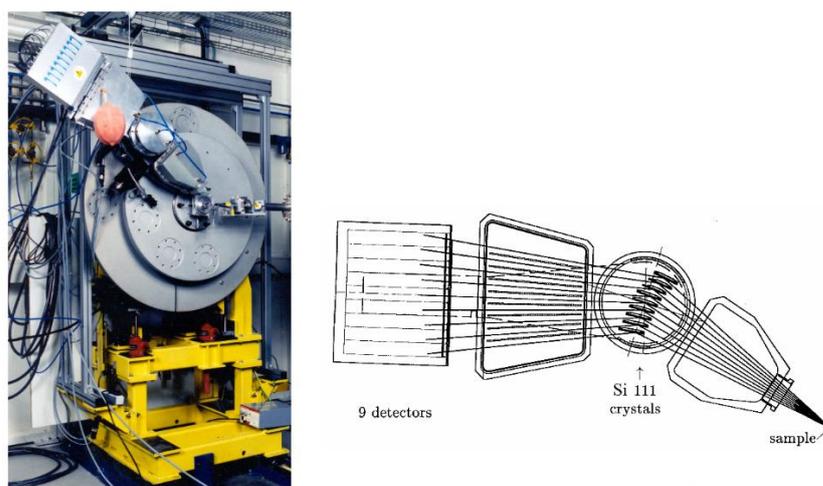


Рисунок 2.1 Изображение дифрактометра высокого разрешения ID31 и схема детекторной системы [78]

### 2.3. Порошковая нейтронная дифракция

Эксперименты по дифракции нейтронов при комнатной температуре осуществлялись на секционном суперпозиционном порошковом дифрактометре SSPD, расположенном на девятом канале реактора ВВР-М (ПИЯФ, Гатчина, Россия) (Рисунок 2.2). Данный прибор обладает достаточно высоким разрешением и светосилой и предназначен для исследования кристаллических и магнитных структур. Падающий монохроматичный пучок нейтронов с длиной волны  $\lambda = 1.752 \text{ \AA}$  формировался после фокусирующего германиевого монохроматора, использующего отражение (004). Измерения проводились в угловом диапазоне  $4^\circ < 2\theta < 160^\circ$  с шагом сканирования  $0.1^\circ$ . Детекторная система дифрактометра состоит из четырех независимых секций, каждая со своим шаговым двигателем и датчиком абсолютного отсчета углового положения. Каждая секция содержит 12  $^3\text{He}$  детекторов, перед которыми расположены пленочные соллеровские коллиматоры. Измерения проводились в пошаговом режиме, при котором организовано передвижение секций на воздушной подушке по полированной платформе, при этом на каждом шаге производилась регистрация дифрагированных образцом нейтронов. Инструментальные параметры дифрактометра SSPD были определены с использованием стандартного  $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{F}_{14}$  образца.

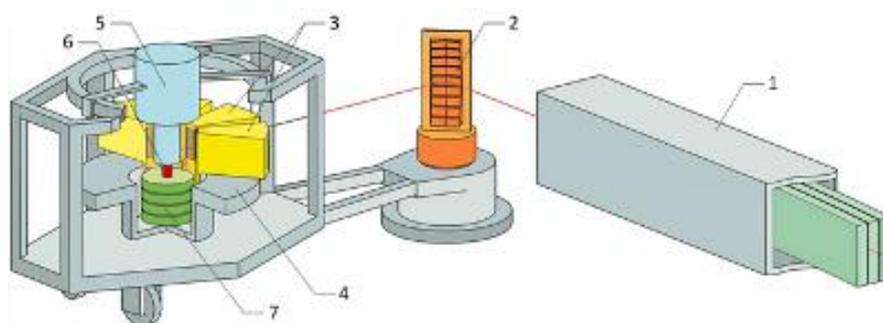


Рисунок 2.2. Принципиальная схема секционного суперпозиционного порошкового дифрактометра SSPD. 1 – нейтронный волновод, 2 – монохроматор, 3 – детекторная система; 4 – платформа; 5 – узел образца; 6 – образец, 7 – блок угловых датчиков.

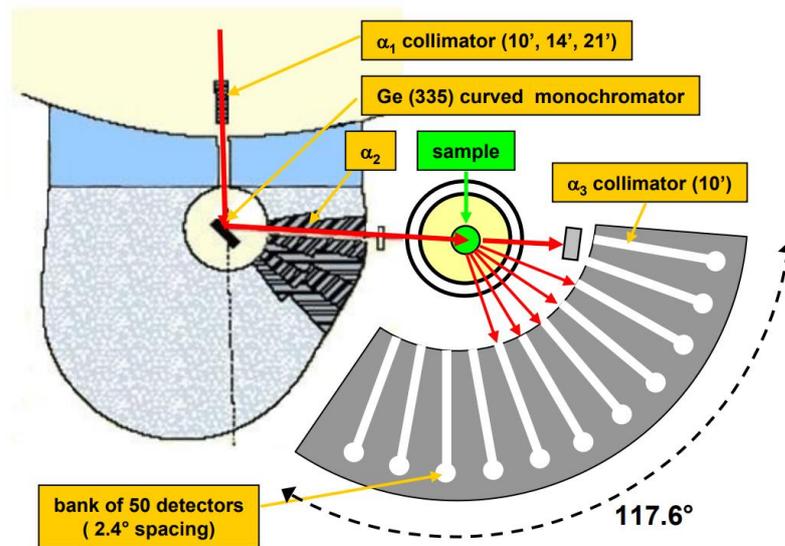


Рисунок 2.3. Принципиальная схема двухосного порошкового дифрактометра высокого разрешения 3T2 [79].

После остановки реактора ВВР-М, для изучения кристаллической структуры соединения  $\text{Li}_3\text{Co}_2\text{SbO}_6$  был проведен эксперимент на порошковом дифрактометре высокого разрешения 3T2 (LLB, Сакле, Франция). Монохроматичный пучок нейтронов с длиной волны  $\lambda = 1.23 \text{ \AA}$  формировался после германиевого монохроматора, использующего отражение (335). Измерения проводились в угловом диапазоне  $4.4^\circ < 2\theta < 120^\circ$  с шагом сканирования  $0.05^\circ$ . Детекторная система дифрактометра 3T2 состоит из 50  $^3\text{He}$  детекторов, которые расположены с интервалом  $2.4^\circ$  друг относительно друга (Рисунок 2.3).

Низкотемпературная дифракция нейтронов осуществлялась на порошковом двухосном дифрактометре G4.1, расположенном на холодном пучке реактора Orphee (LLB, Сакле, Франция) (Рисунок 2.4). На образец падали нейтроны с длиной волны  $\lambda = 2.422 \text{ \AA}$ , полученные с помощью (002) отражения фокусирующего монохроматора на основе пиролитического графита. Измерения проводились в угловом диапазоне  $11^\circ < 2\theta < 91^\circ$  с шагом сканирования  $0.1^\circ$ . Благодаря наличию хорошего углового разрешения на малых углах дифракции и относительно большой длины волны, G4.1 идеально адаптирован для исследования магнитных структур. Для регистрации нейтронов используется мультidetекторная система,

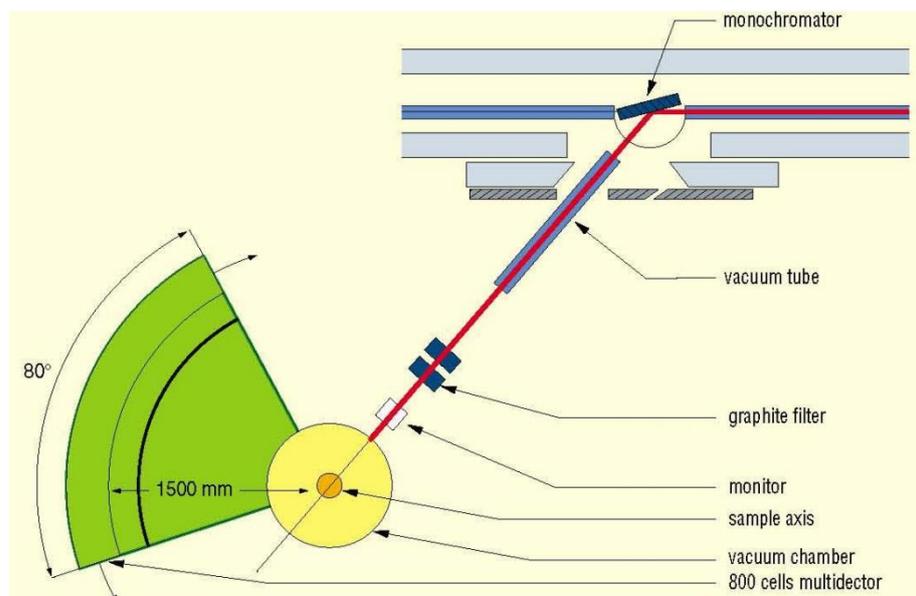


Рисунок 2.4. Принципиальная схема двухосного порошкового дифрактометра G4.1 [80].

состоящая из 800 ячеек с газообразным фтористым бором  $\text{BF}_3$ . Для получения информации о состоянии образца в парамагнитной и в магнитоупорядоченной фазе использовался криостат, позволяющий проводить измерения в широком диапазоне температур.

Обработка всех дифракционных данных осуществлялась с использованием полнопрофильного анализа по методу Ритвельда, реализованного в программном пакете FullProf [81, 82].

## 2.4. Рассеяние поляризованных нейтронов

Эксперименты по рассеянию поляризованных нейтронов при низкой температуре были проведены на нейтронном времяпролетном спектрометре диффузного рассеяния DNS [83], установленном на холодном источнике реактора FRM II в исследовательском центре MLZ (Гархинг, Германия) (Рисунок 2.5). Основная специализация прибора заключается в разделении вкладов ядерного когерентного, ядерного некогерентного и магнитного рассеяния в полное рассеяние нейтронов на объекте, благодаря использованию поляризованного нейтронного пучка. На порошковый образец  $\text{Na}_2\text{Ni}_2\text{TeO}_6$  падал предварительно

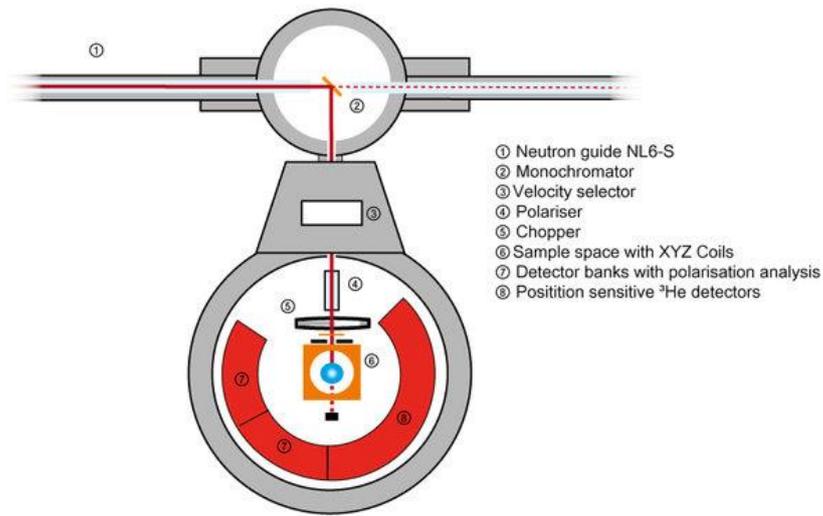


Рисунок 2.5. Принципиальная схема времяпролетного спектрометра диффузного рассеяния нейтронов DNS. 1 – нейтроновод, 2 – монохроматор, 3 – селектор скоростей; 4 – поляризатор; 5 – прерыватель; 6 – образец, 7 – блок детекторов с анализом поляризации, 8 – блок позиционно-чувствительных <sup>3</sup>He детекторов [83].

поляризованный монохроматичный пучок нейтронов с длиной волны  $\lambda = 4.2 \text{ \AA}$ . Сечения с переворотом и без переворота спина нейтронов были измерены для поляризации падающего пучка вдоль трех основных направлений  $x$ ,  $y$  и  $z$ . Ортогональная система координат при этом выбрана таким образом, чтобы вектор рассеяния  $Q$  был расположен в плоскости  $xu$ , где  $x$  сонаправлен  $Q$ , а ось  $z$  в данном случае оказывается перпендикулярна плоскости рассеяния. Вращение поляризации осуществлялось при помощи системы колец Гельмгольца, которые позволяют создавать на образце магнитное поле, изменять его направление и величину. Напряженность поля при этом достаточно велика, чтобы обеспечить адиабатическое вращение ориентации спина нейтрона, но достаточно мала, чтобы влиять на намагниченность образца. Таким образом, во время измерений было получено шесть различных наборов данных для зависимостей интенсивности рассеяния нейтронов как функций модуля переданного импульса  $Q$ . Для дальнейшего разделения различных вкладов в полное сечение рассеяния нейтронов был применен XYZ — поляризационный анализ, основанный на теории Малеева — Блюма [84, 85]. В случае порошкового усреднения, выражения для интенсивностей

магнитного, ядерного некогерентного и ядерного когерентного рассеяния нейтронов принимают вид [86]:

$$|M_{\perp}|^2 = 2(I_{x'\bar{x}'} + I_{y'\bar{y}'} - 2I_{z'\bar{z}'} )^{sf} = -2(I_{x'x'} + I_{y'y'} - 2I_{z'z'} )^{nsf} \quad (2.1)$$

$$I_{si} = \frac{3}{2}(-I_{x'\bar{x}'} - I_{y'\bar{y}'} + 3I_{z'\bar{z}'} ) \quad (2.2)$$

$$N^2 = I_{zz} - \frac{1}{2}|M_{\perp}|^2 - \frac{1}{3}I_{si} \quad (2.3)$$

где за  $I_{\nu\nu}$  и  $I_{\nu\bar{\nu}}$  обозначена интенсивность рассеяния нейтронов вдоль выбранного направления  $\nu = x, y, z$  без переворота и с переворотом спина соответственно. Последующий анализ данных с DNS был проведен с использованием обратного метода Монте-Карло, который реализован в программе SPINVERT [87].

## ГЛАВА 3. ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ДАЛЬНЕГО МАГНИТНОГО ПОРЯДКА В СЕМЕЙСТВЕ СОЕДИНЕНИЙ $A_3M_2SbO_6$

**3.1 Магнитное упорядочение типа зигзаг в системе со спином  $S = 1$  на примере квазидвумерного соединения с гексагональной решеткой  $Li_3Ni_2SbO_6$**

### *3.1.1 Особенности кристаллической структуры.*

Настоящая работа посвящена изучению структурных особенностей и магнитных свойств серии слоистых сотообразных оксидов щелочных и переходных металлов. Рассматриваемое в текущем параграфе соединение  $Li_3Ni_2SbO_6$  ранее было довольно подробно изучено несколькими методами [18, 75], которые продемонстрировали интересные магнитные свойства, но в то же время спиновое упорядочение и детали кристаллической структуры оставались неисследованными. Отличительно, что реализованная магнитная подрешетка организована гексагональным образом упорядоченной сеткой из ионов  $Ni^{2+}$ , находящихся в высокоспиновом состоянии  $S = 1$ . Ввиду наличия одноионных эффектов, в системе проявляется значительная магнитная анизотропия, вследствие чего модельный Гейзенберговский гамильтониан должен иметь более сложную форму и включать члены со спин-орбитальным взаимодействием. Изначально структурный анализ соединения был проведен с использованием рентгеновского лабораторного дифрактометра. Так было показано, что кристаллическая структура  $Li_3Ni_2SbO_6$  может быть описана как в рамках моноклинной пространственной группы  $C2/m$ , так и с гексагональной решеткой, соответствующей пространственной группе  $P3_1I2$ . В ходе анализа дифрактограмм по методу Ритвельда моноклинная модель показала более качественное уточнение, хотя

расщепление пиков, характерное для низкосимметричной решетки не было обнаружено [13].

Для исследования деталей кристаллической структуры  $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$  были проведены эксперименты по порошковой дифракции нейтронов и синхротронного излучения при комнатной температуре. Полученные в работе дифракционные картины совместно с результатами комбинированного полнопрофильного анализа представлены на Рисунке 3.1 [88]. Стоит отметить, что совместное использование двух разных подходов дает ряд неоспоримых преимуществ при работе с кристаллической структурой. В первую очередь, нейтрон, являясь массивной частицей, рассеивается на атомных ядрах, а не на протяженной электронной оболочке, как в случае с рентгеновскими квантами, вследствие чего становится возможным получать более точную информацию о параметрах кристаллической решетки и занимаемых атомных позициях в структуре. Во-вторых, для нейтронов отсутствует явная зависимость амплитуды рассеяния на ядрах различных химических элементов, что позволяет изучать соединения, в которых одновременно присутствуют как легкие, так и тяжелые элементы, что затруднительно для рентгеновского излучения.

Благодаря высокой интенсивности и высокого разрешения дифрактометра синхротронного излучения на линии ID31 впервые было обнаружено расщепление дифракционных пиков в  $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$ , что однозначно указывает на то, что истинная симметрия является моноклинной, нежели тригональной. Примененная в данной работе совместная обработка синхротронных и нейтронных данных позволила точно определить положения как легких, так и тяжелых атомов. Вся структурная информация, включающая параметры решетки, кристаллографические позиции атомов, а также параметры атомных смещений, указана в Таблице 3.1. Модель кристаллической структуры и элементарная ячейка, соответствующая пространственной группе  $C2/m$ , изображены на Рисунке 3.2. Структура представляет собой гексагональным образом упорядоченные магнитоактивные слои, содержащие кислородные октаэдры с атомами никеля и теллура в центре, которые разделены друг от друга немагнитными литиевыми слоями.

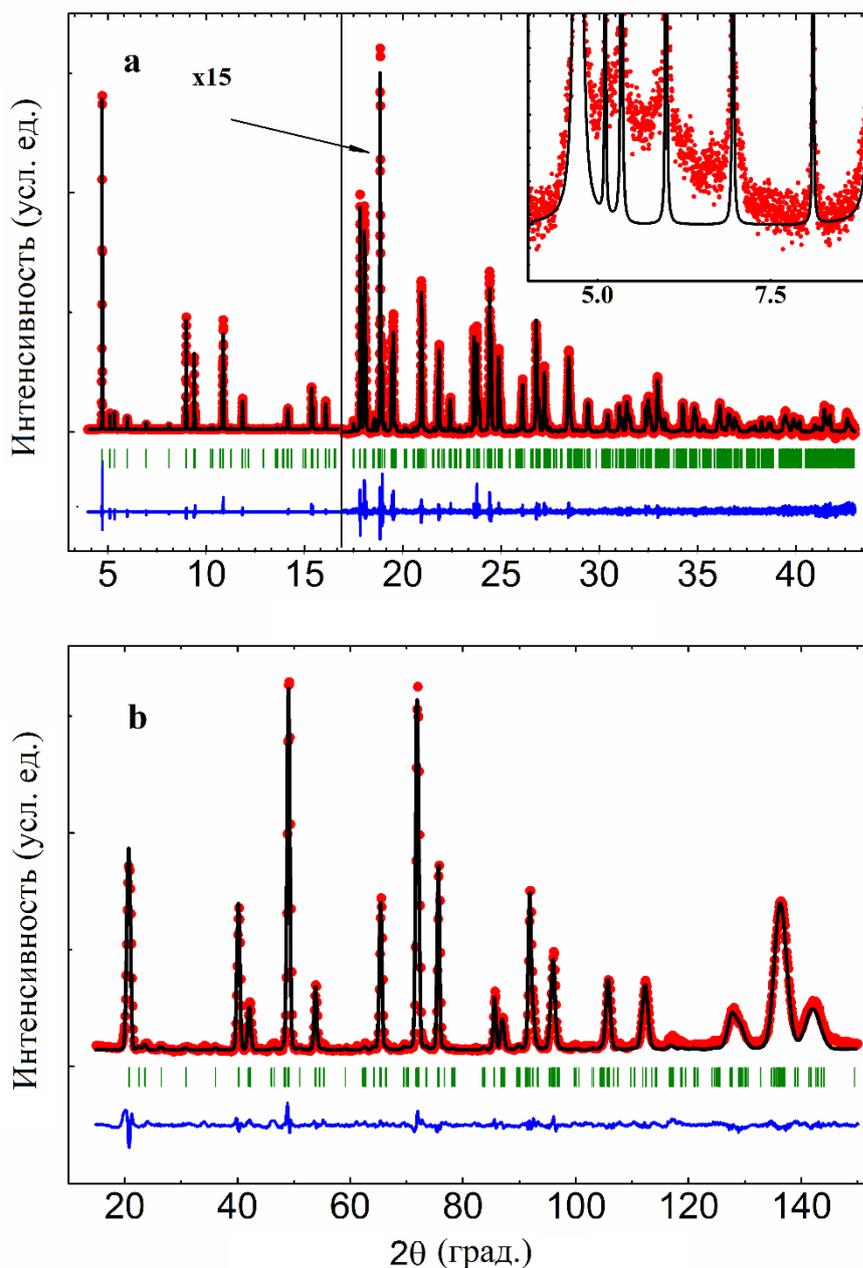


Рисунок 3.1. Совместный полнопрофильный анализ данных дифракции (а) синхротронного излучения (ID31,  $\lambda = 0.3999 \text{ \AA}$ ) и (б) нейтронов (SSPD,  $\lambda = 1.754 \text{ \AA}$ ) для  $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$  при комнатной температуре. Красные точки — экспериментальные данные, черные сплошные линии — расчетный профиль, синие сплошные линии — разница между экспериментом и модельными кривыми, смещенная вниз для удобства. Зеленые вертикальные риски соответствуют брэгговским отражениям от кристаллической структуры. Правая часть на Рисунке 3.1а умножена на коэффициент 15 для наглядности. Вставка: малоугловая область данных дифракции синхротронного излучения, содержащая аномальный пологий фон вблизи сверхструктурного отражения.

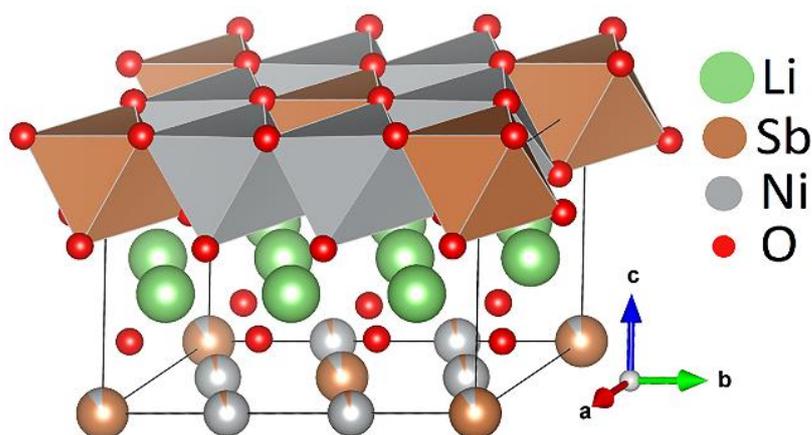


Рисунок 3.2. Уточненная кристаллическая структура  $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$ . Сотообразный слой в плоскости  $ab$  образован шестью  $\text{NiO}_6$  октаэдрами, окружающих один  $\text{SbO}_6$  октаэдр. Частичная цветовая заливка шаров соответствует наличию структурного Ni/Sb замещения на уровне 10%.

Таблица 3.1. Кристаллографические данные для  $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$  при комнатной температуре. Пространственная группа  $C/2m$ , параметры решетки:  $a = 5.18434(2) \text{ \AA}$ ,  $b = 8.97119(3) \text{ \AA}$ ,  $c = 5.16103(3) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 109.7046(3)^\circ$ , объем элементарной ячейки  $V_{\text{cell}} = 225.9821(15) \text{ \AA}^3$ . Факторы сходимости для синхротронных дифракционных данных:  $R_p = 3.94 \%$ ,  $R_{wp} = 6.12 \%$ ,  $R_{\text{exp}} = 1.91 \%$ ; для нейтронограммы:  $R_p = 3.93 \%$ ,  $R_{wp} = 5.44 \%$ ,  $R_{\text{exp}} = 2.58\%$ ; общий  $\chi^2 = 7.35$ .  $U_{\text{iso}}$  используется для тепловых параметров.

Атом	Позиция Вайкоффа	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$U_{\text{iso}} \times 100 (\text{Å}^2)$	Заселенность позиции.
Ni	4g	0	1/3	0	0.18(2)	0.8
Sb	4g	0	1/3	0	0.20(3)	0.2
Sb	2a	0	0	0	0.18(2)	0.9
Ni	2a	0	0	0	0.20(3)	0.1
O(1)	4j	0.7597(10)	0	0.2258(12)	0.085(3)	1
O(2)	8j	0.2365(8)	0.1564(4)	0.2332(7)	0.085(3)	1
Li(1)	4h	0	0.163(2)	1/2	0.59(2)	1
Li(2)	2d	0	1/2	1/2	0.59(2)	1

В ходе уточнения дифракционных картин, тепловые параметры атома никеля принимали аномально низкие значения, что в первую очередь было ассоциировано с частичным замещением его кристаллографической позиции другими

структурными элементами. В первую очередь была проверена возможность смешивания между ионами Li и Ni, которое наблюдается в ряде родственных соединений и играет большую роль с точки зрения электродных свойств для литий-ионных батарей. Никакого заметного уменьшения величины невязки между модельной кривой и экспериментальными данными при таком подходе обнаружено не было. С другой стороны, был рассмотрен вариант с частичным замещением между катионами сурьмы и никеля, оба из которых расположены в сотообразной плоскости в кристаллографических позициях 2a и 4g соответственно. Таким образом, лучшее уточнение дифракционных картин было достигнуто при учете фиксированного смешивания Ni/Sb на уровне 10% (Таблица 3.1), что обеспечивает сохранение исходной стехиометрии соединения. Однако, ввиду существенной разницы в степенях окисления и в размере ионных радиусов случайное смешивание  $Ni^{2+}/Sb^{5+}$  является крайне маловероятным. Наиболее правдоподобной гипотезой в данном случае является наличие дефектов упаковки в структуре, которые проявляются как случайные сдвиги жестко упорядоченных сотообразных слоев друг относительно друга. При этом, реальная кристаллическая структура является реализацией различных способов укладки сотовых слоев, которые сосуществуют друг с другом. Фактически в этом случае формируются различные последовательности атомов вдоль кристаллографического направления *c*, что приводит к "искусственному" наличию замещения кристаллографических позиций, наблюдаемого в эксперименте. Подобное поведение характерно слоистым системам и было отмечено ранее в работах [18, 65, 89, 90]. Синхротронные дифракционные данные (вставка на Рисунке 3.1) демонстрируют наличие пологого аномального фона в области сверхструктурных рефлексов, что также подтверждает гипотезу о наличии дефектов упаковки в структуре.

Благодаря высокому разрешению линии ID31 было установлено существенное *hkl*-зависимое уширение дифракционных пиков, по сравнению с функцией разрешения, полученной для стандартного кремниевого образца. Для учета этого эффекта была использована феноменологическая анизотропная микроструктурная модель, предложенная Стивенсом [91] и реализованная в

программном пакете FullProf. Таким образом, по анализу зависимости ширины и формы брэгговских пиков от угла рассеяния было установлено, что максимальные деформации в структуре распространяются вдоль кристаллографического направления  $c$ , что свидетельствует о наличии дефектов упаковки, которые оказывают влияние на установление сверхструктурного упорядочения в соединении. Однако, как видно на вставке на Рисунке 3.1, феноменологический подход, который учитывает анизотропное уширение пиков и катионное замещение в сотообразном слое, не полностью описывает наблюдаемую картину дифракции. Для дальнейшего описания пологого фона в области сверхструктурных рефлексов необходимо привлечение дополнительного программного обеспечения, такого как FAULTS [92], которое учитывает формирование различных последовательностей упаковки слоев и их вероятности возникновения в реальной кристаллической структуре. Тем не менее, качественный результат, полученный на данном этапе, более чем достаточен для дальнейшего анализа магнитных свойств соединения  $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$ .

В результате комбинированного полнопрофильного анализа дифракционных данных была получена информация о межатомных связях и углах в структуре с высокой точностью, значения для которых указаны в Таблице 3.2. Стоит отметить, что моноклинная симметрия допускает искажения кислородных октаэдров  $\text{NiO}_6$  и  $\text{SbO}_6$  в сотообразном слое. Однако, никаких значительных изменений в длинах связей  $\text{Ni}-\text{O}$  и  $\text{Sb}-\text{O}$ , а также в катион-анион-катионных углах не было выявлено. Примечательно, что, несмотря на низкую симметрию пространственной группы, гексагональное упорядочение атомов  $\text{Ni}$  является практически идеальным: все неэквивалентные расстояния  $\text{Ni}-\text{Ni}$  между ближайшими соседями в сотообразном слое незначительно отличаются только в третьем порядке. Валентные углы  $\text{Ni}-\text{Ni}-\text{Ni}$  в гексагональной структуре принимают значения близкие к  $120^\circ$  в пределах ошибки. Средние значения длин связей  $\text{Ni}-\text{O}$ ,  $\text{Sb}-\text{O}$  и  $\text{Li}-\text{O}$  хорошо согласуются с суммами соответствующих ионных радиусов по Шеннону [93].

Таблица 3.2. Основные межатомные расстояния и валентные углы в структуре  $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$ .

Межатомные расстояния (Å)		Расстояния между разными Ni – Ni парами (Å)		Валентные углы (град.)	
Ni – O(2)	2.115(3) x2	Ближайшие	2.992 x2	Ni–Ni–Ni	120.05
Ni – O(1)	2.085(4) x2	соседи (NN)	2.990 x1		119.98
Ni – O(2)	2.104(2) x2				
Среднее	2.101			Ni–O(1)–Ni	91.63
Сумма радиусов [93]	2.09	NNN	5.180 x4	Ni–O(2)–Ni	90.31
			5.184 x2		
Li(1) – O(1)	2.123(11) x2				
Li(1) – O(2)	2.262(13) x2				
Li(1) – O(2)	2.131(3) x2	NNNN	5.973 x2		
Среднее	2.172		6.005 x1		
Li(2) – O(1)	2.258(4)x2				
Li(2) – O(2)	2.113(3) x2	Соседние	5.161 x2		
Среднее	2.186	слои			
Сумма радиусов [93]	2.16				
Sb – O(1)	1.972(4) x2				
Sb – O(2)	1.981(5) x4				
Среднее	1.976				
Сумма радиусов [93]	2.00				

С точки зрения магнитных свойств важное значение играют валентные углы и расстояния между магнитными атомами в структуре. Связано это с тем, что магнитные взаимодействия и их природа, главным образом определяются ближайшим окружением и взаимным перекрытием электронных оболочек магнитных и немагнитных атомов. Валентные углы Ni–O–Ni, которые связывают ближайшие атомы никеля через атомы кислорода принимают значения, близкие к  $90^\circ$  (Таблица 3.2). Таким образом, согласно правилам Гуденафа-Канамори, в случае наполовину заполненных  $e_g$  орбиталей магнитных атомов возможно

ферромагнитное суперобменное взаимодействие через электронную оболочку немагнитных атомов. Другая особенность заключается в том, что расстояние между соседними магнитоактивными слоями оказывается сравнимым с расстояниями Ni-Ni между атомами в слоистой структуре: для вторых соседей это расстояние принимает меньшее значение, а третьи соседи оказываются сильнее удалены друг от друга. Однако, ввиду отсутствия прямого обмена, организованного за счет перекрытия электронных  $d$ -оболочек, магнитное взаимодействие между атомами Ni в соседних слоях проходит по более сложному пути (супер-суперобмен Ni $\cdots$ O $\cdots$ Na $\cdots$ O $\cdots$ Ni) и исследуемое соединение может быть отнесено к квазидвумерным системам.

### 3.1.2 Магнитные свойства.

Для дальнейшего анализа были тщательно изучены статические и динамические магнитные свойства  $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$ . Для этого была использована малая партия образца, изготовленная по той же методике, что и для структурных исследований. Измерения и анализ данных были выполнены на кафедре физики низких температур и сверхпроводимости МГУ и предоставлены Е.А. Зверевой.

Температурная зависимость магнитной восприимчивости в слабом магнитном поле  $B = 0.1$  Тл демонстрирует наличие резкого пика, что свидетельствует об антиферромагнитном фазовом переходе и установлении дальнего магнитного порядка при температуре Нееля  $T_N \approx 15$  К (Рисунок 3.3а) [75]. Высокотемпературная часть магнитной восприимчивости была аппроксимирована законом Кюри-Вейсса с добавлением температурно-независимого члена  $\chi_0$ :

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

Было установлено, что температура Вейсса  $\Theta$  принимает небольшое положительное значение 8 К, что свидетельствует о преобладающем ферромагнитном взаимодействии в системе. Несмотря на то, что поведение магнитной восприимчивости характерно для антиферромагнитного упорядочения, малое значение температуры Вейсса говорит о наличии конкуренции ФМ и АФМ

взаимодействий в системе. Согласно выражению для константы Кюри  $C = N_A \cdot \mu_{eff}^2 \cdot \mu_B^2 / 3k_B$  была определена величина эффективного магнитного момента  $\mu_{eff} = 4.3 \mu_B$ , которая находится в полном согласии с теоретическим значением магнитного момента для иона  $Ni^{2+}$  в высокоспиновом состоянии с  $S = 1$ :  $\mu_{theor}^2 = g^2 \mu_B^2 nS(S + 1) \approx 2.1 \mu_B^2 / f.u.$  Для вычисления использовалось усредненное значение для  $g$ -фактора  $g = 2.15$ , полученное экспериментально из ЭПР, которые демонстрируют присутствие одиночной уширенной линии, вероятно, отвечающей сигналу от ионов  $Ni^{2+}$  в октаэдрическом кислородном окружении. Было установлено, что ширина линии поглощения практически линейно уменьшается с понижением температуры и проходит через широкий максимум при 120 К, а затем резко возрастает (вставка Рисунок 3.3а). Такое поведение свидетельствует о наличии сильных спиновых корреляций ближнего порядка и характерно для фрустрированных и низкоразмерных систем [75].

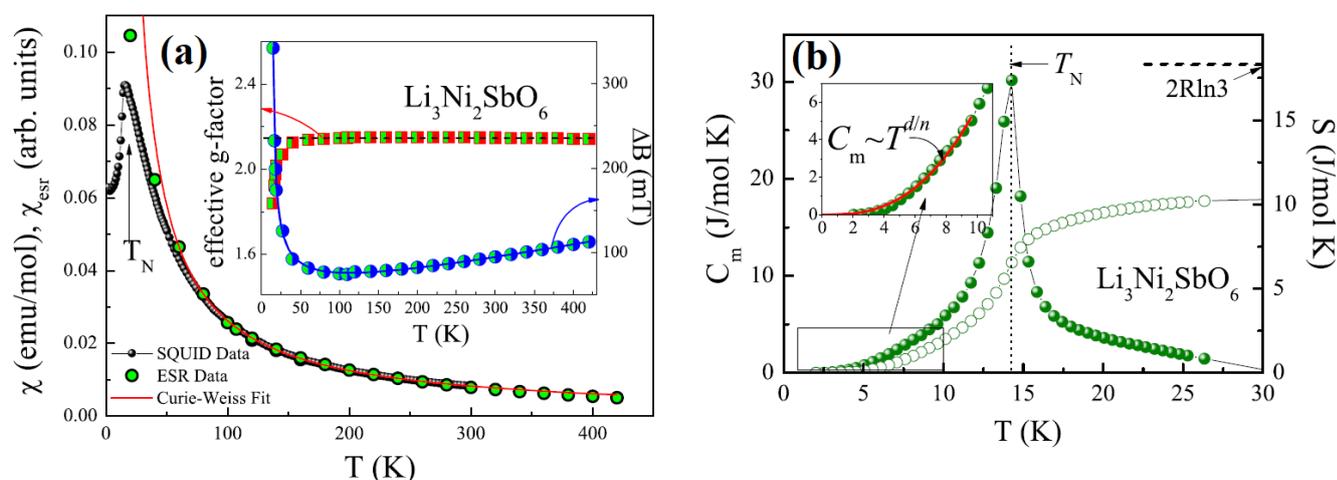


Рисунок 3.3. (а) Температурные зависимости магнитной восприимчивости в поле  $B = 0.1$  Тл (черные заполненные символы) и интегральной интенсивности ЭПР (зеленые символы) для  $Li_3Ni_2SbO_6$ . Результат аппроксимации экспериментальных данных по закону Кюри-Вейсса представлен красной сплошной кривой. На вставке: температурные зависимости эффективного  $g$ -фактора (красные квадраты) и ширины линии ЭПР (синие кружки). (б) Магнитная теплоемкость (заполненные кружки) и магнитная энтропия (полые кружки) в нулевом магнитном поле [75].

На Рисунке 3.3b представлена температурная зависимость магнитной теплоемкости для  $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$ . Для вычитания решеточного вклада были дополнительно проведены измерения специально синтезированного немагнитного изоструктурного аналога  $\text{Li}_3\text{Zn}_2\text{SbO}_6$ . Полученные результаты демонстрируют отчетливую аномалию  $\lambda$ -типа, характерную для установления дальнего магнитного порядка при низких температурах. Из положения максимума на магнитной теплоемкости была определена температура Нееля  $T_N \approx 14$  К, которая находится в согласии с данными по магнитной восприимчивости.

### 3.1.2 Низкотемпературная дифракция нейтронов.

Результаты эксперимента по низкотемпературной дифракции нейтронов на  $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$ , проведенного на дифрактометре G4.1 (LLB, Saclay, France), представлены на Рисунке 3.4. Полученные нейтронограммы демонстрируют появление дополнительного магнитного нейтронного рассеяния при температурах ниже 15 К.

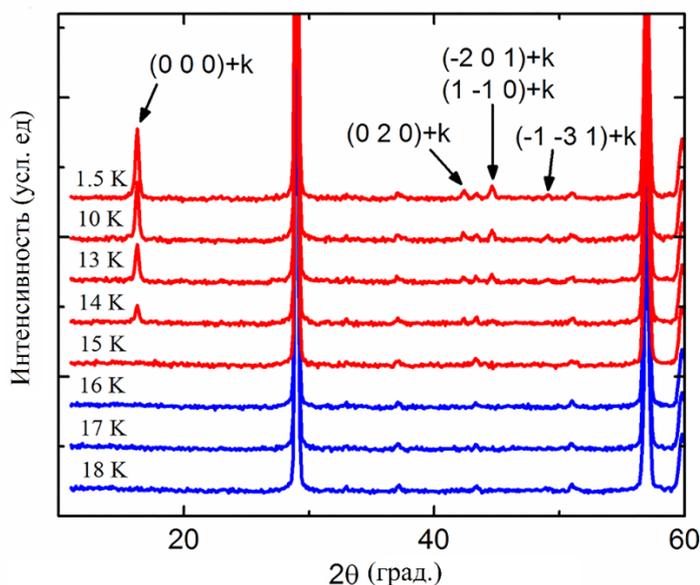


Рисунок 3.4. Температурная эволюция данных дифракции нейтронов на  $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$  (G4.1,  $\lambda = 2.428$  Å). Подписаны и обозначены стрелками наиболее интенсивные дополнительные отражения, связанные с образованием дальнего магнитного порядка.

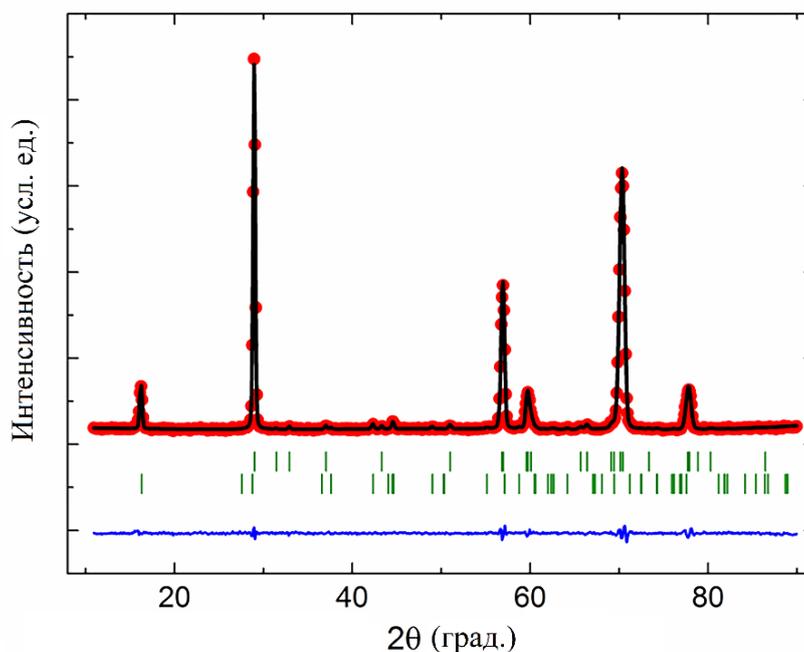


Рисунок 3.5. Результат полнопрофильного анализа  $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$  нейтронограммы при 1.5 К (G4.1,  $\lambda = 2.428 \text{ \AA}$ ). Красные точки — экспериментальные данные, черная сплошная линия — расчетный профиль, синяя сплошная линия — разница между экспериментальными данными и модельной кривой, смещенная вниз для удобства. Брэгговские отражения, соответствующие рассеянию нейтронов на атомной (верхний ряд) и магнитной структуре (нижний ряд), представлены в виде зеленых вертикальных рисок.

Наличие брэгговских отражений на новых позициях, особенно в пределах углов меньших, чем угловое положение первого (001) ядерного отражения, указывает на антиферромагнитную природу спинового упорядочения. Угловые положения магнитных пиков не изменяются во всем наблюдаемом температурном диапазоне 1.5 – 15 К. Интенсивность магнитного рассеяния натуральным образом уменьшается при увеличении температуры, что связано с уменьшением величины эффективного магнитного момента за счет возрастающих температурных флуктуаций. Кроме того, не было обнаружено существенного изменения в магнитном рассеянии в диапазоне температур 1.5 – 10 К, что свидетельствует об установлении дальнего магнитного порядка в системе. Таким образом, величины и направления магнитных моментов в упорядоченном состоянии могут быть точно определены по анализу положений и интенсивностей магнитных отражений.

На Рисунке 3.5 представлен результат обработки по методу Ритвельда нейтронограммы, измеренной при  $T = 1.5$  К. Установлено, что все магнитные пики могут быть проиндексированы с соразмерным вектором распространения  $k = (1/2 \ 1/2 \ 0)$ . Соответствующая магнитная элементарная ячейка удвоена вдоль кристаллографических осей  $a$  и  $b$  по сравнению с моноклинной элементарной ячейкой кристаллической фазы  $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$ , в то время как ее размер вдоль направления  $c$  не изменяется. В структуре имеются четыре атома никеля в 4g позиции, два из которых связаны друг с другом ввиду центрировки решетки. Позиции симметрично-независимых магнитных атомов указаны в Таблице 3.3. Их магнитные моменты связаны операторами симметрии, которые накладывают определенные ограничения на направления и величины. Использование теоретико-группового анализа, основанного на идентифицированном векторе распространения  $k = (1/2 \ 1/2 \ 0)$  и пространственной группе  $C2/m$ , приводит к наличию двух одномерных неприводимых представлений. Полное магнитное представление может быть записано следующим образом:

$$\Gamma_{mag} = 3\Gamma_1^1 + 3\Gamma_2^1 \quad (3.1)$$

Базисные векторы соответствующих неприводимых представлений (или Фурье-компоненты намагниченности) приведены в Таблице 3.3. Они были рассчитаны с использованием программы `BasIreps`, которая входит в пакет `Fullprof`. Таким образом, оба неприводимых представления  $\Gamma_1$  и  $\Gamma_2$  имеют по три базисных вектора, которые позволяют независимо варьировать компоненты магнитного момента  $\text{Ni}^{2+}$  вдоль всех кристаллографических осей  $a$ ,  $b$  и  $c$  (Таблица 3.3). Кроме того, спиновое упорядочение в сотообразных плоскостях зависит от симметрии неприводимых представлений:  $\Gamma_1$  соответствует магнитному порядку типа зигзаг, а  $\Gamma_2$  соответствует страйповой спиновой структуре.

Магнитная структура при низкой температуре была решена методом Ритвельда через добавление базисных векторов и информации о симметрии магнитной решетки во входной файл `Fullprof`.

Таблица 3.3. Базисные вектора двух неприводимых представлений для пространственной группы  $C2/m$  и вектора распространения  $k = (1/2 \ 1/2 \ 0)$ . Два симметрично-независимых положения Ni-1 и Ni-2 с координатами  $(0 \ 1/3 \ 0)$  и  $(0 \ -1/3 \ 0)$  соответствуют 4g позиции атома никеля в кристаллической структуре.

Неприводимое представление	Базисные вектора			Магнитная структура
		Ni-1	Ni-2	
$\Gamma_1$	$\Psi_1$	(100)	(-100)	зигзаг
	$\Psi_2$	(010)	(0-10)	
	$\Psi_3$	(001)	(00-1)	
$\Gamma_2$	$\Psi_1$	(100)	(100)	страйп
	$\Psi_2$	(010)	(010)	
	$\Psi_3$	(001)	(001)	

Возможные неприводимые представления были протестированы путем уточнения нейтронограммы с магнитными отражениями при  $T = 1.5$  К с использованием масштабирующего фактора и профильных параметров, определенных при уточнении кристаллической структуры выше температуры фазового перехода. Лучшая подгонка данных модельной кривой наблюдалась при рассмотрении магнитной структуры, связанной с неприводимым представлением  $\Gamma_1$ . Соответствующее спиновое упорядочение представлено на Рисунке 3.6. Оно соответствует известной в литературе магнитной структуре типа зигзаг, которая может быть представлено как ФМ зигзагообразные цепочки АФМ образом связанные в сотообразной плоскости, что хорошо видно на Рисунке 3.6. В нашем случае магнитные моменты ионов  $Ni^{2+}$  оказались ориентированы перпендикулярно кристаллографической плоскости  $ab$ .

Полученный экспериментальный результат подтверждает теоретически предсказанную спиновую структуру в рамках расчетов из первых принципов и метода обобщенного градиентного приближения [75]. Следует отметить, что в работе [75] межслоевое магнитное взаимодействие оказалось АФМ, но соответствующий обменный интеграл пренебрежимо мал по сравнению с

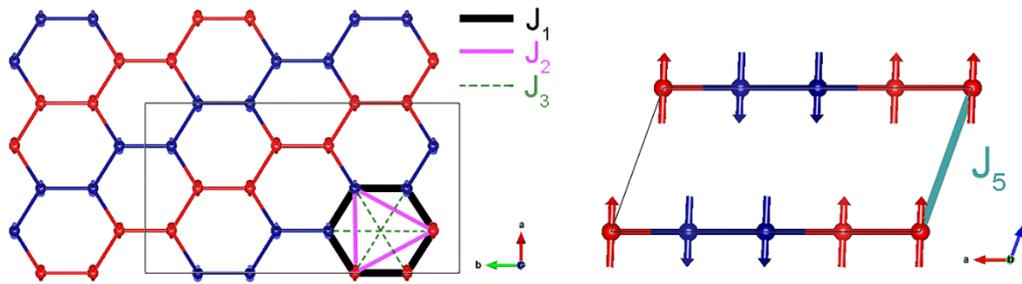


Рисунок 3.6. Модель магнитной структуры и обменная схема  $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$  при  $T = 1.5\text{K}$ . Магнитная элементарная ячейка удвоена вдоль кристаллографических направлений  $a$  и  $b$  по сравнению с кристаллической ячейкой. Противоположные направления спинов обозначены красным и синим цветом соответственно. Линиями разного цвета обозначены обменных взаимодействия  $J_i$  между различными соседями.

внутрислоевыми обменов. В отличие от теории, наши нейтронные исследования ясно показали, что соседние магнитные слои должны быть связаны ферромагнитным образом. Этот результат является следствием симметрии пространственной группы  $C2/m$  и вектора распространения  $k = (1/2 \ 1/2 \ 0)$ .

В результате уточнения нейтронограммы при  $T = 1.5\text{ K}$  была получена несколько уменьшенная величина магнитного момента в упорядоченном состоянии  $M = 1.62(2) \mu_B/\text{Ni}$  по сравнению с теоретическим значением для спина  $S = 1$ . В первую очередь это связано с особенностями проведенного эксперимента: рассеянные нейтроны позволяют получить информацию об усредненной магнитной структуре и, как следствие, об усредненных магнитных моментах. Соответствующая величина может быть уменьшена за счет температурных флуктуаций и/или ввиду фрустрации обменных взаимодействий в исследуемой системе, которая играет роль при рассмотрении по крайней мере двух обменных взаимодействий  $J_1$  и  $J_2$ . С другой стороны, уменьшение величины магнитного момента может быть связано с наличием дефектов упаковки. В этом случае происходит нарушение дальнего магнитного упорядочения между магнитными слоями, в результате чего интенсивность магнитных пиков уменьшается из-за наличия смещенных слоев в кристаллической структуре. Аналогичная ситуация наблюдалась ранее для соединений  $\text{Cu}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$  и  $\text{Cu}_3\text{Co}_2\text{SbO}_6$  [65].

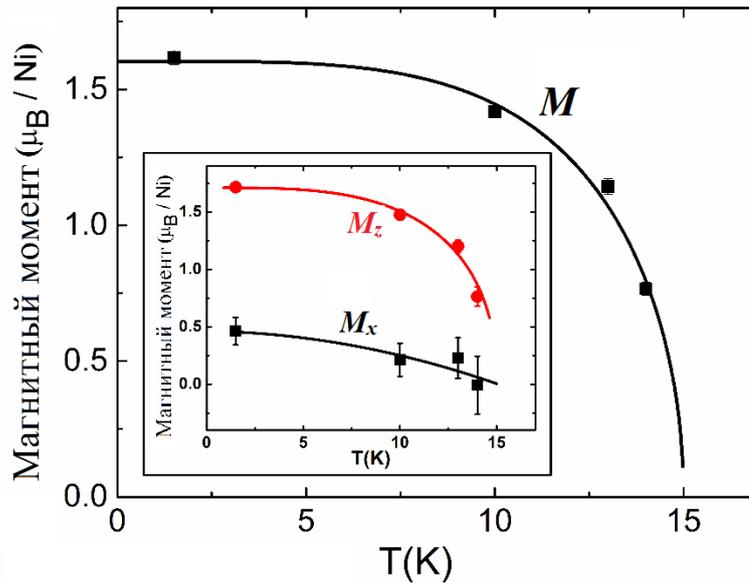


Рисунок 3.7. Температурные зависимости величины полного магнитного момента в  $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$ , а также его проекций на кристаллографические оси  $a$  ( $M_x$ ) и  $c$  ( $M_z$ ), полученные в результате полнопрофильного анализа нейтронографических данных при различных температурах.

Наиболее интересным является тот факт, что нейтронные измерения свидетельствуют о наличии определенного наклона спинов ионов  $\text{Ni}^{2+}$  в упорядоченном состоянии и изменении этого наклона с температурой. Температурные зависимости величины полного магнитного момента, а также его проекций на кристаллографические оси  $a$  ( $M_x$ ) и  $c$  ( $M_z$ ) представлены на Рисунке 3.7. Установлено, что при температуре чуть ниже  $T_N = 15$  К спины ионов  $\text{Ni}^{2+}$  направлены вдоль кристаллографической оси  $c$ , которая расположена под углом  $\beta \approx 110^\circ$  к плоскости  $ab$ . Но при понижении температуры спины наклоняются и впоследствии стабилизируются практически перпендикулярно сотообразным слоям  $\text{Ni}_2\text{SbO}_6$ . В результате общий угол наклона магнитных моментов от оси  $c$  составляет  $15.6^\circ$ . Вопрос о том, является ли наблюдаемое изменение постепенным или происходит скачком является открытым и требует дополнительных исследований. Тем не менее, перпендикулярное сотообразным слоям упорядочение магнитных моментов согласуется с результатами, полученными ранее по данным ядерно-магнитного резонанса  ${}^7\text{Li}$  ( $I = 3/2$ ) и на основе расчета теории функционала плотности [75].

## 3.2 Особенности спинового порядка в системах со спином $S = 3/2$ на примере двух кобальтсодержащих соединений $A_3Co_2SbO_6$ ( $A = Na, Li$ )

### 3.2.1 Особенности кристаллической структуры.

Поликристаллический образец  $Na_3Co_2SbO_6$  был получен с использованием твердофазного синтеза, а для  $Li_3Co_2SbO_6$  был применен метод ионного обмена из натриевого аналога. Детали синтеза, используемые реактивы и температуры были ранее опубликованы в работах [21, 94]. Первоначальная структурная характеристика образцов производилась под руководством к.х.н., доцента Химического факультета ЮФУ В.Б. Налбандяна. Кристаллическая структура обоих соединений образована слоистым квазидвумерным упорядочением сотообразных слоев, образованных атомами кобальта (в центре каждой соты расположен атом сурьмы), которые разделены немагнитными слоями щелочных металлов. Структурная организация подобна описанному в предыдущем параграфе изоструктурному соединению  $Li_3Ni_2SbO_6$ .

Аналогично  $Li_3Ni_2SbO_6$ , для  $Na_3Co_2SbO_6$  возникла проблема выбора пространственной группы ввиду невозможности зафиксировать расщепление кристаллических рефлексов на дифрактограммах из-за недостаточного разрешения лабораторного рентгеновского дифрактометра [56, 94]. Однако, для описания кристаллической структуры, модель с моноклинной сингонией продемонстрировала лучшее соответствие экспериментальным данным, нежели тригональная  $P3_1I2$ . Кроме того, для уточнения последней необходимо учитывать большее количество переменных параметров, что заведомо может привести к нерелевантному результату. Решение для кристаллической структуры  $Na_3Co_2SbO_6$  в рамках моноклинной пространственной группы  $C2/m$  было успешно получено на основе нейтронных данных [56, 94, 95]. Для исследования деталей кристаллической структуры нами был проведен эксперимент по порошковой дифракции нейтронов и синхротронного излучения при комнатной температуре. Полученные дифракционные картины совместно с результатами комбинированного полнопрофильного анализа представлены на Рисунке 3.8.

Использование синхротронной линии высокого разрешения и интенсивности ID31 позволило впервые обнаружить расщепление дифракционных пиков от кристаллической структуры, что говорит в пользу моноклинной модели. Структурные параметры, полученные в результате полнопрофильного уточнения, приведены в Таблице 3.4. Стоит отметить, что наличие немагнитных слоев, содержащих атомы Na, приводит к увеличению параметра решетки  $c$  по сравнению с литиевым аналогом (Таблица 3.1) из-за большего ионного радиуса.

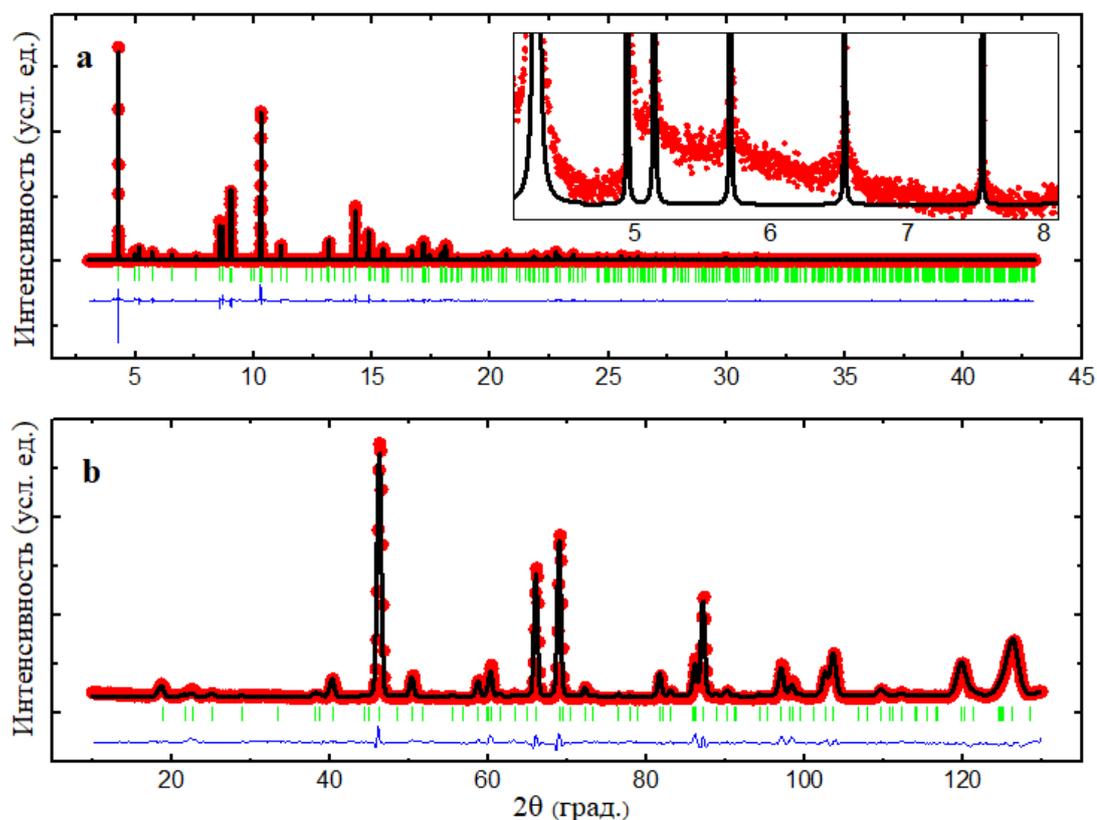


Рисунок 3.8. Совместный полнопрофильный анализ данных дифракции (а) синхротронного излучения (ID31,  $\lambda = 0.3999 \text{ \AA}$ ) и (b) нейтронов (SSPD,  $\lambda = 1.754 \text{ \AA}$ ) для  $\text{Na}_3\text{Co}_2\text{SbO}_6$  при комнатной температуре [95]. Красные точки — экспериментальные данные, черные сплошные линии — расчетный профиль, синие сплошные линии — разница между экспериментальными данными и модельными кривыми, смещенная вниз для удобства, а зеленые вертикальные риски соответствуют брэгговским отражениям от кристаллической структуры. Вставка: малоугловая область данных дифракции синхротронного излучения, содержащая аномальный пологий фон в области сверхструктурных отражений.

Таблица 3.4. Кристаллографические данные для  $\text{Na}_3\text{Co}_2\text{SbO}_6$  при комнатной температуре [95]. Пространственная группа  $C/2m$ , параметры решетки:  $a = 5.36504(4) \text{ \AA}$ ,  $b = 9.27916(7) \text{ \AA}$ ,  $c = 5.65561(4) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 108.4991(5)^\circ$ , объем элементарной ячейки  $V_{cell} = 267.005(4) \text{ \AA}^3$ . Факторы сходимости для синхротронных дифракционных данных:  $R_p = 6.79 \%$ ,  $R_{wp} = 10.4 \%$ ,  $R_{exp} = 8.42 \%$ ; для нейтронограммы:  $R_p = 3.70 \%$ ,  $R_{wp} = 4.83 \%$ ,  $R_{exp} = 2.09 \%$ ; общий  $\chi^2 = 3.45$ .  $B_{iso}$  используется для тепловых параметров.

Атом	Позиция Вайкоффа	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$B_{iso} (\text{Å}^2)$	Заселенность позиции.
Co	4g	0	2/3	0	0.33(9)	0.95
Sb	4g	0	2/3	0	0.08(6)	0.05
Sb	2a	0	0	0	0.08(6)	0.92
Co	2a	0	0	0	0.33(9)	0.08
O(1)	4j	0.256(1)	1/2	0.203(2)	0.39(3)	1
O(2)	8j	0.271(1)	0.3404(6)	0.7954(9)	0.74(4)	1
Na(1)	4h	0	0.332(1)	1/2	0.898(9)	1
Na(2)	2d	0	1/2	1/2	0.897(9)	1

Для нивелирования отрицательных тепловых параметров атомов кобальта и сурьмы было введено частичное Co/Sb замещение по аналогии с  $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$ . Как и в предыдущем случае, данный факт может являться следствием наличия ошибок упаковки в структуре, на что однозначно указывает присутствие аномального пологого фона в области сверхструктурных отражений (вставка на Рисунке 3.8). Стоит отметить, что в процессе полнопрофильного анализа не было выявлено никакого дополнительно замещения между атомами Na и Co.

Структурная информация об основных межатомных связях и углах представлена в Таблице 3.5. Средние значения длин M—O связей хорошо согласуются с суммами соответствующих ионных радиусов по Шеннону [93]. Валентные углы между ближайшими ионами кобальта близки к  $90^\circ$ , но принимают несколько большие значения. Вероятно, наблюдаемое различие является следствием наличия конкуренции между кулоновскими силами и косвенным обменным взаимодействием между соседними магнитными ионами  $\text{Co}^{2+}$  через

кислородную электронную оболочку, которое должно иметь ферромагнитную природу, согласно правилам Гуденафа-Канамори.

Таблица 3.5. Основные межатомные расстояния и валентные углы в структуре  $\text{Na}_3\text{Co}_2\text{SbO}_6$ .

Межатомные расстояния (Å)	Расстояния между различными Co–Co парами (Å)		Валентные углы (град.)		
Co – O(1)	2.120(8) x2	Ближайшие	3.096 x2	Co–Co–Co	120.07
Co – O(2)	2.140(5) x2	соседи (NN)	3.093 x1		119.38
Co – O(1)	2.135(6) x2				
Среднее	2.132			Co–O(1)–Co	93.37
Сумма радиусов [93]	2.15	NNN	5.359 x4 5.365 x2	Co–O(2)–Co	92.5
Na(1) – O(1)	2.354(5) x2				
Na(1) – O(2)	2.479(11) x4				
Среднее	2.437	NNNN	6.186 x2		
Na(2) – O(1)	2.374(7) x2		6.192 x1		
Na(2) – O(2)	2.434(9) x4				
Среднее	2.414	Соседние	5.656 x2		
Сумма радиусов [93]	2.42	слои			
Sb – O(1)	2.038(6) x4				
Sb – O(2)	2.002(10) x2				
Среднее	2.026				
Сумма радиусов [93]	2.00				

В отличие от исходного натриевого прекурсора, дифракционные данные для  $\text{Li}_3\text{Co}_2\text{SbO}_6$  свидетельствуют о явном понижении симметрии кристаллической решетки. Первоначальная структурная характеристика соединения была проведена доцентом кафедры общей и неорганической химии ЮФУ И.Л. Шукаевым по данным рентгеновского дифрактометра Rigaku [94].

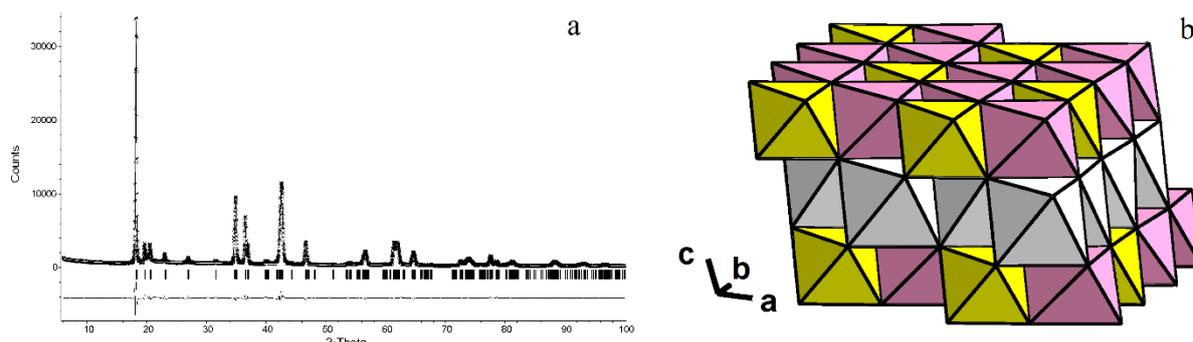


Рисунок 3.9. (а) Результат полнопрофильного анализа данных рентгеновской дифракции на  $\text{Li}_3\text{Co}_2\text{SbO}_6$  при комнатной температуре [94]. Звездочки — экспериментальные данные, сплошная линия — расчетный профиль, смещенная сплошная линия — разница между экспериментальными данными и модельной кривой. Брэгговские отражения, соответствующие рассеянию нейтронов на атомной структуре, представлены в виде вертикальных рисок. (б) Общий вид кристаллической структуры  $\text{Li}_3\text{Co}_2\text{SbO}_6$ . Кислородные октаэдры вокруг Sb и Co показаны желтым и розовым цветом соответственно. Атомы Li в серых октаэдрах находятся в прослойке между сотообразными магнитными слоями

Полнопрофильный анализ рентгеновской дифрактограммы при комнатной температуре показал удовлетворительное уточнение для моноклинной модели с использованием пространственной группы  $C2/m$  (Рисунок 3.9а), однако, для получения устойчивого решения были использованы некоторые ограничения. Полный состав был зафиксирован, а все атомные позиции считались полностью заселенными. В первую очередь была проверена возможность наличия атомного замещения в структуре. Небольшое улучшение подгонки было достигнуто при рассмотрении смещения между атомами Li и Co. Но, ввиду малости наблюдаемых эффектов, данное предположение может быть исключено из внимания. Также в процессе полнопрофильного анализа рентгенограмм более качественный результат был получен при добавлении варьируемых параметров, отвечающих за ошибки упаковки и анизотропное уширение пиков. Кристаллическая структура  $\text{Li}_3\text{Co}_2\text{SbO}_6$  представлена на Рисунке 3.9б [94].

Для изучения деталей кристаллической структуры  $\text{Li}_3\text{Co}_2\text{SbO}_6$  был проведен эксперимент по порошковой дифракции нейтронов при комнатной температуре.

Нейтроннограмма, полученная на дифрактометре высокого разрешения 3Т2 (LLB, Saclay, France), с результатом полнопрофильного анализа представлена на Рисунке 3.10. Было обнаружено несколько дополнительных пиков значительно меньшей интенсивности по сравнению с основной фазой, которые вероятно принадлежат неизвестной примеси, ранее незамеченной в рентгеновской дифракции. Основные результаты полнопрофильного анализа в виде структурных данных представлены в Таблицах 3.6-3.7. Стоит отметить, что согласно работе Шеннона [93],  $\text{Co}^{2+}$  обладает большим ионным радиусом по сравнению с  $\text{Ni}^{2+}$ , что приводит к увеличению параметров решетки и, как следствие, к увеличению объема элементарной ячейки по сравнению с изоструктурным  $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$  (Таблица 3.1). В процессе полнопрофильного анализа, было допущено наличие структурного замещения атомов в разных кристаллографических позициях, но это не привело к существенному улучшению модельного описания экспериментальных данных.

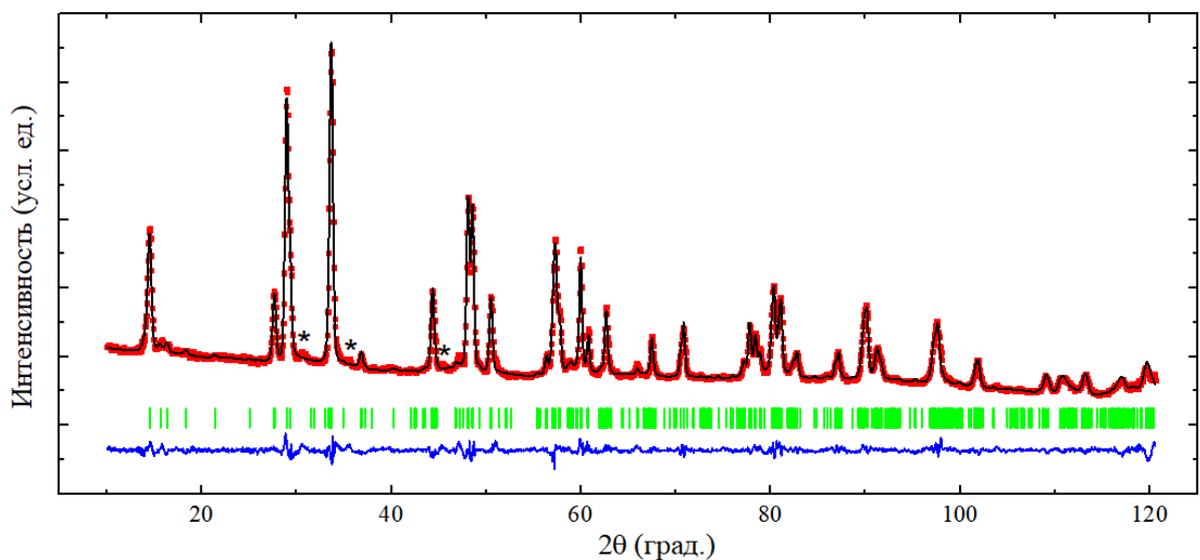


Рисунок 3.10. Результат полнопрофильного анализа  $\text{Li}_3\text{Co}_2\text{SbO}_6$  нейтроннограммы при комнатной температуре (3Т2,  $\lambda = 1.23 \text{ \AA}$ ). Красные точки — экспериментальные данные, черная сплошная линия — расчетный профиль, синяя сплошная линия — разница между экспериментальными данными и модельной кривой, смещенная вниз для удобства. Брэгговские отражения, соответствующие рассеянию нейтронов на атомной структуре, представлены в виде зеленых вертикальных рисок. Звездочками отмечены пики от неизвестной примеси.

Таблица 3.6. Кристаллографические данные для  $\text{Li}_3\text{Co}_2\text{SbO}_6$  при комнатной температуре. Пространственная группа  $C/2m$ , параметры решетки:  $a = 5.2356(1) \text{ \AA}$ ,  $b = 9.0464(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 5.1717(1) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 109.927(2)^\circ$ , объем элементарной ячейки  $V_{cell} = 230.29(1) \text{ \AA}^3$ . Факторы сходимости:  $R_p = 2.68 \%$ ,  $R_{wp} = 3.36 \%$ ,  $R_{exp} = 1.55 \%$ ; общий  $\chi^2 = 4.71$ .  $B_{iso}$  используется для тепловых параметров.

Атом	Позиция Вайкоффа	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$B_{iso} (\text{Å}^2)$	Заселенность позиции.
Co	4g	0	0.335(1)	0	1.5(2)	1
Sb	2a	0	0	0	0.3(1)	1
O(1)	4j	0.756(1)	0	0.228(1)	2.0(3)	1
O(2)	8j	0.2371(7)	0.1603(5)	0.231(1)	1.0(4)	1
Na(1)	4h	0	0.181(2)	1/2	0.9(1)	1
Na(2)	2d	0	1/2	1/2	1.3(1)	1

Стоит отметить, что использование исключительно нейтронных данных для уточнения кристаллической структуры позволяет получить детальную информацию, в том числе для структур, содержащих одновременно и легкие и тяжелые атомы. Таким образом, были определены позиции всех атомов с высокой точностью, даже несмотря на то, что параметры атомных смещений принимают довольно большие значения. Дополнительный синхротронный эксперимент позволил бы качественно и количественно улучшить полученный результат. В том числе открытым остается вопрос о наличии ошибок упаковки в  $\text{Li}_3\text{Co}_2\text{SbO}_6$ .

Таблица 3.7. Основные межатомные расстояния и валентные углы в структуре  $\text{Li}_3\text{Co}_2\text{SbO}_6$ .

Межатомные расстояния (Å)	Расстояния между				Валентные углы (град.)
	различными Ni – Ni парами		(Å)		
Co – O(2)	2.110(4) x2	Ближайшие	3.032 x2	Co–Co–Co	120.3
Co – O(1)	2.086(10) x2	соседи (NN)	2.994 x1		119.4
Co – O(2)	2.107(11) x2				
Среднее	2.11			Co–O(1)–Co	91.7
Сумма радиусов [93]	2.15	NNN	5.226 x4 5.236 x2	Co–O(2)–Co	90.9
Li(1) – O(1)	2.250(14) x2				
Li(1) – O(2)	2.140(13) x2				
Li(1) – O(2)	2.164(4) x2	NNNN	6.031 x2		
Среднее	2.18		6.052 x1		
Li(2) – O(1)	2.247(7) x2				
Li(2) – O(2)	2.151(4) x4	Соседние	5.172 x2		
Среднее	2.18	слои			
Сумма радиусов [93]	2.16				
Sb – O(1)	2.015(7) x2				
Sb – O(2)	2.016(4) x4				
Среднее	2.02				
Сумма радиусов [93]	2.00				

### 3.2.2 Магнитные свойства.

Температурные зависимости магнитной восприимчивости для  $\text{Na}_3\text{Co}_2\text{SbO}_6$  и  $\text{Li}_3\text{Co}_2\text{SbO}_6$  в слабом магнитном поле  $B = 0.1$  Тл представлены на Рисунке 3.11a,b соответственно [94]. При малых температурах на обоих графиках наблюдается резкий пик, который свидетельствует об установлении дальнего антиферромагнитного порядка. По положению максимума была оценена температура Нееля, которая принимает значения  $\approx 6.7$  К для  $\text{Na}_3\text{Co}_2\text{SbO}_6$  и  $\approx 9.9$  К

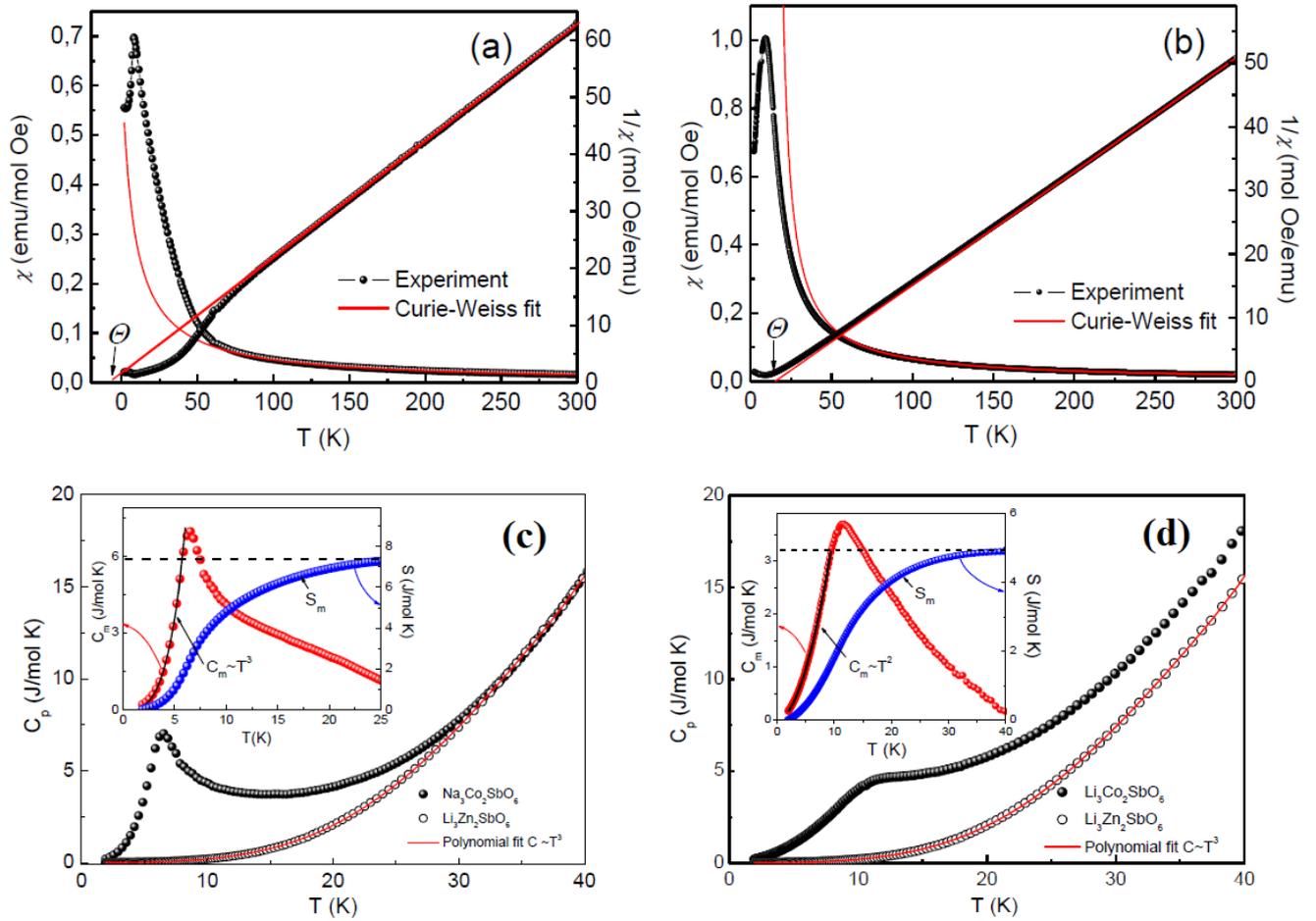


Рисунок 3.11. Температурные зависимости прямой и обратной магнитной восприимчивости в слабом магнитном поле  $B = 0.1$  Т для  $\text{Na}_3\text{Co}_2\text{SbO}_6$  (а) и  $\text{Li}_3\text{Co}_2\text{SbO}_6$  (б) [94]. Красные сплошные кривые соответствуют аппроксимации экспериментальных данных по закону Кюри-Вейсса. Температурные зависимости удельной теплоемкости для  $\text{Na}_3\text{Co}_2\text{SbO}_6$  (с) и  $\text{Li}_3\text{Co}_2\text{SbO}_6$  (д) (черные кружки) и для немагнитного изоструктурного аналога  $\text{Li}_3\text{Zn}_2\text{SbO}_6$  (пустые кружки) в нулевом магнитном поле. Вставки: температурные зависимости магнитной теплоемкости  $C_m(T)$  (красные кружки).

для  $\text{Li}_3\text{Co}_2\text{SbO}_6$ . Высокотемпературная часть магнитной восприимчивости удовлетворительно описывается законом Кюри-Вейсса с добавлением температурно-независимого члена. Соответствующая температура Вейсса для  $\text{Na}_3\text{Co}_2\text{SbO}_6$  принимает небольшое отрицательное значение  $\theta \approx -10$  К, что свидетельствует о преобладании антиферромагнитных взаимодействий в соединении. Обратная ситуация наблюдается для  $\text{Li}_3\text{Co}_2\text{SbO}_6$ , где должно наблюдаться доминирование ферромагнитных обменов согласно положительному

значению  $\Theta \approx 15$  К. С другой стороны, малые значения полученных температур Вейсса свидетельствуют о наличии конкуренции обменных взаимодействий в исследуемых соединениях.

При описании экспериментальных данных по закону Кюри-Вейсса для обоих соединений наблюдается заметное отклонение от теоретической кривой при температурах  $T < 100$  К, что указывает на присутствие ближних корреляций задолго до антиферромагнитного фазового перехода, что характерно для низкоразмерных систем. Полученные из константы Кюри величина эффективного магнитного момента  $\mu_{eff} \approx 6.6$   $\mu_B/\text{Co}$  для  $\text{Li}_3\text{Co}_2\text{SbO}_6$  отлично согласуется с теоретическим значением  $\mu_{theor} \approx 6.6$   $\mu_B/\text{Co}$  для иона  $\text{Co}^{2+}$  в высокоспиновом состоянии с  $S = 3/2$  с учетом  $g = 2.3$ , напрямую измеренного по спектрам ЭПР. В то же время для  $\text{Na}_3\text{Co}_2\text{SbO}_6$  была получена несколько уменьшенная величина в  $6.5$   $\mu_B/\text{Co}$  с учетом  $g = 3.3$ .

Измеренные температурные зависимости удельной теплоемкости демонстрируют отчетливые аномалии  $\lambda$ -типа, характерные для установления дальнего магнитного порядка при низких температурах (Рисунок 3.11c,d). Для выделения исключительного магнитного сигнала без учета решеточного вклада были проведены измерения немагнитного изоструктурного аналога  $\text{Li}_3\text{Zn}_2\text{SbO}_6$ . Температура антиферромагнитного фазового перехода, определенная из данных магнитной теплоемкости, находится в полном согласии с ранее определенными зависимостями магнитной восприимчивости и составляет  $6.7$  К и  $9.9$  К для  $\text{Na}_3\text{Co}_2\text{SbO}_6$  и  $\text{Li}_3\text{Co}_2\text{SbO}_6$  соответственно.

### **3.2.3 Низкотемпературная дифракция нейтронов на $\text{Na}_3\text{Co}_2\text{SbO}_6$ .**

Результаты эксперимента по низкотемпературной дифракции нейтронов на  $\text{Na}_3\text{Co}_2\text{SbO}_6$ , проведенного на дифрактометре G4.1 (LLB, Saclay, France), представлены на Рисунке 3.12. Было установлено появление дополнительных магнитных рефлексов при  $T < 7$  К, связанных с возникновением дальнего антиферромагнитного порядка в системе. Благодаря высокому разрешению

прибора, особенно в области малых углов, удалось хорошо разрешить первый магнитный пик, который, как оказалось, на самом деле состоит из двух наложенных брэгговских отражений (вставка Рисунка 3.12). Оба они появляются при одной и той же температуре, и температурная зависимость интегральной интенсивности носит сходный характер. Ввиду довольно большого магнитного момента иона  $\text{Co}^{2+}$  ( $S = 3/2$ ) на нейтронограмме присутствует большое число разрешенных магнитных рефлексов, что позволяет в достаточной мере получить информацию об особенностях магнитного упорядочения. В работе [56] было предложено решение для спинового упорядочения в  $\text{Na}_3\text{Co}_2\text{SbO}_6$ , которое представляет собой магнитную структуру типа зигзаг с магнитными моментами, преимущественно направленными вдоль кристаллографического направления  $c$ . Благодаря высокому качеству полученных данных в настоящей работе, нам удалось значительно уточнить этот результат.

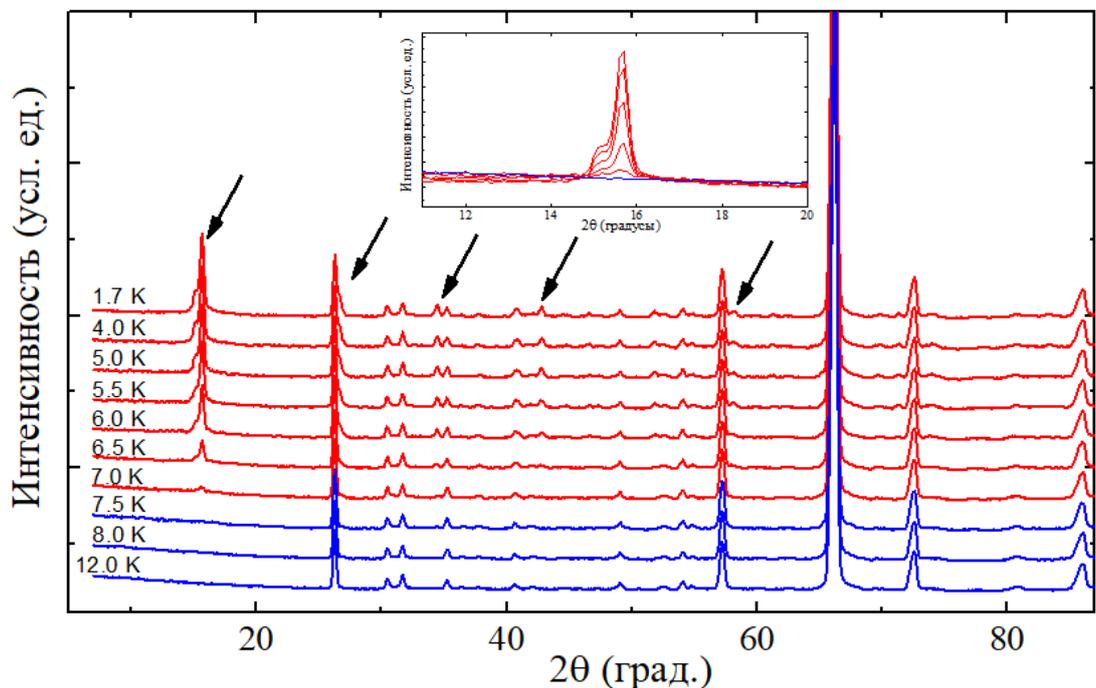


Рисунок 3.12. Температурная эволюция данных дифракции нейтронов на  $\text{Na}_3\text{Co}_2\text{SbO}_6$  (G4.1,  $\lambda = 2.428 \text{ \AA}$ ). Стрелками отмечены наиболее интенсивные дополнительные отражения, связанные с образованием дальнего магнитного порядка. Вставка: малоугловая область нейтронограмм, включающая первый магнитный пик.

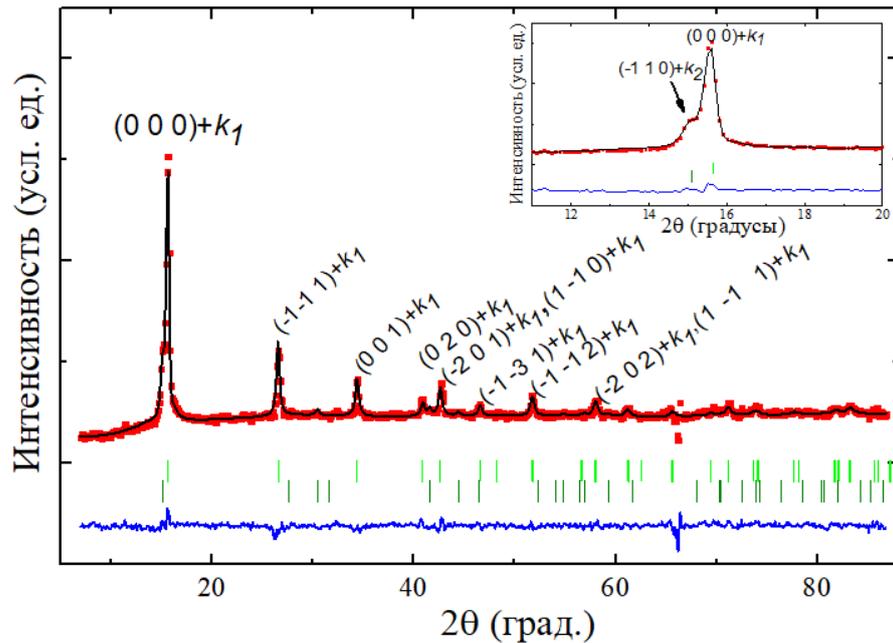


Рисунок 3.13. Результат полнопрофильного анализа разностной нейтронограммы  $\text{Na}_3\text{Co}_2\text{SbO}_6$ , полученной вычитанием данных, измеренных при 1.7 К и 12 К (чистое магнитное рассеяние без ядерного вклада). Верхний и нижний ряд вертикальных рисок указывают положения магнитных отражений, наиболее интенсивные из которых подписаны индексами, для двух фаз с векторами распространения  $k_1 = (1/2 \ 1/2 \ 0)$  и  $k_2 = (1 \ 0 \ 0)$  соответственно. На вставке: результат аппроксимации сдвоенного магнитного пика.

С целью определения магнитной структуры была использована разностная кривая, представляющая чистое магнитное рассеяние, которая получена методом прямого вычитания данных, измеренных при 1.7 К и 12 К (Рисунок 3.13). Характерные особенности, наблюдаемые при  $2\theta \approx 65^\circ$ , связаны с наличием небольшого теплового расширения кристаллической решетки, которое приводит к неполному вычитанию наиболее интенсивных ядерных отражений. Установлено, что для индексации всех магнитных пиков необходимо использовать два вектора распространения. Первый найденный вектор  $k_1 = (1/2 \ 1/2 \ 0)$  полностью совпадает с ранее установленным для изоструктурного соединения  $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$ . Он соответствует элементарной магнитной ячейке, удвоенной вдоль кристаллографических осей  $a$  и  $b$ . Аналогичный результат был получен в работе [56], где использовался единственный вектор распространения  $k_1$ , с помощью которого были описаны положения всех магнитные пики.

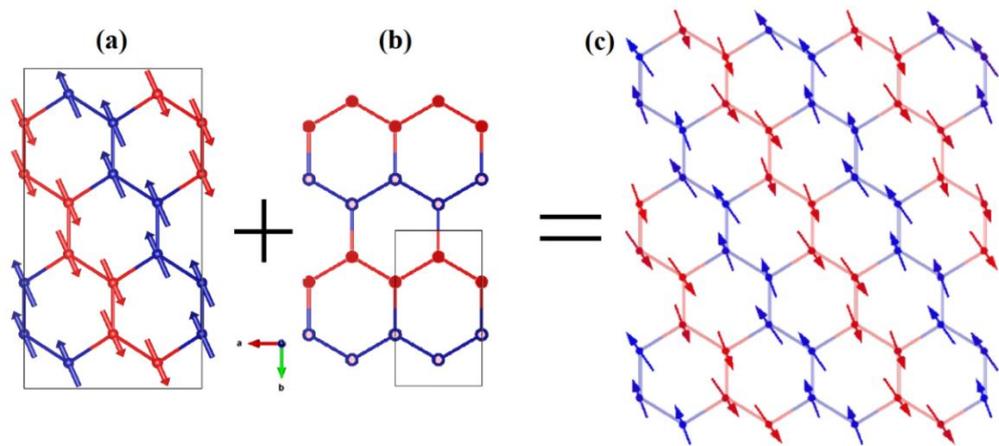


Рисунок 3.14. Модель магнитной структуры  $\text{Na}_3\text{Co}_2\text{SbO}_6$  при  $T = 1.7\text{K}$  для (a) неприводимого представления  $\Gamma_1$  и вектора распространения  $k_1 = (1/2 \ 1/2 \ 0)$  (b) неприводимого представления  $\Gamma_4$  и  $k_2 = (1 \ 0 \ 0)$ . Противоположные направления спинов на каждом рисунке обозначены красным и синим цветом соответственно. (c) Результирующая неколлинеарная магнитная структура  $\text{Na}_3\text{Co}_2\text{SbO}_6$  в предположении нулевой фазы между  $k_1$  и  $k_2$ .

Использование теоретико-группового анализа, основанного на идентифицированном векторе распространения  $k_1 = (1/2 \ 1/2 \ 0)$  и пространственной группе  $C2/m$ , приводит к наличию двух одномерных неприводимых представлений, базисные вектора которых указаны в Таблице 3.3 предыдущего параграфа. Магнитная структура при низкой температуре была решена методом Ритвельда через добавление базисных векторов и информации о симметрии магнитной решетки во входной файл Fullprof. Наилучшую подгонку показала модель с использованием неприводимого представления  $\Gamma_1$ . Стоит отметить, что наличие трех базисных функций позволяет независимо варьировать три свободных параметра, которые отвечают компонентам магнитного момента вдоль трех кристаллографических направлений  $a$ ,  $b$  и  $c$ . Полученная модель спиновой структуры типа зигзаг для неприводимого представления  $\Gamma_1$  представлена на Рисунке 3.14а. Взаимодействие между соседними сотообразными слоями, как и в случае с  $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$ , имеет ферромагнитную природу. Примечательным фактом является то, что магнитные моменты ионов  $\text{Co}^{2+}$  лежат полностью в слоях  $ab$  и направлены вдоль распространения зигзага в отличие от моментов  $\text{Ni}^{2+}$ , перпендикулярных  $ab$  слою в  $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$ . Величина полного магнитного момента в

упорядоченном состоянии составляет  $M = 1.9 \mu_B$ , что соответствует записи в векторной форме  $M = (-0.8 \ 1.7 \ 0)$  относительно трех основных кристаллографических направлений.

Стоит также отметить, что использование только одной магнитной фазы не позволяет полностью описать экспериментальные данные, а именно, интенсивность первого сдвоенного рефлекса. Для этой цели в рассмотрение был добавлен второй вектор распространения, для которого было получено несколько возможных решений. Ввиду наличия только одного отчетливого магнитного рефлекса (но не исключая наложения на другие магнитные пики), получение точного решения затруднено, что существенно увеличивает область поисков. При дальнейшем анализе было использовано следующее предположение: в качестве решения магнитной структуры выбирался самый тривиальный вариант, для описания которого необходимо использовать минимум свободных параметров, но что в то же время приводит к максимально правдоподобию описанию экспериментальных данных. В результате наиболее подходящими оказались два вектора распространения  $k_2 = (1 \ 0 \ 0)$  или  $(0 \ 1 \ 0)$ , которые являются симметрично эквивалентными друг другу. Наличие "единицы" приводит к добавлению дополнительной фазы  $e^{2\pi i \cdot kR}$  у магнитного атома, образованного за счет вектора трансляции  $R = (1/2 \ 1/2 \ 0)$ .

В ходе теоретико-группового анализа было установлено, что для вектора распространения  $k_2$  имеются 4 неприводимых представления, базисные вектора которых указаны в Таблице 3.8. Все возможные варианты спинового упорядочения были протестированы на предмет соответствия экспериментальным данным. Установлено, что лучший результат достигается при использовании неприводимого представления  $\Gamma_4$ . Соответствующая аппроксимация сдвоенного магнитного пика двумя магнитными фазами представлена на вставке Рисунка 3.13. Полученная модель спиновой структуры типа зигзаг представлена на Рисунке 3.14b. Взаимодействие между соседними слоями является ферромагнитным, как и для вектора распространения  $k_1$ , но в этом случае зигзаг распространяется вдоль

Таблица 3.8. Базисные вектора неприводимых представлений для пространственной группы  $C2/m$  и вектора распространения  $k_2 = (1\ 0\ 0)$  или  $(0\ 1\ 0)$ . Два симметрично-независимых положения Co-1 и Co-2 с координатами  $(0\ 2/3\ 0)$  и  $(0\ -2/3\ 0)$  соответствуют 4g позиции атома Co.

Неприводимое представление	Базисные вектора			Магнитная структура
	Co-1	Co-2		
$\Gamma_1$	$\Psi_1$	(010)	(010)	страйп
$\Gamma_2$	$\Psi_1$	(010)	(0-10)	зигзаг
$\Gamma_3$	$\Psi_1$	(100)	(100)	страйп
	$\Psi_2$	(001)	(001)	
$\Gamma_4$	$\Psi_1$	(100)	(-100)	зигзаг
	$\Psi_2$	(001)	(00-1)	

оси  $a$ . При этом магнитный момент иона  $\text{Co}^{2+}$  принимает значение  $0.8\ \mu_B$  и направлен вдоль кристаллографического направления  $c$ , то есть перпендикулярно сотообразным плоскостям. Так как магнитный форм-фактор резко затухает с увеличением переданного импульса и с увеличением угла рассеяния, то наличие только одного отчетливого магнитного пика второй фазы объясняется малым значением магнитного момента.

Стоит отметить тот факт, что все магнитные отражения появляются при одной и той же температуре, что свидетельствует об установлении дальнего магнитного порядка в единой системе и противоречит гипотезе о присутствии какой-либо дополнительной магнитной примеси в соединении. В этом случае спиновая структура может быть представлена как суперпозиция двух магнитных векторов распространения, что приводит к неколлинеарной магнитной структуре. В предположении наличия нулевой фазы между двумя векторами распространения результирующая спиновая структура  $\text{Na}_3\text{Co}_2\text{SbO}_6$  при  $T = 1.7\ \text{K}$  изображена на Рисунке 3.14с. Она имеет общую зигзагообразную тенденцию с дополнительным наклоном магнитных моментов относительно сотообразной плоскости, но при этом общее ферромагнитное упорядочение между соседними магнитными слоями сохраняется. В результате уточнения нейтронограммы было установлено, что

магнитный момент принимает максимальное значение, по модулю равное  $2.2 \mu_B/\text{Co}$ .

### 3.2.4 Низкотемпературная дифракция нейтронов на $\text{Li}_3\text{Co}_2\text{SbO}_6$ .

Результаты эксперимента по низкотемпературной дифракции нейтронов на  $\text{Li}_3\text{Co}_2\text{SbO}_6$  представлены на Рисунке 3.15а. Появление дополнительных рефлексов свидетельствует об установлении дальнего антиферромагнитного упорядочения при температуре Нееля  $\approx 11$  К. Стоит отметить, что значение  $T_N$  из нейтронных данных немного отличается от величины, полученной из магнитной восприимчивости для  $\text{Li}_3\text{Co}_2\text{SbO}_6$ , но находится в соответствии с данными для магнитной теплоемкости.

Для определения магнитной структуры была использована разностная кривая, представляющая чистое магнитное рассеяние, которая была получена после прямого вычитания данных, измеренных при 1.7 К и 30 К (Рисунок 3.15b). Установлено, что все магнитные пики могут быть проиндексированы с вектором распространения  $k = (0 \ 0 \ 1/2)$ , который соответствует элементарной магнитной ячейке, удвоенной вдоль направления  $c$  по сравнению с кристаллической ячейкой. Ввиду наличия только одной кристаллографической позиции кобальта, это автоматически приводит к антиферромагнитному взаимодействию между соседними сотообразными слоями, что существенно отличает  $\text{Li}_3\text{Co}_2\text{SbO}_6$  от изоструктурных аналогов.

Использование теоретико-группового анализа, основанного на идентифицированном векторе распространения  $k_l = (0 \ 0 \ 1/2)$  и пространственной группе  $C2/m$ , приводит к наличию 4 одномерных неприводимых представлений, базисные вектора которых указаны в Таблице 3.9. При этом, для  $\Gamma_1$  и  $\Gamma_2$  имеется только один базисный вектор, который допускает ненулевую составляющую магнитного момента вдоль оси  $b$ , в то время как  $\Gamma_3$  и  $\Gamma_4$  соответствуют структуре с магнитными моментами в плоскости  $ac$ . Кроме того, магнитное упорядочение в сотообразных плоскостях зависит от симметрии неприводимых представлений:  $\Gamma_1$

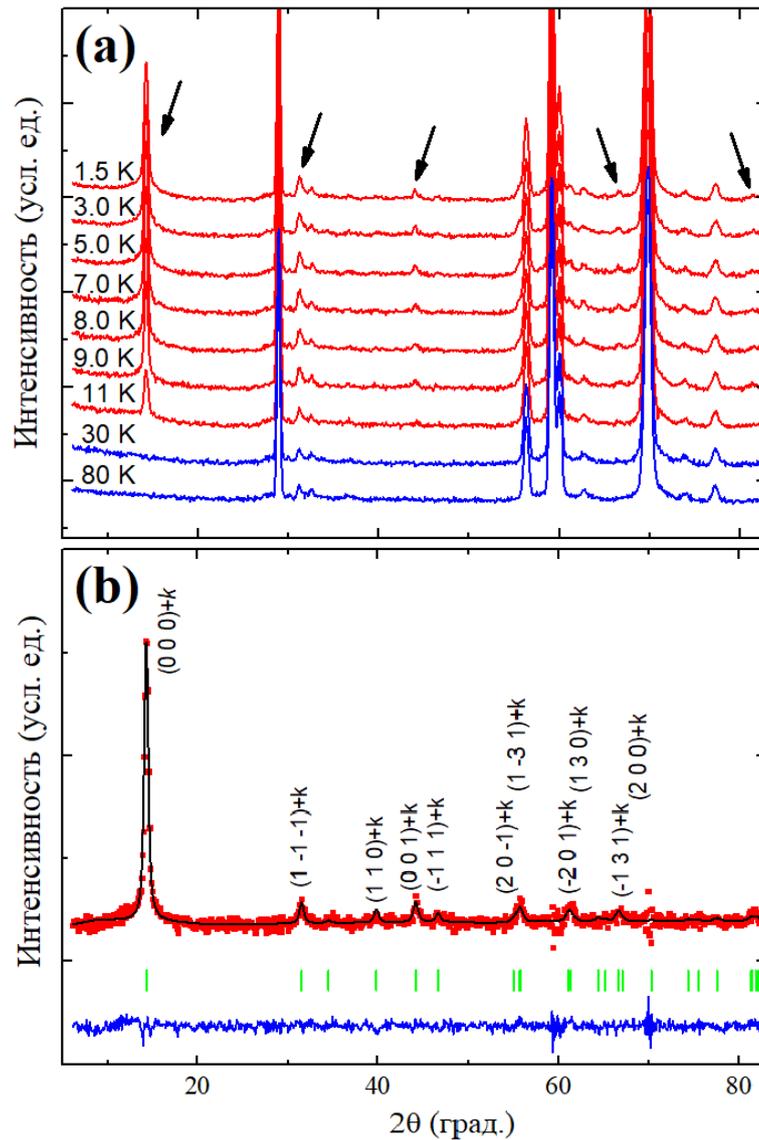


Рисунок 3.15. (а) Температурная эволюция данных дифракции нейтронов на  $\text{Li}_3\text{Co}_2\text{SbO}_6$  ( $G4.1$ ,  $\lambda = 2.428 \text{ \AA}$ ). Стрелками отмечены наиболее интенсивные дополнительные отражения, связанные с образованием дальнего магнитного порядка. (б) Результат уточнения разностной нейтронограммы, полученной вычитанием данных, измеренных при 1.7 К и 12 К (чистое магнитное рассеяние без ядерного вклада). Вертикальные риски указывают положения магнитных отражений, наиболее интенсивные из которых подписаны индексами с вектором распространения  $k = (0\ 0\ 1/2)$ .

и  $\Gamma_3$  соответствуют неелевскому магнитному порядку с антиферромагнитным упорядочением ближайших соседей, а  $\Gamma_2$  и  $\Gamma_4$  соответствуют полностью ферромагнитному состоянию.

Таблица 3.9. Базисные вектора неприводимых представлений для пространственной группы  $C2/m$  и вектора распространения  $k = (0\ 0\ 1/2)$ . Два симметрично-независимых положения Co-1 и Co-2 с координатами  $(0\ 1/3\ 0)$  и  $(0\ -1/3\ 0)$  соответствуют 4g позиции атома кобальта в кристаллической структуре.

Неприводимое представление		Базисные вектора		Магнитная структура
		Co-1	Co-2	
$\Gamma_1$	$\Psi_1$	(010)	(010)	ФМ
$\Gamma_2$	$\Psi_1$	(010)	(0-10)	неелевская
$\Gamma_3$	$\Psi_1$	(100)	(100)	ФМ
	$\Psi_2$	(001)	(001)	
$\Gamma_4$	$\Psi_1$	(100)	(-100)	неелевская
	$\Psi_2$	(001)	(00-1)	

Магнитная структура  $\text{Li}_3\text{Co}_2\text{SbO}_6$  при низкой температуре была решена методом Ритвельда через добавление базисных векторов и информации о симметрии магнитной решетки во входной файл Fullprof. Было установлено, что неелевский магнитный порядок не удовлетворяет экспериментальным данным, в то время как ферромагнитное упорядочение приводит к приемлемому результату. Лучший уточнение было получено при использовании модели магнитной структуры, соответствующей неприводимому представлению  $\Gamma_1$ . Стоит отметить, что аналогичный результат наблюдался и для  $\Gamma_3$ , но факторы сходимости принимали гораздо большие значения. Полученная модель магнитной структуры изображена на Рисунке 3.16. Она соответствует ферромагнитным сотообразным плоскостям, которые связаны антиферромагнитным образом друг с другом. При этом все магнитные моменты полностью лежат в слоях и направлены вдоль оси  $b$ . Ввиду того, что решающую роль играют внутрислоевые обменные взаимодействия, а межслоевые затруднены из-за наличия немагнитных щелочных атомов, полученный результат находится в согласии с данными магнитной восприимчивости и с температурой Вейсса, которая свидетельствует о преобладающих ферромагнитных обменах в  $\text{Li}_3\text{Co}_2\text{SbO}_6$ .

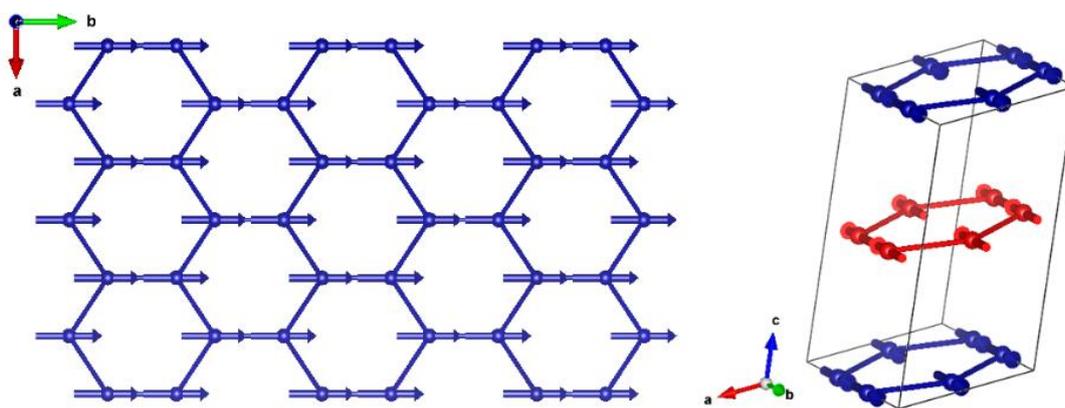


Рисунок 3.16. Модель магнитной структуры  $\text{Li}_3\text{Co}_2\text{SbO}_6$  при  $T = 1.5\text{K}$ . Магнитная элементарная ячейка удвоена вдоль кристаллографического направления  $c$  по сравнению с кристаллической ячейкой. Противоположные направления спинов обозначены красным и синим цветом соответственно.

В результате полнопрофильного анализа было установлено, что модуль магнитного момента в упорядоченном состоянии принимает значение  $M = 3.74(4)$   $\mu_B$ . Наблюдаемая величина значительно меньше, теоретически предсказанного для  $\text{Co}^{2+}$  ( $S = 3/2$ ), что свидетельствует о наличии фрустраций в изученных кобальтсодержащих соединениях.

### 3.3 Основные выводы

В Главе 3 представлены результаты комплементарного исследования магнетизма на примере трех соединений  $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$ ,  $\text{Li}_3\text{Co}_2\text{SbO}_6$  и  $\text{Na}_3\text{Co}_2\text{SbO}_6$ , которые обладают сходной сотообразной структурой магнитоактивных слоев. В результате прослежена температурная эволюция установления дальнего магнитного порядка и сделаны выводы о механизмах его формирования.

Экспериментально подтверждено, что все изученные соединения упорядочиваются согласно моноклинной пространственной группе  $C2/m$ , однако наличие характерных особенностей на дифрактограммах указывает на присутствие дефектов упаковки, которые реализуются как случайные нарушения относительного упорядочения соседних слоев. По данным высокоразрешающей дифракции нейтронов и синхротронного излучения уточнены кристаллические структуры всех соединений и получена информация о ее деталях: координаты, тепловые параметры и заселенности занимаемых атомных позиций, проведен анализ валентных связей и углов. Полученные результаты проанализированы с точки зрения наличия магнитных взаимодействий между магнитными ионами  $\text{Ni}^{2+}(\text{Co}^{2+})$ , которые находятся в октаэдрическом окружении атомов кислорода и формируют слои с сотообразным упорядочением.

Результаты измерений магнитной восприимчивости и теплоемкости свидетельствуют о наличии антиферромагнитного фазового перехода при малых температурах для всех составов. Все соединения демонстрируют похожие магнитные свойства, даже несмотря на некоторые различия в температурах Нееля и Вейсса (Таблица 3.10). Низкотемпературной дифракции нейтронов подтвердила наличие дальнего магнитного порядка ниже  $T_N$ . Появление дополнительных магнитных пиков на новых позициях однозначно указывает на антиферромагнитный характер фазового перехода.

В результате полнопрофильного анализа нейтронограмм были предложены модели спиновой структуры для всех изученных соединений. Важно отметить, что  $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$  и  $\text{Na}_3\text{Co}_2\text{SbO}_6$  демонстрируют наличие магнитной структуры типа зигзаг, но с существенными отличиями. В частности, основное состояние магнитной подсистемы в  $\text{Na}_3\text{Co}_2\text{SbO}_6$  является суперпозицией двух векторов распространения, приведенных в Таблице 3.10. Магнитная структура типа зигзаг неоднократно упоминалась в литературе для изоструктурных соединений с сотообразной решеткой и, по сути, она означает, что для каждого спина в упорядоченном состоянии существуют два сонаправленных соседа и третий антипараллельный им. Такое упорядочение является результатом сложной конкуренции обменных взаимодействий на гексагональной решетке магнитных атомов. Для магнитной структуры  $\text{Li}_3\text{Co}_2\text{SbO}_6$  был получен кардинально отличающийся результат, который заключается в формировании ферромагнитных сотообразных слоев, связанных антиферромагнитным образом друг с другом. В этом случае положительная температура Вейсса может быть объяснена преобладанием внутрислоевых ферромагнитных обменных взаимодействий, которые доминируют над межслоевыми обменами.

Таблица 3.10. Сравнение полученных результатов для соединений, исследованных в Главе 3.

Соединение	$T_N$ , К	$\Theta$ , К	$\mu_{\text{eff}}$ , $\mu_B/\text{M}^{2+}$	Преимущественное направление магнитного момента	Вектор $k$	Магнитная структура
$\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$	15	8	1.62	Перпендикулярно магнитным слоям	$(1/2 \ 1/2 \ 0)$	Зигзаг
$\text{Li}_3\text{Co}_2\text{SbO}_6$	9.9	15	3.74	Внутри слоя $ab$	$(0 \ 0 \ 1/2)$	Ферромагнитные слои
$\text{Na}_3\text{Co}_2\text{SbO}_6$	6.7	-10	2.2	Внутри слоя $ab$	$(1/2 \ 1/2 \ 0)$ и $(1 \ 0 \ 0)$	

Важно отметить, что преимущественное направление магнитных моментов в структуре существенным образом зависит от типа магнитного иона. В соединениях  $\text{Li}_3\text{Co}_2\text{SbO}_6$  и  $\text{Na}_3\text{Co}_2\text{SbO}_6$  спины  $\text{Co}^{2+}$  лежат в плоскости  $ab$ . В то же время, магнитные моменты ионов  $\text{Ni}^{2+}$  в  $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$  направлены практически перпендикулярно слоистому слою. Дополнительно была прослежена эволюция магнитной структуры всех соединений, и сделаны выводы о величине полного магнитного момента.

Результаты настоящей главы опубликованы в статьях:

- Kurbakov A. I., Korshunov A. N., Podchezertsev S. Y., Malyshev A. L., Evstigneeva M. A., Damay F., Park J., Koo C., Klingeler R., Zvereva E. A., and Nalbandyan V. B. Zigzag spin structure in layered honeycomb  $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$ : A combined diffraction and antiferromagnetic resonance study // *Physical Review B*. – 2017. – Т. 96. – №. 2. – С. 024417.
- Stratan M. I., Shukaev I. L., Vasilchikova T. M., Vasiliev A. N., Korshunov A. N., Kurbakov A. I., Nalbandyan V. B., and Zvereva, E. A. Synthesis, structure and magnetic properties of honeycomb-layered  $\text{Li}_3\text{Co}_2\text{SbO}_6$  with new data on its sodium precursor,  $\text{Na}_3\text{Co}_2\text{SbO}_6$  // *New Journal of Chemistry*. – 2019. – Т. 43. – №. 34. – С. 13545-13553.

## ГЛАВА 4. БЛИЖНИЙ И ДАЛЬНИЙ МАГНИТНЫЙ ПОРЯДОК В СОЕДИНЕНИЯХ $\text{Na}_2\text{M}_2\text{TeO}_6$ ( $\text{M} = \text{Ni}, \text{Co}$ )

Соединения вида  $\text{Na}_2\text{M}_2\text{TeO}_6$  ( $\text{M} = \text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn}$ ) представляют еще один класс слоистых оксидов с гексагональной структурой магнитоактивных слоев. Они являются производными от трехкомпонентного структурного семейства  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  [96]. По классификации исследуемые соединения относятся к оксидам P2-типа, что подразумевает двухслойную катионную структуру атомов переходного металла, между слоями которых находятся атомы натрия в призматическом кислородном окружении. В этом случае симметрия кристаллической решетки как целого определяется главным образом последовательностью упаковки слоев, которая диктует результирующую пространственную группу. Упорядочение магнитных атомов внутри сотообразных  $\text{M}_2\text{TeO}_6$  слоев оказывается довольно жестким, а вот количество и распределение щелочных атомов в межслоевом пространстве может существенно отличаться, что играет большое значение с точки зрения транспортных свойств. Предварительные исследования показали, что кристаллическая структура соединений  $\text{Na}_2\text{M}_2\text{TeO}_6$ , содержащих  $\text{M} = \text{Co}, \text{Mg}, \text{Zn}$  описывается пространственной группой  $R\bar{6}_322$ , в то время как  $\text{Na}_2\text{Ni}_2\text{TeO}_6$  выбивается из этого ряда и упорядочивается согласно пространственной группе  $R\bar{6}_3/mst$  [20, 21]. Для сравнения на Рисунке 4.1 представлены изображения кристаллических структур для двух случаев. Несмотря на то, что соединения обладают одинаковой сотообразной сверхструктурой, реализованная упаковка слоев носит различный характер. В случае упорядочения по типу  $R\bar{6}_322$  сотообразные слои оказываются смещены друг относительно друга и за счет этого формируются смешанные последовательности атомов теллура и переходных металлов  $\text{M—Te—M—Te}$  вдоль кристаллографического направления  $c$ , тогда как в случае  $R\bar{6}_3/mst$  атомы одного типа находятся в точности друг под другом. При этом, существенные различия в наблюдаемых упорядочениях, а также

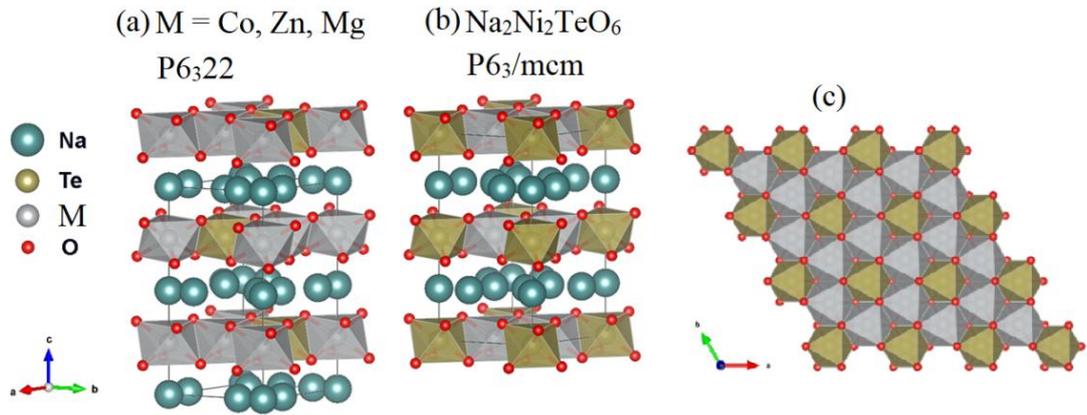


Рисунок 4.1. Особенности кристаллического упорядочения семейства соединений  $\text{Na}_2\text{M}_2\text{TeO}_6$  в рамках двух пространственных групп (a)  $P6_322$  и (b)  $P6_3/mcm$  соответственно. (c) 2D сотообразная решетка кислородных октаэдров  $\text{MO}_6$  (в центре каждой соты расположен октаэдр  $\text{TeO}_6$ ).

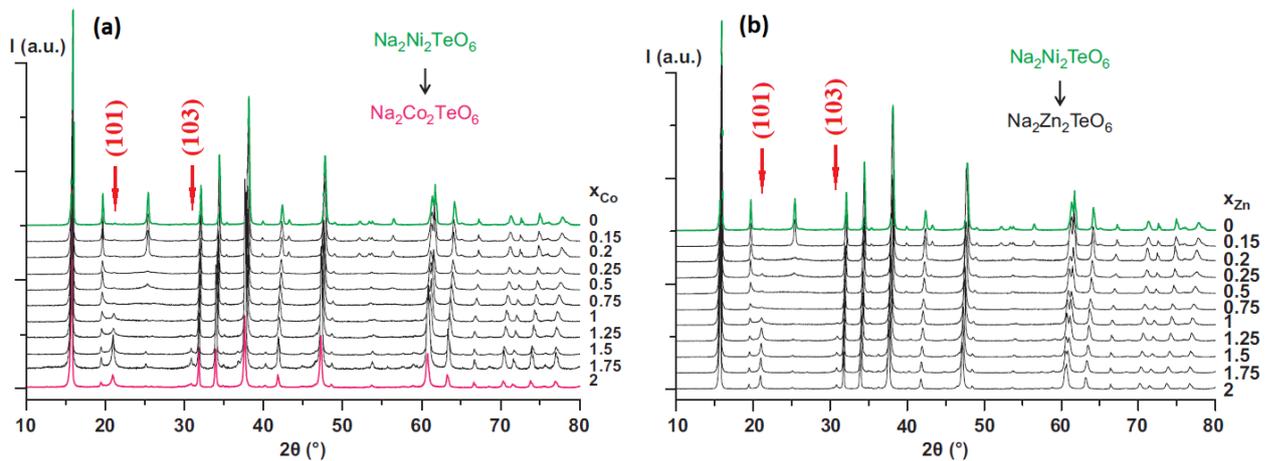


Рисунок 4.2. Рентгенограммы, демонстрирующие структурный фазовый переход при катионном замещении от  $\text{Na}_2\text{Ni}_2\text{TeO}_6$  (пр. гр.  $P6_3/mcm$ , зеленая сплошная линия) до (a)  $\text{Na}_2\text{Co}_2\text{TeO}_6$  (пр. гр.  $P6_322$ , красная сплошная линия) и (b)  $\text{Na}_2\text{Zn}_2\text{TeO}_6$  (пр. гр.  $P6_322$ , серая сплошная линия) [20]. При увеличении величины  $x$  на графике, интенсивность структурного рефлекса (102) уменьшается, а затем появляются отражения (101) и (103), которые запрещены в пространственной группе  $P6_3/mcm$  согласно правилам погасания.

относительное расположение атомов щелочных металлов может оказывать серьезное влияние на межслоевые магнитные взаимодействия в системе. В настоящей главе будут приведены результаты изучения кристаллической и спиновой структуры, а также магнитных свойств соединения  $\text{Na}_2\text{Ni}_2\text{TeO}_6$  в сравнении с уже изученным  $\text{Na}_2\text{Co}_2\text{TeO}_6$  [55, 73].

#### 4.1 Особенности кристаллической структуры

Особенности синтеза и кристаллическая структура изучаемых соединений впервые были описаны в работах [20, 21], где было установлено, что  $\text{Na}_2\text{Ni}_2\text{TeO}_6$  имеет двухслойное гексагональное упорядочение, которое может быть описано согласно центросимметричной пространственной группы  $P6_3/mct$ . Вместе с тем, небольшое катионное замещение в  $\text{Na}_2\text{Ni}_{2-x}\text{M}_x\text{TeO}_6$  приводит к структурному переходу, который наблюдается для  $x = 0.15$  при легировании цинком и для  $x = 0.2$  при добавлении в состав кобальта (Рисунок 4.2) [20]. Ввиду отличной от основного ряда кристаллической структурой и ее нарушении при малом замещении атомов никеля, можно рассматривать  $\text{Na}_2\text{Ni}_2\text{TeO}_6$  как метастабильную фазу данных соединений. Стоит отметить, что уточненные по данным рентгеновской дифракции параметры и объем элементарной ячейки  $\text{Na}_2\text{Ni}_2\text{TeO}_6$  оказались меньше по сравнению с родственными соединениями, что является следствием, во-первых, более компактной упаковки слоев, а, во-вторых, наименьшего ионного радиуса  $\text{Ni}^{2+}$  из рассматриваемых переходных металлов (Таблица 4.1).

Таблица 4.1. Сравнение параметров кристаллической решетки соединений  $\text{Na}_2\text{M}_2\text{TeO}_6$  ( $\text{M} = \text{Ni}, \text{Co}, \text{Zn}$ ) по данным рентгеновской дифракции [20].

Соединение	Пространственная группа	$a$ , Å	$c$ , Å	$V$ , Å <sup>3</sup>
$\text{Na}_2\text{Ni}_2\text{TeO}_6$	$P6_3/mct$	5.20	11.14	260.89
$\text{Na}_2\text{Co}_2\text{TeO}_6$	$P6_322$	5.27	11.23	270.37
$\text{Na}_2\text{Zn}_2\text{TeO}_6$	$P6_322$	5.28	11.26	271.58

Для исследования тонких деталей кристаллической структуры  $\text{Na}_2\text{Ni}_2\text{TeO}_6$  был проведен эксперимент по порошковой дифракции нейтронов при комнатной температуре. Нейтронограмма, полученная на дифрактометре SSPD (Гатчина, Россия), и результат полнопрофильного анализа представлены на Рисунке 4.3.

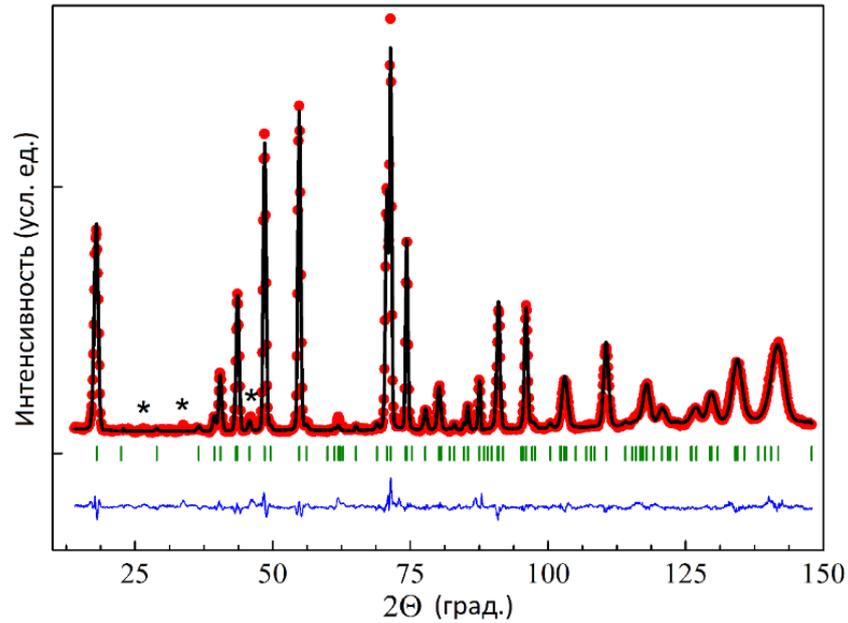


Рисунок 4.3. Результат полнопрофильного анализа  $\text{Na}_2\text{Ni}_2\text{TeO}_6$  нейтронограммы при комнатной температуре (SSPD,  $\lambda = 1.754 \text{ \AA}$ ). Красные точки — экспериментальные данные, черная сплошная линия — расчетный профиль, синяя сплошная линия — разница между экспериментальными данными и модельной кривой, смещенная вниз для удобства. Брэгговские отражения, соответствующие рассеянию нейтронов на атомной структуре, представлены в виде зеленых вертикальных рисок. Звездочками отмечены пики от неопределенной примеси.

Было обнаружено несколько дополнительных пиков значительно меньшей интенсивности по сравнению с основной фазой, которые вероятно принадлежат неизвестной примеси, которая не была обнаружена ранее по данным рентгеновской дифракции. Последующий анализ дифракционных данных, а также результаты, полученные с использованием других методов, позволяют утверждать, что наличие этой немагнитной примеси не влияет на точность получаемых характеристик.

Модель кристаллической структуры  $\text{Na}_2\text{Ni}_2\text{TeO}_6$  в рамках пространственной группы  $R\bar{6}_3/mst$  представлена на Рисунке 4.1b, c. Структурные параметры, полученные в результате полнопрофильного уточнения, приведены в Таблице 4.2. В отличие от  $\text{Na}_2\text{Co}_2\text{TeO}_6$ , в структуре которого присутствуют две независимые позиции для иона  $\text{Co}^{2+}$ , пространственная группа  $R\bar{6}_3/mst$  предполагает симметричные операции, за счет которых для каждого атома, кроме Na, существует только одна кристаллографическая позиция.

Таблица 4.2. Кристаллографические данные для  $\text{Na}_2\text{Ni}_2\text{TeO}_6$ . Пространственная группа  $P6_3/mcm$ , параметры решетки  $a = b = 5.2016(1)$ ,  $c = 11.1723(3)$ , объем элементарной ячейки  $V_{cell} = 261.791(8) \text{ \AA}^3$ . Факторы сходимости:  $R_p = 3.96\%$ ,  $R_{wp} = 5.45\%$ ,  $R_{exp} = 2.39\%$ ; общий  $\chi^2 = 5.22$ . В качестве тепловых факторов для атомов Na были использованы анизотропные коэффициенты  $U_{11} = 0.06(6) \text{ \AA}^2$ ,  $U_{22} = 0.130(15) \text{ \AA}^2$ ,  $U_{33} = 0.016(4) \text{ \AA}^2$ ,  $U_{13} = 0.06(5) \text{ \AA}^2$ .

Атом	Позиция Вайкоффа	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$U_{iso}, \text{ \AA}^2$	Заселенность позиции.
Te	2b	0	0	0	0.0061(12)	1
Ni	4d	2/3	1/3	0	0.0289(6)	1
O	12k	0.6816(5)	0.6816(5)	0.5945(1)	0.0259(3)	1
Na1	6g	0.347(3)	0	1/4	-/-	0.49 (69%)
Na2	4c	1/3	2/3	1/4	-/-	0.33 (31%)
Na3	2a	0	0	1/4	-/-	0 (0%)

Такая особенность исключает возможность различий в длинах связей M—O (Таблица 4.3), однако уменьшенное значение расстояния связи Ni—O, по сравнению с суммой ионных радиусов [93], может косвенно указывать на наличие беспорядка в подсистеме 3d-металла. Никакого замещения Ni/Te или Ni/Li в образце не было обнаружено.

Кристаллическая структура соединений  $\text{Na}_2\text{M}_2\text{TeO}_6$  образована связанными по ребрам  $\text{MO}_6$  и  $\text{TeO}_6$  кислородными октаэдрами, которые образуют жесткую идеальную гексагональную сетку, где шесть атомов переходного металла окружают один атом теллура. Симметрично зажатые атомные позиции не допускают какого-либо различия в длинах связей, что просматривается в однообразности расстояний между различными Ni – Ni парами (Таблица 4.3).

Таблица 4.3. Основные межатомные расстояния и валентные углы в структуре  $\text{Na}_2\text{Ni}_2\text{TeO}_6$ .

Межатомные расстояния (Å)		Расстояния между различными Ni – Ni парами (Å)		Валентные углы (град.)	
Ni – O	2.064(3)	Ближайшие соседи (NN)	3.003 x3	Ni–Ni–Ni	120.0
Сумма радиусов [93]	2.09			Ni–O–Ni	93.34(9)
Na1 – O	2.456(6)	NNN	5.202 x6		
Na2 – O	2.483(2)			O – Te – O	86.18(6)
Среднее	2.469	NNNN	6.006 x3		93.82(10)
Сумма радиусов [93]	2.42				
		Соседние слои	5.586 x2	O – Ni – O	81.08(9)
Te – O	1.964(3)				96.18(9)
Сумма радиусов [93]	1.96				

Стоит отметить, что расстояние между соседними магнитоактивными слоями оказывается сравнимым с расстояниями Ni-Ni между атомами в сотообразном слое: для вторых соседей это расстояние принимает меньшее значение, а третьи соседи оказываются сильнее удалены друг от друга. Другая особенность заключается в том, что значения углов связи O-Ni-O ( $96.18^\circ$ ) и O-Te-O ( $93.82^\circ$ ), которые направлены из сотовой плоскости, больше, чем углы, направленные в плоскость (O–Ni–O =  $81.08^\circ$ , O–Te–O =  $86.18^\circ$ ), ввиду чего слой  $\text{Ni}_2\text{TeO}_6$  сжимается вдоль оси *c* (Рисунок 4.4b). Аналогичное октаэдрическое искажение было замечено в  $\text{Na}_2\text{Co}_2\text{TeO}_6$  [55] и оно может указывать на наличие тригонального кристаллического поля в узлах переходного металла в структуре.

С точки зрения транспортных и магнитных свойств соединений  $\text{Na}_2\text{M}_2\text{TeO}_6$  важным вопросом является, каким образом упорядочены атомы щелочного металла, которые находятся в промежутке между магнитоактивными слоями. На Рисунке 4.4a приведены три возможных расположения атомов натрия в структуре  $\text{Na}_2\text{Ni}_2\text{TeO}_6$ .

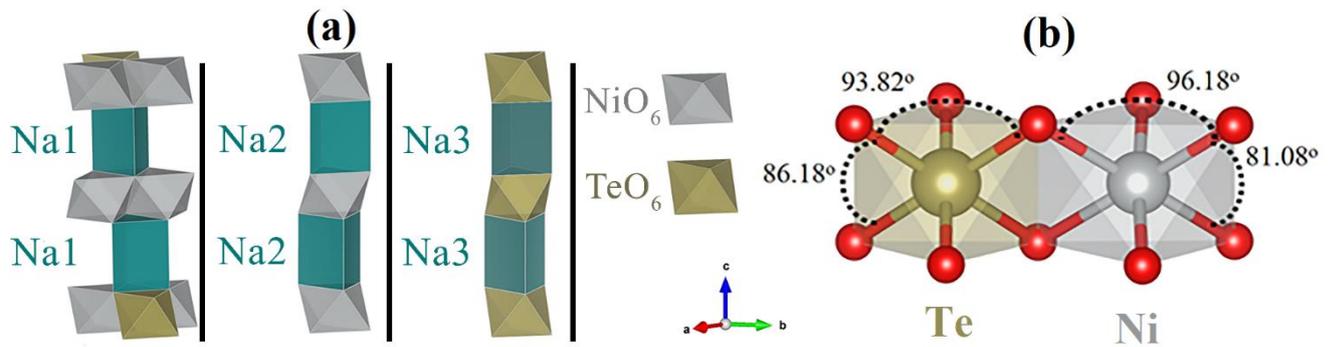


Рисунок 4.4. (а) Три возможных варианта соединения соседних сотообразных магнитных слоев через треугольные призмы, содержащие в центре атом натрия (b) Демонстрация деформации кислородных октаэдров.

Основания треугольной призмы, содержащей Na1, образованы двумя гранями октаэдра  $\text{NiO}_6$  и третьей гранью от октаэдра  $\text{TeO}_6$ , в то время как призмы с Na2 и Na3 имеют общие грани сверху и снизу только с октаэдрами  $\text{NiO}_6$  и  $\text{TeO}_6$  соответственно. Согласно нашим нейтронным данным, было обнаружено частичное заселение атомных позиций натрия в структуре: позиция *bg* заселена на 69%, а *4c* — на 31% (Таблица 4.2). С другой стороны, заселенность энергетически невыгодной позиция Na3, зажатой между двумя  $\text{TeO}_6$  октаэдрами, равна нулю, что приводит к сокращению возможных межслоевых обменных взаимодействий.

В процессе полнопрофильного анализа была введена дополнительная анизотропия для тепловых параметров атомов Na. Было установлено, что анизотропный коэффициент  $U_{33}$ , отвечающий за колебания вдоль направления *c*, принимает значительно меньшие значения по сравнению с внутрислоевыми  $U_{11}$  и  $U_{22}$  (Таблица 4.2). Такое поведение прямо свидетельствует о преобладании тепловых колебаний атомов натрия, которые распространяются в плоскости *ab*. Другое возможное объяснение заключается в том, что это может являться следствием дополнительного расщепления позиций Na, что естественно для подобных слоистых соединений и связано с наличием сильной ионной диффузии в слоях щелочных металлов [61].

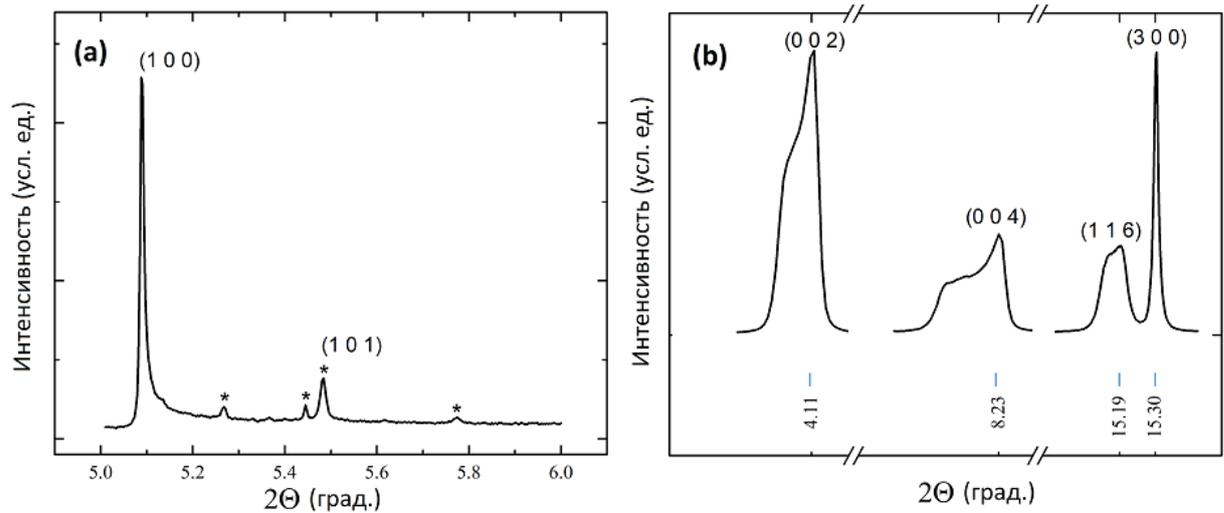


Рисунок 4.5. Увеличенные области дифрактограммы, полученной в эксперименте по порошковой дифракции синхротронного излучения на линии высокого разрешения ID31, которые содержат характерные особенности (см. текст). (а) Увеличенная область вблизи (100) структурного отражения, демонстрирующая аномальный пологий фон. Звездочками отмечены позиции пиков, не индексируемых в рамках пространственной группы  $P6_3/mst$ . Дополнительное (101) отражение запрещено по правилам погасания в  $P6_3/mst$ , но допустимы в  $P6_322$ . (б) Примеры уширения отражений с разными кристаллографическими индексами  $l$ .

Проведение эксперимента по порошковой дифракции синхротронного излучения на линии высокого разрешения ID31 позволило зафиксировать наличие анизотропного уширения отдельных пиков. Области рентгенограммы с примерами наблюдаемых отражений приведены на Рисунке 4.5b. Было обнаружено значительное уширение пиков с большими индексами  $l$  и наличие плеч для серий отражений  $(00l)$  и  $(11l)$  с  $l > 2$ . Наиболее вероятно, что это связано с неполным упорядочением отдельных слоев в структуре, что приводит к увеличению межслоевого расстояния (плечи появляются в области малых углов от основного рефлекса, то есть они соответствуют большему расстоянию  $d$ ). В дополнение к этому, было обнаружено наличие аномального пологого фона вблизи (100) сверхструктурного рефлекса, что характерно для слоистых систем в присутствии дефектов упаковки (Рисунок 4.5a). На наблюдаемом "хвосте" присутствуют другие брэгговские пики, не индексируемые в рамках пространственной группой  $P6_3/mst$ . Важно отметить, что слабые (101) и (103) отражения могут быть разрешены на

рентгенограмме (на представленную область дифрактограммы попало только отражение (101)), что указывает на частичное присутствие  $P6_322$  политипа в соединении, вероятно, образованного за счет дефектов упаковки. Он формируется за счет сдвига сотообразных слоев друг относительно друга согласно вектору трансляции  $(2/3 \ 1/3 \ 0)$  в системе координат элементарной кристаллической ячейки, вследствие чего вдоль оси  $c$  формируются чередующиеся последовательности атомов Ni—Te—Ni—Te. Кроме того, другие более слабые пики на хвосте отражения (100) указывают на наличие других вариантов упорядочения, связанных с относительными сдвигами слоев согласно действию других векторов трансляции.

Таким образом, синхротронные данные однозначно свидетельствуют, что кристаллическая структура  $\text{Na}_2\text{Ni}_2\text{TeO}_6$  является результатом сложной упаковки гексагональных слоев  $\text{Ni}_2\text{TeO}_6$ , чередующихся с натриевыми слоями. Результаты порошковых дифракционных экспериментов показывают удовлетворительное среднее упорядочение согласно пространственной группе  $P6_3/mct$ , которое незначительно искажено присутствием дефектов упаковки. При этом, структура отдельных сотообразных магнитных слоев остается неизменной, что очень важно для дальнейшего рассмотрения магнетизма в  $\text{Na}_2\text{Ni}_2\text{TeO}_6$ .

## 4.2 Магнитные свойства

Опубликованные разными группами магнитные свойства рассматриваемых в настоящей главе соединений  $\text{Na}_2\text{Ni}_2\text{TeO}_6$  [20, 61, 67] и  $\text{Na}_2\text{Co}_2\text{TeO}_6$  [13, 20, 55] показывают хорошую воспроизводимость и соответствие результатов. На Рисунке 4.6а представлены результаты изучения эволюции магнитной восприимчивости для ряда соединений  $\text{Na}_2\text{Ni}_{2-x}\text{Co}_x\text{TeO}_6$ , полученных замещением атомов никеля кобальтом [20]. Для всех соединений при малых температурах наблюдается широкий пик, характерный для антиферромагнитного фазового перехода, который уширяется при увеличении концентрации Ni. Стоит отметить, что положение пика остается практически неизменным.

Конкретно для изучаемого в настоящей работе образца  $\text{Na}_2\text{Ni}_2\text{TeO}_6$ , измерения и анализ магнитных свойств были выполнены на кафедре физики низких температур и сверхпроводимости МГУ и предоставлены Е.А. Зверевой (Рисунок 4.6b). Согласно температурной зависимости первой производной магнитной восприимчивости  $d\chi/dT$ , температура Нееля принимает значение  $\approx 25$  К, что довольно близко к  $T_N \approx 26$  К, полученной для родственного соединения  $\text{Na}_2\text{Co}_2\text{TeO}_6$  (Рисунок 4.6а) [20]. Высокотемпературная часть магнитной восприимчивости удовлетворительно описывается законом Кюри-Вейсса с добавлением температурно-независимого члена. Температура Вейсса также принимает близкие значения  $-18.5$  К и  $-28$  К для Ni- и Co-содержащего образца соответственно. Небольшая отрицательная величина свидетельствует о наличии конкуренции обменных взаимодействий ферро- и антиферромагнитной природы и о преобладании последнего в исследуемых соединениях. Согласно выражению для константы Кюри, была получена оценка для эффективного магнитного момента равная  $\mu_{eff} \approx 4.4 \mu_B/\text{Ni}$  для  $\text{Na}_2\text{Ni}_2\text{TeO}_6$  и  $\mu_{eff} \approx 5.6 \mu_B/\text{Co}$  для  $\text{Na}_2\text{Co}_2\text{TeO}_6$ , что находится в удовлетворительном согласии с теоретическими значениями для высокоспиновых состояний с  $S = 1$  и  $S = 3/2$  соответственно.

Измеренная температурная зависимость удельной теплоемкости демонстрирует отчетливую аномалию  $\lambda$ -типа, что характерно для установления дальнего магнитного порядка при низких температурах (вставка на Рисунке 4.6b). Для выделения магнитного вклада был дополнительно измерен немагнитный аналог  $\text{Na}_2\text{Zn}_2\text{TeO}_6$ . Температура антиферромагнитного фазового перехода, определенная из данных магнитной теплоемкости, находится в полном согласии с данными магнитной восприимчивости.

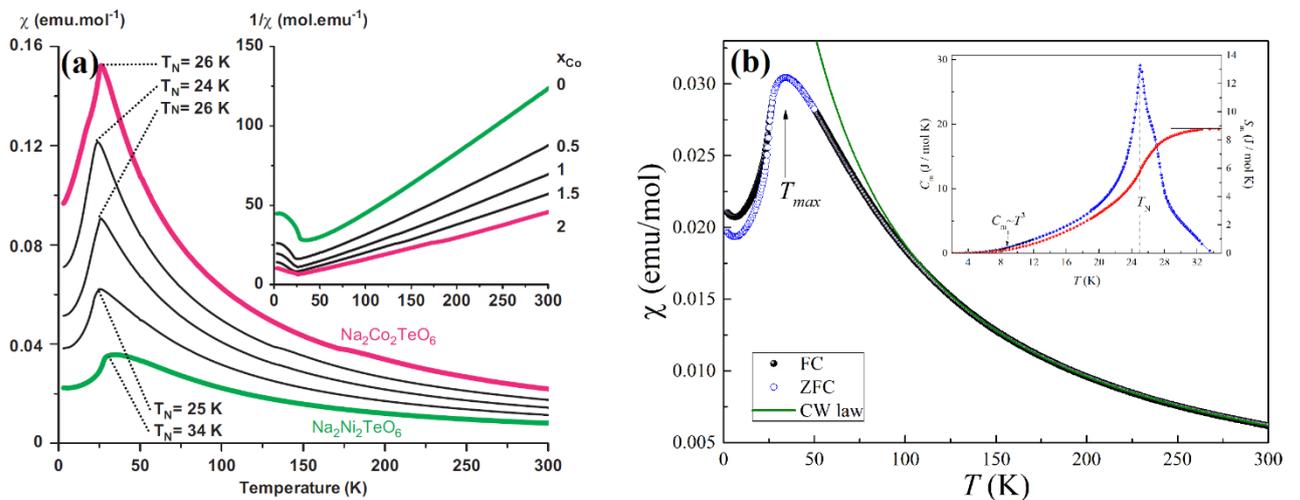


Рисунок 4.6. (а) Эволюция температурной зависимости прямой и обратной магнитной восприимчивости в слабом магнитном поле для ряда соединений  $\text{Na}_2\text{Ni}_{2-x}\text{Co}_x\text{TeO}_6$  [20]. (b) Температурная зависимость магнитной восприимчивости при  $B = 0.1$  Т образца  $\text{Na}_2\text{Ni}_2\text{TeO}_6$ , исследуемого в настоящей работе. Сплошная зеленая линия соответствуют аппроксимации экспериментальных данных по закону Кюри-Вейсса. На вставке представлена температурная зависимость магнитной теплоемкости  $C_m(T)$  для  $\text{Na}_2\text{Ni}_2\text{TeO}_6$  в нулевом магнитном поле.

### 4.3 Магнитная структура

Экспериментальные результаты низкотемпературной дифракции нейтронов на дифрактометре G4.1 (LLB, Saclay, France) представлены на Рисунке 4.7. Полученные нейтронограммы демонстрируют появление дополнительного магнитного нейтронного рассеяния при температурах ниже 27 К. Наличие рефлексов на новых позициях, особенно в пределах углов меньших, чем угловое положение первого (002) ядерного отражения, указывает на антиферромагнитную природу спинового упорядочения, что находится в согласии с макромагнитными измерениями. Магнитные пики имеют асимметричную форму с медленно затухающими лоренцевыми хвостами.

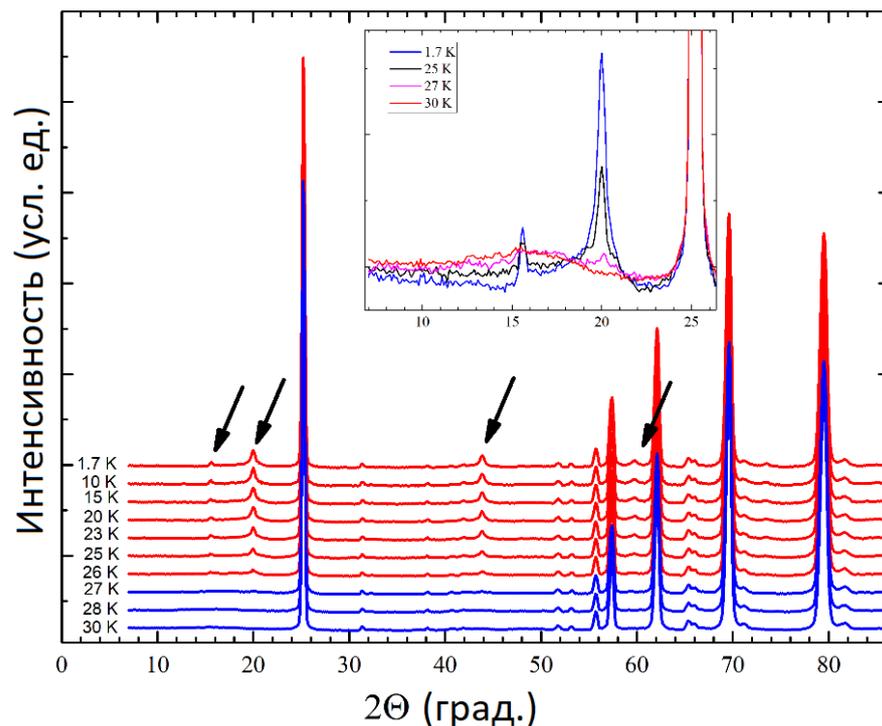


Рисунок 4.7. Результаты низкотемпературной нейтронной дифракции на  $\text{Na}_2\text{Ni}_2\text{TeO}_6$  (G4.1,  $\lambda = 2.428\text{\AA}$ ). Стрелками обозначены наиболее интенсивные магнитные отражения, возникающие при температурах ниже 27 К. Вставка: малоугловая область нейтронограмм, отображающая температурную эволюцию диффузного рассеяния.

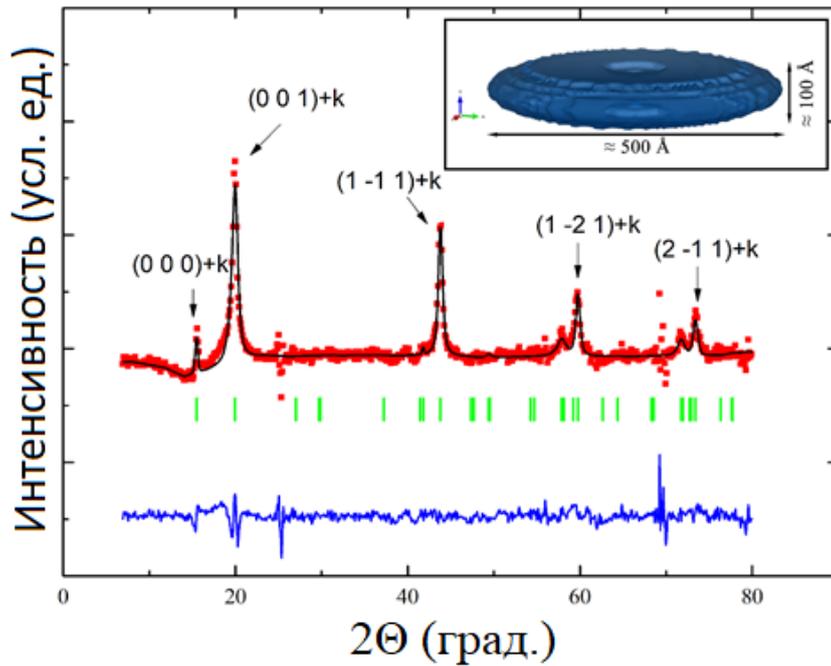


Рисунок 4.8. Результат уточнения разностной нейтронограммы для  $\text{Na}_2\text{Ni}_2\text{TeO}_6$ , полученной вычитанием данных, измеренных при 1.7 и 30 К (чистое магнитное рассеяние без ядерного вклада). Вертикальные риски указывают положения магнитных отражений. Наиболее интенсивные пики обозначены стрелками и соответствующими индексами с учетом  $k = (1/2\ 0\ 0)$ . На вставке: визуализация области когерентного магнитного рассеяния.

При  $2\theta \approx 16^\circ$  (в области  $(0\ 0\ 0) + k$  магнитного отражения) наблюдается дополнительное диффузное рассеяние на нейтронограммах при 25, 26, 27, 28, 30 К, что, скорее всего, связано с наличием ближних магнитных корреляций (вставка на Рисунке 4.7). Аналогичный характер температурной эволюции нейтронного рассеяния с присутствием широких пиков выше температуры фазового перехода был ранее отмечен на соединениях  $\text{Na}_2\text{Co}_2\text{TeO}_6$  [55] и  $\text{BaNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$  [71]. С целью определения магнитной структуры была использована разностная кривая, представляющая чистое магнитное рассеяние, которая была получена после прямого вычитания данных, измеренных при 1.7 и 30 К (Рисунок 4.8). Характерные особенности, наблюдаемые при  $2\theta = 24.2^\circ$  и  $2\theta = 69.5^\circ$ , связаны с наличием небольшого теплового расширения кристаллической решетки при переходе от 1.7 К до 30 К, которое приводит к неполному вычитанию наиболее интенсивных ядерных отражений.

Таблица 4.4: Базисные векторы неприводимого представления  $\Gamma_4$  для вектора распространения  $k = (1/2 \ 0 \ 0)$  и пространственной группы  $R\bar{6}_3/mc$ . Операторы симметрии соответствуют четырем неэквивалентным позициям Ni в элементарной ячейке: Ni1:  $(1/3, 2/3, 0)$ ; Ni2:  $(2/3, 1/3, 1/2)$ ; Ni3:  $(2/3, 1/3, 0)$ ; Ni4:  $(1/3, 2/3, 1/2)$

Неприводимое представление		Базисные вектора			
		Ni1	Ni2	Ni3	Ni4
$\Gamma_4$	$\Psi_1$	(0 -1 0)	(0 -1 0)	(0 -1 0)	(0 -1 0)
	$\Psi_2$	(0 0 1)	(0 0 -1)	(0 0 1)	(0 0 -1)

Было установлено, что существует три эквивалентных решения для магнитной структуры с точки зрения теоретико-группового анализа, основанного на симметрии гексагональной кристаллической структуры. Все магнитные пики могут быть проиндексированы с помощью векторов распространения  $k_1 = (1/2 \ 0 \ 0)$ ,  $k_2 = (0 \ 1/2 \ 0)$  или  $k_3 = (1/2 \ 1/2 \ 0)$ . Они соответствуют антиферромагнитному упорядочению с магнитной ячейкой, удвоенной вдоль оси  $a$ , вдоль оси  $b$  или вдоль оси  $a$  и  $b$  соответственно, по отношению к элементарной кристаллической ячейке  $\text{Na}_2\text{Ni}_2\text{TeO}_6$ .

Элементарная ячейка содержит четыре неэквивалентных атома Ni (Таблица 4.4), соответствующих 4d структурной позиции Вайкоффа. Соответствующие им магнитные моменты связаны друг с другом операторами симметрии, которые накладывают определенные ограничения на магнитную структуру. Симметричный анализ, основанный на векторе распространения  $k_1 = (1/2 \ 0 \ 0)$  и пространственной группе  $R\bar{6}_3/mc$ , приводит к наличию 8 одномерных неприводимых магнитных представлений. Магнитное представление  $\Gamma_{mag}$  в этом случае может быть представлено как композиция

$$\Gamma_{mag} = \Gamma_1^1 + \Gamma_2^1 + 2\Gamma_3^1 + 2\Gamma_4^1 + 2\Gamma_5^1 + 2\Gamma_6^1 + \Gamma_7^1 + \Gamma_8^1. \quad (4.1)$$

Соответствующие базисные вектора неприводимых представлений были рассчитаны с использованием программы *BasIreps*, входящей в программную оболочку *FullProf*. При этом, для  $\Gamma_1, \Gamma_2, \Gamma_7$  и  $\Gamma_8$  имеется один вектор, допускающий ненулевую составляющую магнитного момента в плоскости  $ab$ , в то время как  $\Gamma_3$ ,

$\Gamma_4$ ,  $\Gamma_5$  и  $\Gamma_6$  позволяют использовать два свободных параметра для независимого варьирования компонент вдоль кристаллографических осей  $b$  и  $c$ .

Дальнейшее решение магнитной структуры заключается в применении метода Ритвельда после добавления во входной файл Fullprof информации о возможной симметрии магнитной решетки и вектора распространения. Таким образом, все неприводимые представления были протестированы путем уточнения разностной нейтронограммы (чистого магнитного рассеяния без ядерного вклада). Было установлено, что наилучшая подгонка соответствует магнитному порядку, связанному с неприводимым представлением  $\Gamma_4$  (Рисунок 4.8). Базисные векторы этого представления (Фурье-компоненты намагниченности) приведены в Таблице 4.4.

В результате полнопрофильного анализа, была построена модель магнитной структуры  $\text{Na}_2\text{Ni}_2\text{TeO}_6$  при  $T = 1.7$  К, представленная на Рисунке 4.9. Данное магнитное упорядочение представляет собой антиферромагнитным образом связанные зигзагообразные ферромагнитные цепочки в сотообразных слоях. Магнитный момент преимущественным образом направлен вдоль кристаллографического направления  $c$ , проекция  $M_c$  принимает значение  $1.67(1) \mu_B$ .

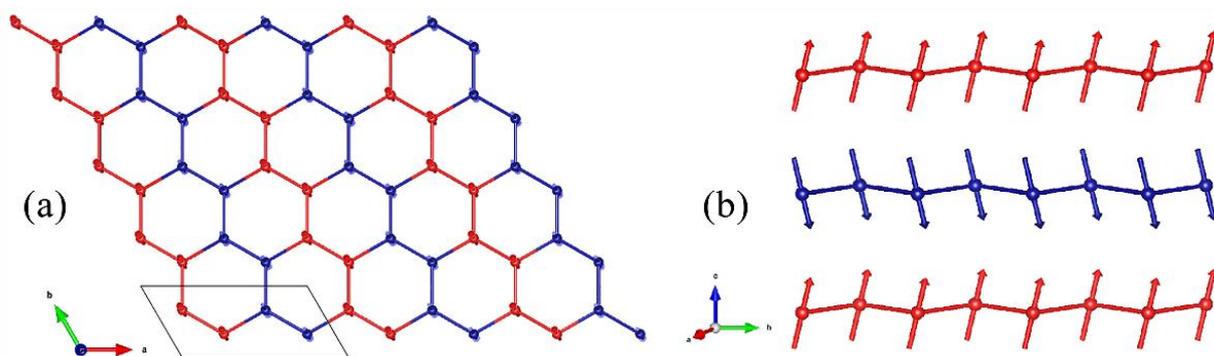


Рисунок 4.9. Магнитная структура  $\text{Na}_2\text{Ni}_2\text{TeO}_6$  при 1.7 К. Различными цветами обозначены противоположные направления магнитных моментов. (a) Магнитный порядок типа зигзаг в сотообразном слое. (b) Взаимное расположение зигзагов в соседних слоях.

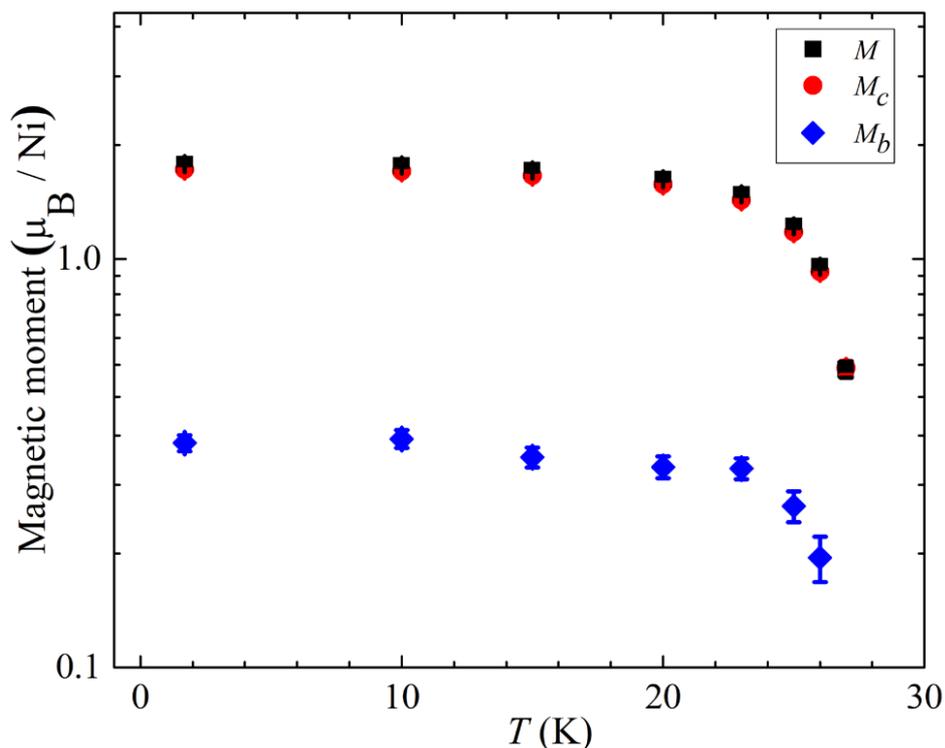


Рисунок 4.10. Температурная зависимость полного магнитного момента (черные квадраты) и его компонент вдоль кристаллографической оси  $b$  (синие ромбики) и  $c$  (красные ромбики). Для лучшего представления использована логарифмическая шкала.

Кроме того, было установлено наличие небольшого наклона магнитных моментов вдоль направления распространения зигзага, что приводит к ненулевой компоненте  $M_b = 0.41(1) \mu_B$ , которая примерно составляет 24% от  $M_c$ . Уточненная величина полного магнитного момента принимает значение  $M = 1.72(1) \mu_B/\text{Ni}^{2+}$ , что согласуется с ожидаемым магнитным моментом в высокоспиновом  $S = 1$  состоянии,  $\mu_{\text{theor}} = 2.7 \mu_B/\text{Ni}^{2+}$ . Наблюдаемое различие является естественным для дифракционного эксперимента и связано с наличием фрустрации и/или ошибок упаковки в исследуемой системе. Температурные зависимости величины полного магнитного момента, а также его проекций на кристаллографические оси  $b$  ( $M_b$ ) и  $c$  ( $M_c$ ) представлены на Рисунке 4.10. Важным фактом является то, что наклон магнитного момента составляет  $12.7(5)^\circ$  по отношению к оси  $c$  и не изменяется с температурой в отличие от другого сотообразного соединения  $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$ .

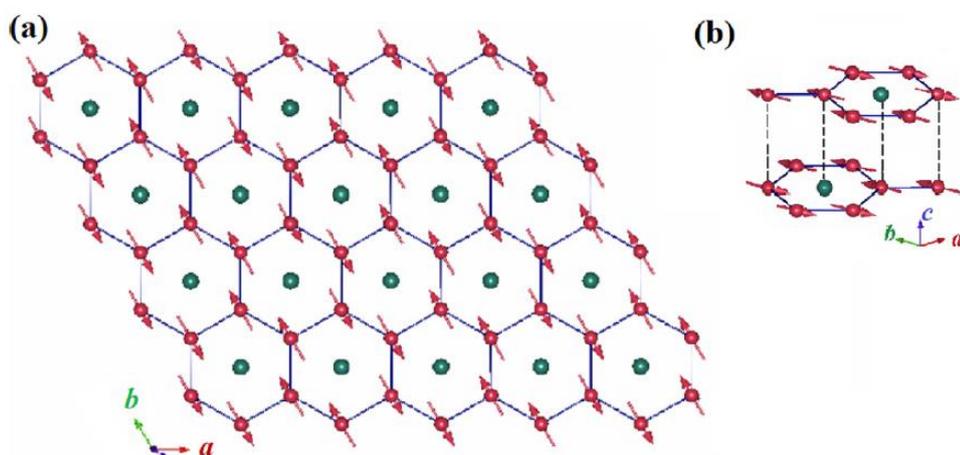


Рисунок 4.11. Модель магнитной структуры  $\text{Na}_2\text{Co}_2\text{TeO}_6$  [55]. (a) Зигзагообразное антиферромагнитное спиновое упорядочение атомов Co (красные кружки) в сотовой плоскости. Атомы Te (зеленые кружки) находятся в центре каждой соты. (b) Взаимное расположение магнитных моментов в соседних слоях.

Проблема наличия наклона магнитного момента также обсуждалась для родственного соединения  $\text{Na}_2\text{Co}_2\text{TeO}_6$  [55]. В частности, для него было установлено аналогичное магнитное упорядочение типа зигзаг, изображенное на Рисунке 4.11. Соответствующая нейтронограмма была проиндексирована с вектором распространения  $k = (1/2 \ 0 \ 0)$ , который подразумевает удвоенную магнитную решетку вдоль направления  $a$ . Магнитные моменты ионов  $\text{Co}^{2+}$  полностью направлены вдоль оси  $b$  (т.е. вдоль направления распространения зигзага), что демонстрирует плоскостную анизотропию, которая также была замечена для других Co-содержащих родственных соединений, обсуждаемых в предыдущей главе. Кроме того, было установлено, что магнитные моменты в упорядоченном состоянии для двух позиций кобальта в структуре принимают несколько уменьшенные значения  $M_{\text{Co}1} = 2.77(3)\mu_{\text{B}}/\text{Co}^{2+}$  и  $M_{\text{Co}2} = 2.45(2)\mu_{\text{B}}/\text{Co}^{2+}$  по сравнению с теоретической величиной для  $S = 3/2$ .

Стоит отметить, что в обоих случаях не существует разницы между тремя различными векторами распространения  $k_1 = (1/2 \ 0 \ 0)$ ,  $k_2 = (0 \ 1/2 \ 0)$  или  $k_3 = (1/2 \ 1/2 \ 0)$  ввиду достаточно высокой симметрии кристаллической решетки. Обработка

низкотемпературных нейтронных данных для  $\text{Na}_2\text{Ni}_2\text{TeO}_6$  показала, что все три решения соответствуют одной и той же зигзагообразной магнитной структуре, но соответствующие зигзаги направлены вдоль кристаллографических направлений  $[0\ 1\ 0]$ ,  $[1\ 0\ 0]$  и  $[1\ 1\ 0]$  для  $k_1$ ,  $k_2$  и  $k_3$  соответственно. Структурно это одно и то же упорядочение и только наличие монокристалла позволило бы однозначно разделить три случая.

Чтобы уйти от неоднозначности, связанной с неопределённостью в выборе вектора распространения, может быть использован подход магнитных Шубниковских групп [97-99], для которого в дополнение к обычным операциям симметрии вводится операция антисимметрии или инверсии времени, которая связана с поворотом магнитного момента в пространстве. В этом случае установившееся спиновое упорядочение задается исключительно симметрией элементарной магнитной ячейки. На Рисунке 4.12 представлен результат анализа магнитных Шубниковских групп для двух пространственных групп  $P6_3/mcm$  и  $P6_322$  в виде графа возможных подгрупп, проведенный с использованием сервиса k-Subgroupsmag на сайте Bilbao Crystallographic Server [100]. Спиновая структура для  $\text{Na}_2\text{Ni}_2\text{TeO}_6$  соответствует магнитной группе  $P_{\text{Апта}}$  (обозначена под номером 2.1 на Рисунке 4.12а), а спиновая структура для  $\text{Na}_2\text{Co}_2\text{TeO}_6$  соответствует магнитной группе  $P_{C2_12_12_1}$  (обозначена под номером 1 на Рисунке 4.12b). Основываясь на проведенном анализе, можно сделать несколько утверждений. В первую очередь из графов подгрупповых соотношений видно, что  $P_{C2_12_12_1}$  является подгруппой группы  $P_{\text{Апта}}$ . Это приводит к тому, что симметрия магнитной решетки  $\text{Na}_2\text{Ni}_2\text{TeO}_6$  заведомо выше, чем  $\text{Na}_2\text{Co}_2\text{TeO}_6$ , так как учитывает большее число операций симметрии. Кроме того, согласно подгрупповым соотношениям, для пространственной группы  $P6_322$ , свойственной соединению  $\text{Na}_2\text{Co}_2\text{TeO}_6$ , невозможно получить более высокосимметричную магнитную группу  $P_{\text{Апта}}$ , что и демонстрируют полученные результаты.

Важно отметить, что наблюдаемые на нейтронограммах для  $\text{Na}_2\text{Ni}_2\text{TeO}_6$  магнитные пики уширены, по сравнению с пиками от кристаллической фазы, и имеют слегка асимметричный вид с удлинёнными хвостами лоренцевой формы.

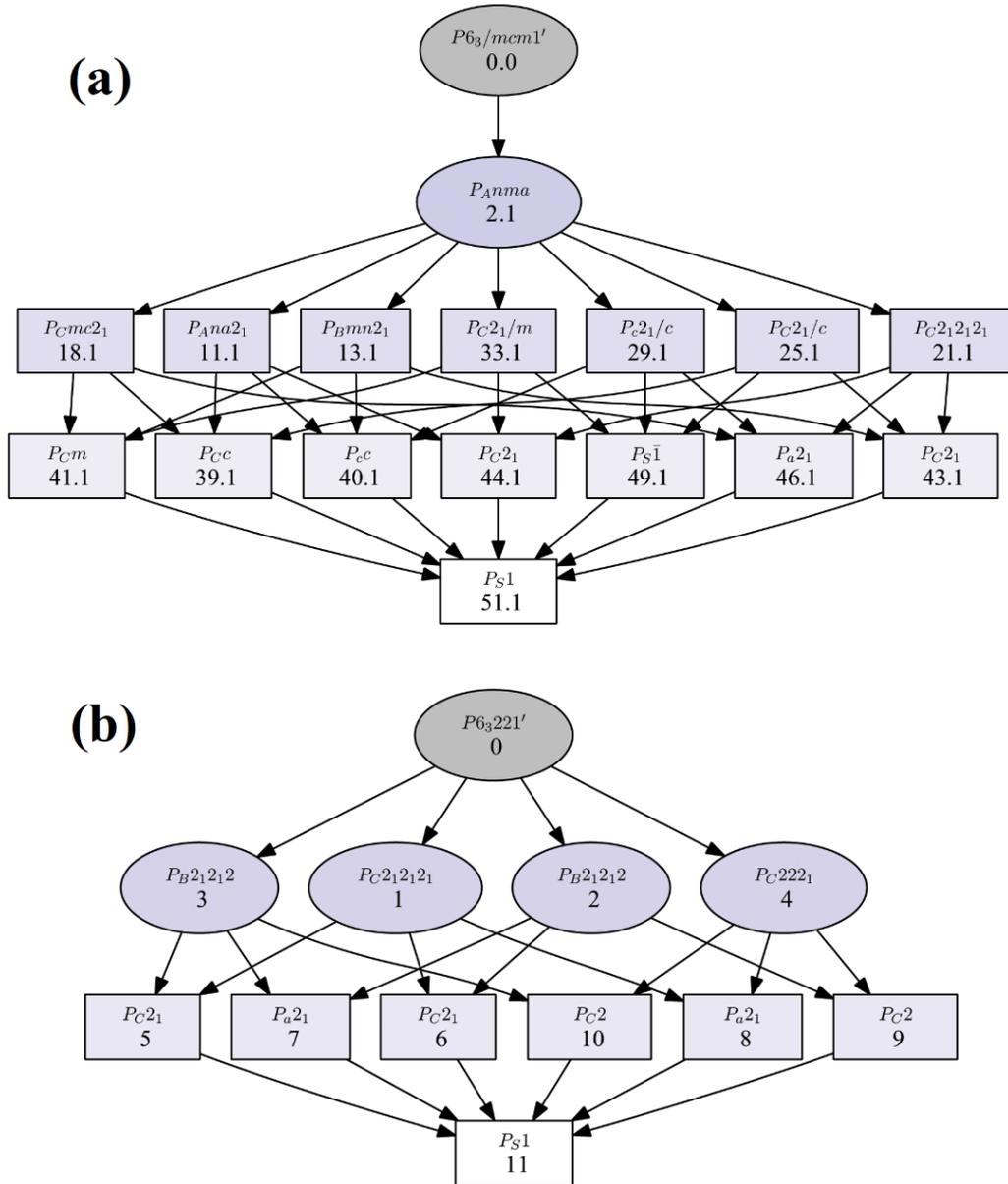


Рисунок 4.12. Граф возможных магнитных подгрупп для пространственной группы (a)  $P6_3/mcm1'$  (неполный список) и (b)  $P6_322'$ .

Для учета данного явления была использована микроструктурная модель в программном пакете FullProf, которая позволяет описать размерные эффекты, влияющие на форму и ширину дифракционных рефлексов. В результате проведенного анализа было установлено, что область когерентного магнитного рассеяния нейтронов имеет дискообразную форму, сжатую вдоль направления  $c$  (вставка на Рисунке 4.8). Такое поведение указывает на двумерный характер магнитных корреляций в системе, когда длина спиновых корреляций вдоль оси  $c$

относительно мала и охватывает порядка десяти элементарных ячеек, в то время как спиновые корреляции в сотовидной плоскости однородны и значительны.

Температурная эволюция данных нейтронной дифракции показывает, что при уменьшении температуры в  $\text{Na}_2\text{Ni}_2\text{TeO}_6$  сначала формируется диффузное гало, на месте которого впоследствии образуются магнитные пики, соответствующие упорядоченной спиновой структуре (вставка Рисунок 4.7). Аналогичный характер эволюции магнитного рассеяния был также отмечен для  $\text{Na}_2\text{Co}_2\text{TeO}_6$  [55]. Такое поведение указывает на сложный характер антиферромагнитного фазового перехода, что в первую очередь связано с наличием сильных спиновых корреляций выше температуры фазового перехода, которые будут подробно рассмотрены в следующем параграфе.

#### 4.4. Ближний магнитный порядок и спиновые корреляции

Присутствие диффузного рассеяния на нейтронограммах указывает на наличие ближнего порядка с малой корреляционной длиной. Подобные особенности могут являться следствием как беспорядка в кристаллической структуре, например, ошибки упаковки в слоистых системах или наличие случайным образом упорядоченной примеси, так и разупорядоченности магнитной подсистемы. Поскольку дифракционный процесс может быть рассмотрен как Фурье-преобразование объекта, наличие ближнего упорядочения приводит к уширению пиков на дифрактограммах. Для установления природы диффузного гало, наблюдаемого на нейтронограммах при  $T > T_N > 27$  К, был проведен эксперимент по рассеянию поляризованных нейтронов на  $\text{Na}_2\text{Ni}_2\text{TeO}_6$ . На Рисунке 4.13 представлен результат XYZ — поляризационного анализа по разделению ядерного когерентного, ядерного некогерентного и магнитного вклада в полное рассеяние нейтронов при  $T = 30$  К [101]. При этой температуре только Брэгговские пики от кристаллической фазы присутствуют на нейтронограммах, что говорит об отсутствии дальнего магнитного порядка в системе. При этом, как минимум две особенности наблюдаются при  $Q \approx 0.7 \text{ \AA}^{-1}$  и  $Q \approx 1.9 \text{ \AA}^{-1}$ , соответствующие диффузному магнитному рассеянию нейтронов (Рисунок 4.13, нижняя панель). Большие ошибки измерений в области  $Q \approx 1.1 \text{ \AA}^{-1}$  связаны с некорректным преобразованием исходных данных в области высокоинтенсивного ядерного пика.

Форма диффузных пиков главным образом определяется пространственной размерностью рассеивающей системы. Теория рассеяния рентгеновских лучей на неупорядоченном графите была разработана Уорреном [102], который впервые получил выражения для интенсивности рассеяния на двумерном объекте, представляющим собой параллельным образом ориентированные эквидистантные углеродные слои, которые случайным образом упорядочены друг относительно друга.

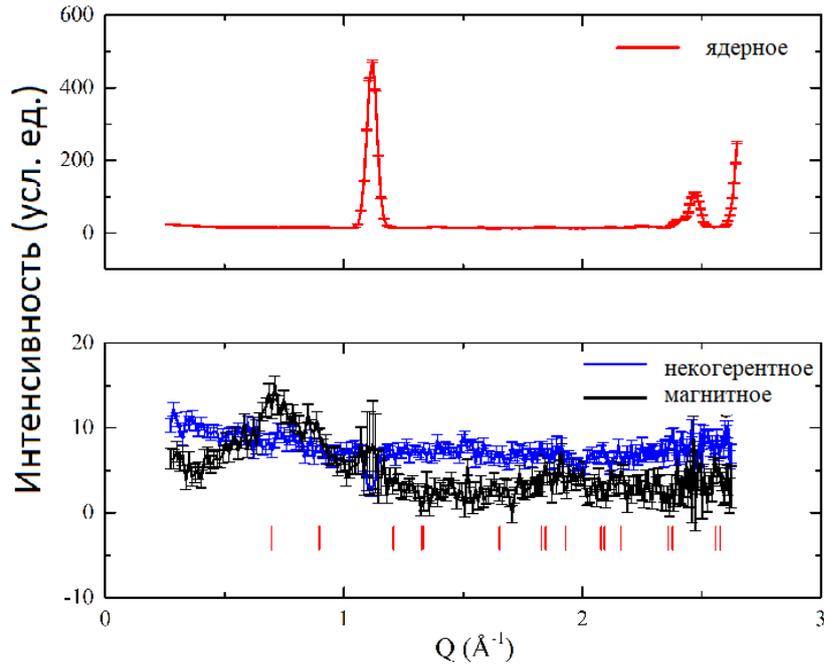


Рисунок 4.13. Разделение ядерного когерентного (верхняя панель), магнитного (черная кривая, нижняя панель) и некогерентного ядерного рассеяния (синяя кривая, нижняя панель) с помощью XYZ — поляризационного анализа на DNS. Вертикальные риски показывают положения магнитных отражений, связанных с вектором распространения  $k = (1/2 \ 0 \ 0)$ .

Было показано, что дифракционная картина для таких разупорядоченных 2D-систем должна содержать диффузные пики асимметричной формы, описываемой функцией Уоррена. Впоследствии эта модель была адаптирована для слоистых магнетиков с ближнедействующими спиновыми корреляциями [103-105]. В этом случае зависимость интенсивности диффузного магнитного рассеяния нейтронов от переданного импульса может быть представлена в виде [104]:

$$I(Q) = Km \frac{F_{hk}^2 [1 - 2 \left(\frac{\lambda Q}{4\pi}\right)^2 + 2 \left(\frac{\lambda Q}{4\pi}\right)^4]}{\left(\frac{\lambda Q}{4\pi}\right)^{\frac{3}{2}}} \times \left(\frac{\xi}{\gamma\sqrt{\pi}}\right)^{\frac{1}{2}} F(a) [f(Q)]^2, \quad (4.2)$$

$$F(a) = \int_0^{10} e^{-(x^2-a)^2} dx, \quad (4.3)$$

$$a = \frac{\xi\sqrt{\pi}}{2\pi} (Q - Q_0). \quad (4.4)$$

Здесь за  $\xi$  обозначена длина спиновых корреляций,  $K$  – масштабный коэффициент,  $Q_0$  – центр диффузного пика и  $f(Q)$  – магнитный форм фактор для иона  $\text{Ni}^{2+}$ . Строго говоря, верхний предел интеграла должен быть устремлен к бесконечности, но для сходимости принято ограничивать его на достаточно большом значении, что не должно приводить к значительным ошибкам. Отличительно, что в данном подходе не используются никаких дополнительных предположений, а описание дифракционных данных происходит за счет варьирования двух параметров – положения пика и длины корреляции, которая определяет ширину и форму пика. Результат аппроксимации данных с DNS функцией Уоррена представлен на Рисунке 4.14. Модельная кривая довольно неплохо описывает асимметричную форму профиля, что свидетельствует о наличии в системе спиновых корреляций двумерной природы с характерной длиной  $\xi = 15 \text{ \AA}$ . Очевидно, что соответствующая область когерентного рассеяния слишком мала для наблюдения отчетливых Брэгговских пиков, и на практике наблюдается широкое диффузное гало на нейтронограмме.

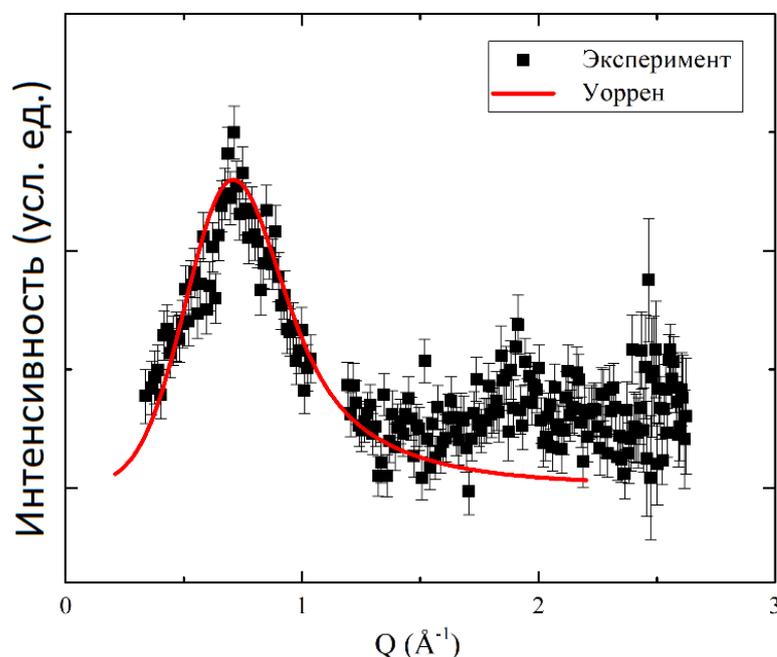


Рисунок 4.14. Экспериментально измеренное диффузное магнитное рассеяние нейтронов (черные точки с погрешностью измерений) и аппроксимация первого пика функцией Уоррена (красная сплошная линия).

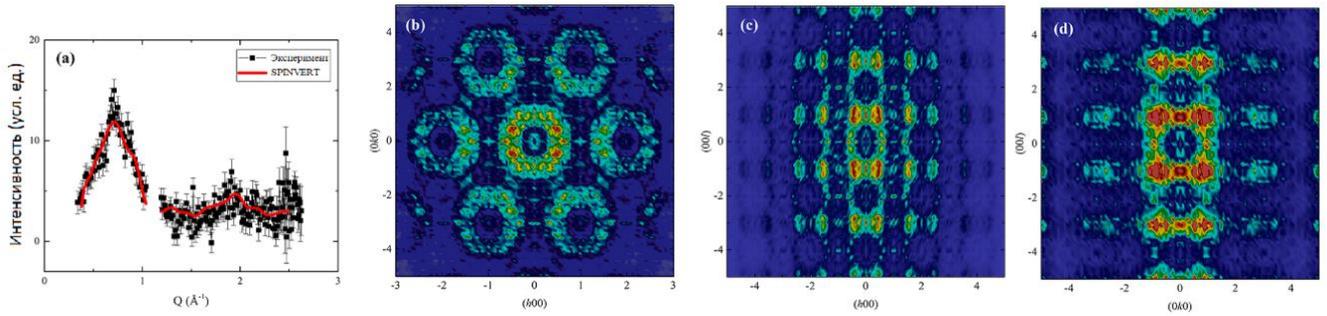


Рисунок 4.15. (а) Экспериментально измеренное диффузное магнитное рассеяние нейтронов (черные точки с погрешностью измерений) и теоретически рассчитанная кривая, полученная с помощью обратного метода Монте-Карло (красная сплошная линия). (b)-(d) Реконструированные карты обратного пространства для основных плоскостей магнитного нейтронного рассеяния  $(hk0)$ ,  $(h0l)$  и  $(0kl)$ .

Для дальнейшего анализа использовалась программа SPINVERT, в которой реализован обратный метод Монте-Карло для уточнения экспериментальных порошковых нейтронограмм путем моделирования рассеяния нейтронов на большой суперячейке спинов [87]. Основным преимуществом данного подхода является полная независимость от спинового гамильтониана, использование которого сложно для систем с короткодействующими спиновыми корреляциями. Принцип работы SPINVERT основан на пошаговом применении метода наименьших квадратов, где на каждом шаге рассчитывается сечение рассеяния нейтронов для заданной конфигурации спинов, сравнивается с экспериментальными данными, и затем происходит преобразование изначальной конфигурации с целью максимального уменьшения величины невязки между экспериментом и модельной кривой. При таком подходе мы не получаем информацию об основном магнитном состоянии и пространственном распределении магнитных моментов в отличие от обычного метода Ритвельда для решения магнитной структуры. Однако, обратный метод Монте-Карло позволяет восстановить картину магнитного диффузного рассеяния и получить информацию об усредненной по решетке спиновой корреляционной функции.

Для моделирования диффузного рассеяния на  $\text{Na}_2\text{Ni}_2\text{TeO}_6$  была задана  $10 \times 10 \times 8$  суперячейка, содержащая 6400 коррелирующих спинов ионов  $\text{Ni}^{2+}$  ( $S = 1$ ),

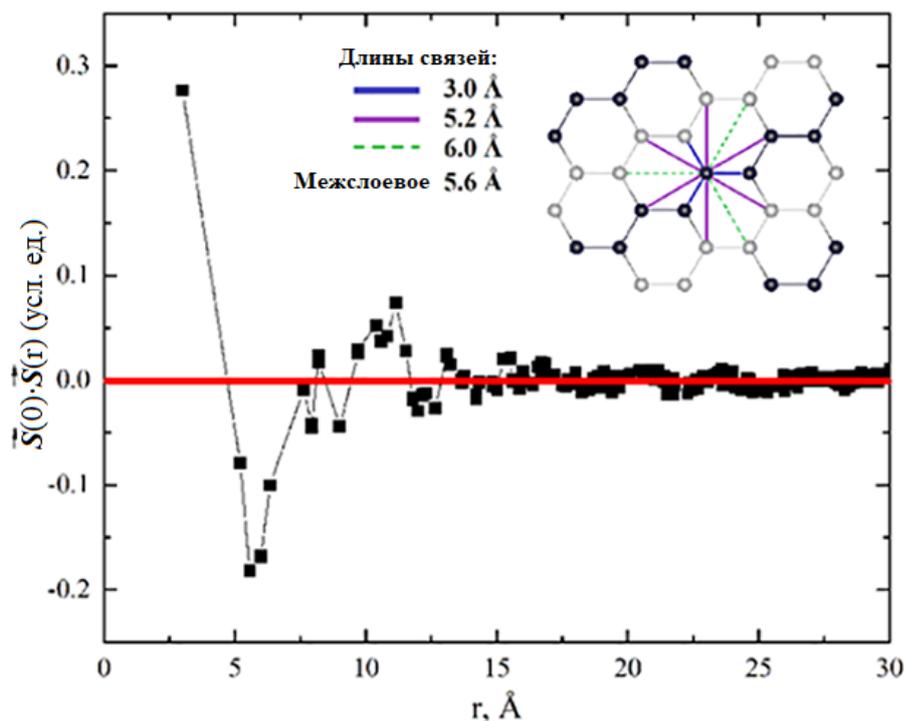


Рисунок 4.16. Реконструированная спиновая парная корреляционная функция. Вставка: схематический вид магнитной структуры типа зигзаг (разные цвета кружков соответствуют противоположным направлениям спинов); линиями обозначены связи атома Ni с соседями в разных координационных сферах. В таблице представлены длины связей с соседними атомами Ni в сотовом слое и расстояние между соседними слоями.

с периодическими граничными условиями. В ходе реализации алгоритма позиции магнитных атомов фиксировались, а ориентация магнитных моментов в решетке изменялась случайным образом так, чтобы максимально удовлетворять экспериментальным данным. Полученная в результате модельная кривая вместе с экспериментальными данными представлены на Рисунке 4.15а.

Соответствующая спиновая конфигурация была впоследствии использована для воспроизведения карт обратного пространства. Основные плоскости рассеяния  $(hk0)$ ,  $(h0l)$  и  $(0kl)$  представлены на Рисунке 4.15b – 4.15d. В первую очередь, стоит отметить наличие размытого диффузного магнитного рассеяния нейтронов вдоль направления  $[00l]$ , что указывает на уменьшение корреляции между соседними магнитоактивными слоями, что в результате приводит к отсутствию дальнего 3D магнитного порядка. Кроме того, максимумы нейтронного рассеяния появляются с определенной периодичностью: они наблюдаются при  $h = \pm (2n+1)/2$  на карте

обратного пространства ( $h0l$ ) и для  $k = \pm (2n+1)$  на карте ( $0kl$ ) для целочисленных  $n$ . Данное наблюдение находится в полном соответствии с вектором распространения  $k = (1/2 0 0)$  для полностью упорядоченной магнитной структуры. Отсюда можно сделать вывод, что трансляционная симметрия магнитной решетки сохраняется в процессе фазового перехода от ближнего магнитного порядка к дальнему. С другой стороны, диффузное магнитное рассеяние на плоскости ( $hk0$ ), которое определяется сотообразным упорядочением магнитных атомов в слое, является симметричным и практически однородным, что указывает на изотропность спиновых корреляций в этой плоскости. Таким образом, реконструированные карты обратного пространства четко указывают на двумерную картину спиновых корреляций в  $\text{Na}_2\text{Ni}_2\text{TeO}_6$  выше  $T_N$ .

Для установления природы наблюдаемого диффузного рассеяния, была восстановлена спиновая парная корреляционная функция ( $S(0) \cdot S(r)$ ) в реальном пространстве. В этом случае каждая точка на Рисунке 4.16 соответствует определенному расстоянию между атомами в разных координационных сферах. Знак определяет взаимную ориентацию магнитных моментов: соответствующие спины параллельны друг другу в случае положительного значения корреляционной функции и антипараллельны в противоположном случае. Величина при этом определяет "степень коллинеарности" спинов. На сотообразной решетке  $\text{Na}_2\text{Ni}_2\text{TeO}_6$  ближайшие ионы Ni располагаются на расстоянии  $r \approx 3 \text{ \AA}$ , и, согласно Рисунку 4.16, их спины должны быть сонаправлены и сильно связаны. С другой стороны, для вторых и третьих соседей должно иметь место преобладающее антиферромагнитное взаимодействие, которое приводит к отрицательному знаку спиновой парной корреляционной функции. На основании этого можно сделать вывод, что полученный результат находится в полном соответствии с дальним магнитным порядком типа зигзаг, установленному по данным низкотемпературной нейтронной дифракции.

Таким образом, при фазовом переходе сохраняется не только трансляционная симметрия, но и симметрия магнитной решетки относительно операции переворота спина. Следует отметить, что спиновые корреляции резко затухают с увеличением

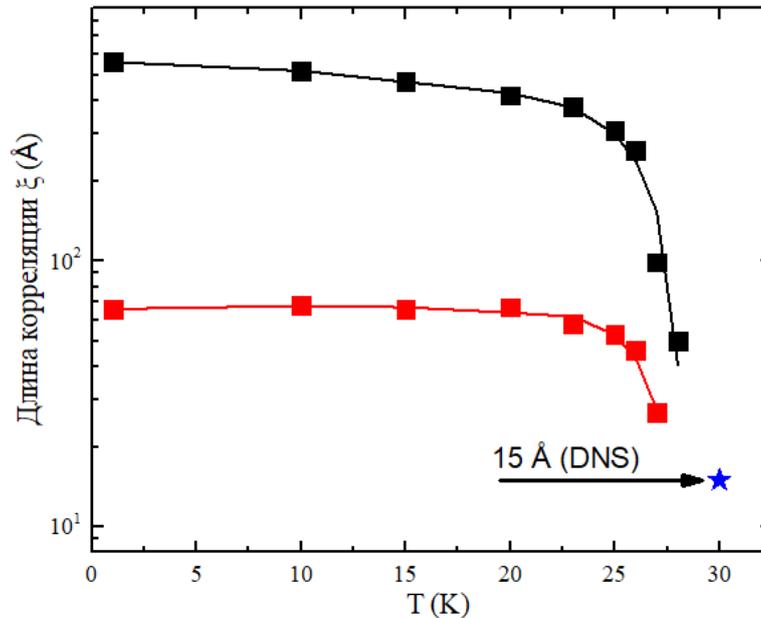


Рисунок 4.17. Температурная эволюция длины спиновых корреляций в  $\text{Na}_2\text{Ni}_2\text{TeO}_6$ , полученная после описания анизотропного уширения магнитных пиков по данным низкотемпературной дифракции нейтронов. Соответствующая область когерентного рассеяния имеет дискообразную форму, как изображено на вставке Рисунка 4.8. Черные и красные точки соответствуют диаметру и толщине диска соответственно. Звездочкой обозначена длина спиновых корреляций, полученная после моделирования диффузного магнитного рассеяния выше  $T_N$ .

расстояния и практически исчезают при  $r \approx 15 \text{ \AA}$ , что согласуется с результатом, полученных после аппроксимации диффузного магнитного рассеяния функцией Уоррена. На Рисунке 4.17 представлена температурная эволюция масштаба спиновых корреляций, полученная с использованием полнопрофильного анализа дифракционных данных в предыдущем параграфе и после обработки диффузного рассеяния. Примечательно, что при понижении температуры размер области когерентного магнитного нейтронного рассеяния, имеющего дискообразную форму (вставка на Рисунке 4.8), естественным образом уменьшается, что в итоге приводит к разрушению дальнего спинового упорядочения и установлению режима ближних магнитных корреляций.

Несмотря на различия в кристаллической структуре, похожая картина эволюции спиновых корреляций была обнаружена для  $\text{Na}_2\text{Co}_2\text{TeO}_6$  [55]. Связано это с тем, что магнитные свойства изучаемых сотообразных оксидов определяются

главным образом устройством магнитоактивных слоев. Межслоевые обменные взаимодействия, ввиду своей малости, при этом отходят на второй план, и особенности упаковки слоев друг относительно друга не оказывают существенного влияния на получаемые результаты.

#### 4.5 Основные выводы

В Главе 4 представлены результаты комплементарного исследования магнетизма на квазидвумерном слоистом сложном оксиде  $\text{Na}_2\text{Ni}_2\text{TeO}_6$  с сотообразной структурой магнитоактивных слоев экспериментальными методами рассеяния синхротронного излучения, а также поляризованных и неполяризованных нейтронов. В результате прослежена температурная эволюция установления дальнего магнитного порядка при низкой температуре и сделаны выводы о механизмах его формирования.

Установлено, что кристаллическая структура  $\text{Na}_2\text{Ni}_2\text{TeO}_6$  является результатом сложной упаковки гексагональных слоев  $\text{Ni}_2\text{TeO}_6$ , которые чередуются со слоями атомов натрия. Дифракционные эксперименты свидетельствуют об упорядочении кристаллической структуры согласно пространственной группе  $R\bar{6}_3/mc$ , отличной по сравнению с наблюдаемой  $R\bar{6}_3/22$  для родственных соединений вида  $\text{Na}_2\text{M}_2\text{TeO}_6$ . Отмечено присутствие дефектов упаковки, обнаруженных при помощи дифракции синхротронного излучения на линии высокого разрешения ID31. По данным дифракции нейтронов уточнена кристаллическая структура  $\text{Na}_2\text{Ni}_2\text{TeO}_6$ , и получена информация о ее деталях: координаты, тепловые параметры и заселенности занимаемых атомных позиций, проведен анализ валентных связей и углов в структуре.

Результаты измерения магнитной восприимчивости и теплоемкости свидетельствуют о наличии антиферромагнитного фазового перехода в  $\text{Na}_2\text{Ni}_2\text{TeO}_6$  при малых температурах, что впоследствии было проверено по данным низкотемпературной дифракции нейтронов. Стоит отметить, что родственное соединение  $\text{Na}_2\text{Co}_2\text{TeO}_6$ , которое содержит ионы  $\text{Co}^{2+}$  с более высоким спином  $S = 3/2$  в противовес  $S = 1$  для  $\text{Ni}^{2+}$ , демонстрирует похожие магнитные свойства, а значимые параметры принимают близкие значения (Таблица 4.5).

Таблица 4.5. Сравнение полученных результатов для  $\text{Na}_2\text{Ni}_2\text{TeO}_6$  с родственным соединением  $\text{Na}_2\text{Co}_2\text{TeO}_6$

Соединение	$T_N$ , К	$\theta$ , К	$\mu_{\text{eff}}$ , $\mu_B/\text{M}^{2+}$	Преимущественное направление магнитного момента	Вектор $k$	Магнитная структура
$\text{Na}_2\text{Ni}_2\text{TeO}_6$	25.0	-18.5	1.72	Перпендикулярно магнитным слоям	(1/2 0 0) или (0 1/2 0)	Зигзаг
$\text{Na}_2\text{Co}_2\text{TeO}_6$ [55]	24.8	-20.9	2.77 2.45	Внутри слоя $ab$	или (1/2 1/2 0)	

В результате полнопрофильного анализа полученных нейтронограмм предложена модель магнитной структуры типа зигзаг, которая представляет собой антиферромагнитным образом связанные ферромагнитные зигзагообразные цепочки в сотообразных слоях. Магнитный момент иона  $\text{Ni}^{2+}$  преимущественным образом направлен вдоль кристаллографического направления  $c$ , то есть перпендикулярно магнитным слоям. Проведен микроструктурный анализ уширения магнитных пиков, который показал, что область когерентного магнитного рассеяния нейтронов имеет дискообразную форму, сжатую вдоль оси  $c$ , что указывает на двумерный характер магнитных корреляций в системе. Стоит отметить, что аналогичное зигзагообразное магнитное упорядочение также было установлено для  $\text{Na}_2\text{Co}_2\text{TeO}_6$ , но с существенным отличием: магнитные моменты  $\text{Co}^{2+}$  демонстрируют плоскостную анизотропию и полностью лежат в плоскости  $ab$ .

Было зафиксировано наличие магнитного диффузного рассеяние нейтронов выше  $T_N$  с использованием XYZ — поляризационного анализа. Получено значение характерного размера спиновых корреляций при отсутствии в системе дальнего магнитного порядка. В результате последующего анализа данных сделан вывод о двумерной природе спиновых корреляций, которые присутствуют в системе выше температуры фазового перехода. Проведено моделирование диффузного рассеяния на  $\text{Na}_2\text{Ni}_2\text{TeO}_6$  с помощью обратного метода Монте-Карло. В результате установлено, что симметрия ближнего магнитного порядка соотносится с симметрией дальнего антиферромагнитного упорядочения типа зигзаг,

наблюдаемого при более низких температурах. Таким образом, в  $\text{Na}_2\text{Ni}_2\text{TeO}_6$  происходит "затянутый" фазовый переход из парамагнитной в магнитоупорядоченную фазу, который на первой стадии проявляется в постепенном формировании структуры с ближним магнитным порядком.

Результаты настоящей главы опубликованы в статье:

- Korshunov A., Safiulina I., Kurbakov A. Spin Correlations and Short-Range Magnetic Order in the Honeycomb-Layered  $\text{Na}_2\text{Ni}_2\text{TeO}_6$  // *Physica Status Solidi (b)*. – С. 1900232.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе представлены результаты исследования низкоразмерного магнетизма в серии сложных слоистых оксидов с сотообразным упорядочением магнитных атомов различными экспериментальными техниками, связанными с рассеянием поляризованных и неполяризованных нейтронов, синхротронного излучения на порошковых образцах. Уникальное сочетание комплементарных методов позволило наиболее полно охарактеризовать физические свойства изучаемых соединений. Систематический подход позволил выделить некоторые общие особенности формирования дальнего магнитного порядка в квазидвумерных структурах. Основные результаты работы можно свести к следующим выводам:

1. Определены основные детали кристаллической структуры слоистых сотообразных соединений  $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$ ,  $\text{Li}_3\text{Co}_2\text{SbO}_6$ ,  $\text{Na}_2\text{Ni}_2\text{TeO}_6$  и  $\text{Na}_3\text{Co}_2\text{SbO}_6$ . Получена информация об истинных пространственных группах и с высокой точностью уточнены кристаллографические параметры. Проведена аттестация образцов на наличие примесей, атомных замещений и искажений кристаллической структуры. Установлено, что слоистое упорядочение чрезвычайно чувствительно к дефектам упаковки, которые проявляются как случайные сдвиги жестко упорядоченных сотообразных слоев друг относительно друга. Полученные результаты проанализированы с точки зрения определения основных значимых обменных взаимодействий между магнитными ионами.
2. Прослежена температурная эволюция формирования дальнего магнитного порядка в сотообразных оксидах. Установлено, что спиновое упорядочение в слоистых магнетиках с сотообразной решеткой крайне чувствительно к исходному атомному составу. Предложена модель основного магнитного состояния типа зигзаг при низкой температуре для  $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$ ,  $\text{Na}_3\text{Co}_2\text{SbO}_6$

и  $\text{Na}_2\text{Ni}_2\text{TeO}_6$ . Обнаружено, что все составы обладают уникальными особенностями, даже несмотря на общие тенденции кристаллического упорядочения. Для  $\text{Li}_3\text{Co}_2\text{SbO}_6$  получен кардинально отличный результат, который заключается в формировании ферромагнитных сотообразных слоев, связанных антиферромагнитным образом друг с другом, что наблюдается впервые для такого типа соединений. Проведено обсуждение анизотропного поведения магнитных моментов для никелевых и кобальтовых составов.

3. На примере  $\text{Na}_2\text{Ni}_2\text{TeO}_6$  прослежена и проанализирована роль короткодействующих спиновых корреляций в процессе формирования дальнего магнитного упорядочения. Обнаружено наличие диффузного магнитного рассеяния нейтронов на  $\text{Na}_2\text{Ni}_2\text{TeO}_6$  выше температуры фазового перехода и проведено его моделирование при помощи обратного метода Монте-Карло. Получена информация о спиновой корреляционной функции в зависимости от расстояния между магнитными атомами для системы, находящейся в состоянии с ближним магнитным порядком. Изучена температурная эволюция характерного радиуса спиновых корреляций и предложена модель установления дальнего магнитного порядка в  $\text{Na}_2\text{Ni}_2\text{TeO}_6$

## БЛАГОДАРНОСТИ

В заключение автор выражает искреннюю благодарность и признательность:

научному руководителю д.ф.-м.н. Курбакову Александру Ивановичу за веру, неоценимую поддержку, многолетнее сотрудничество, наставничество и благотворное обсуждение всех приведенных результатов.

к.х.н., доценту Химического факультета Южного федерального университета Налбандяну Владимиру Бабкеновичу за любезно предоставленные образцы и сотрудничество; д.ф.-м.н., доценту физического факультета Московского государственного университета имени М. В. Ломоносова Зверевой Елене Алексеевне за проведение макромагнитных измерений и плодотворные обсуждения результатов.

преподавателям, сотрудникам и студентам кафедры ядерно-физических методов исследования физического факультета Санкт-Петербургского государственного университета; сотрудникам Петербургского Института Ядерной Физики (НИЦ «Курчатовский институт» - ПИЯФ) за благоприятную научную атмосферу и возможности, способствующие развитию автора как научного работника.

однокурсникам и друзьям за проведенное время, в особенности, Георгию, Станиславу, Эдуарду и Ирине за многочисленные обсуждения, споры и непосредственное участие в работе.

Всем родным и близким за поддержку и терпение.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kitaev A. Anyons in an exactly solved model and beyond // *Annals of Physics*. 2006. – Т. 321. – №. 1. – С. 2-111.
2. Manousakis E. The spin- $\frac{1}{2}$  Heisenberg antiferromagnet on a square lattice and its application to the cuprous oxides // *Reviews of Modern Physics*. – 1991. – Т. 63. – №. 1. – С. 1.
3. Binasch G., Grünberg P., Saurenbach F., and Zinn W. Enhanced magnetoresistance in layered magnetic structures with antiferromagnetic interlayer exchange // *Physical Review B*. – 1989. – Т. 39. – №. 7. – С. 4828.
4. Baibich M. N., Broto J. M., Fert A., Nguyen Van Dau F., Petroff F., Etienne P., Creuzet G., Friederich A., and Chazelas J. Giant magnetoresistance of (001) Fe/(001) Cr magnetic superlattices // *Physical Review Letters*. – 1988. – Т. 61. – №. 21. – С. 2472.
5. Klitzing K., Dorda G., Pepper M. New method for high-accuracy determination of the fine-structure constant based on quantized Hall resistance // *Physical Review Letters*. – 1980. – Т. 45. – №. 6. – С. 494.
6. Tsui D. C., Stormer H. L., Gossard A. C. Two-dimensional magnetotransport in the extreme quantum limit // *Physical Review Letters*. – 1982. – Т. 48. – №. 22. – С. 1559.
7. Zhang Y., Tan Y. W., Stormer H. L., and Kim P. Experimental observation of the quantum Hall Effect and Berry's phase in graphene // *Nature*. – 2005. – Т. 438. – №. 7065. – С. 201.
8. Березинский В. Л. Разрушение дальнего порядка в одномерных и двумерных системах с непрерывной группой симметрии. I. Классические системы // *ЖЭТФ*. – 1970. – Т. 32. – С. 493-500.
9. Kosterlitz J. M., Thouless D. J. Ordering, metastability and phase transitions in two-dimensional systems // *Journal of Physics C: Solid State Physics*. – 1973. – Т. 6. – №. 7. – С. 1181.

10. Savary L., Balents L. Quantum spin liquids: a review // Reports on Progress in Physics. – 2016. – T. 80. – №. 1. – C. 016502.
11. Greaves C., Katib S. M. A. The structural chemistry of  $\text{Li}_3\text{Zn}_2\text{MO}_6$  (M= Sb, Bi) and related phases // Materials research bulletin. – 1990. – T. 25. – №. 9. – C. 1175-1182.
12. Xu J., Assoud A., Soheilnia N., Derakhshan S., Cuthbert H. L., Greedan J. E., Whangbo M.H., Kleinke H. Synthesis, structure, and magnetic properties of the layered copper (II) oxide  $\text{Na}_2\text{Cu}_2\text{TeO}_6$  // Inorganic chemistry. – 2005. – T. 44. – №. 14. – C. 5042-5046.
13. Viciu L., Huang Q., Morosan E., Zandbergen H. W., Greenbaum N. I., McQueen T., and Cava R. J. Structure and basic magnetic properties of the honeycomb lattice compounds  $\text{Na}_2\text{Co}_2\text{TeO}_6$  and  $\text{Na}_3\text{Co}_2\text{SbO}_6$  // Journal of Solid State Chemistry. – 2007. – T. 180. – №. 3. – C. 1060-1067.
14. Ma X., Kang K., Ceder G., and Meng Y. S. Synthesis and electrochemical properties of layered  $\text{LiNi}_{2/3}\text{Sb}_{1/3}\text{O}_2$  // Journal of Power Sources. – 2007. – T. 173. – №. 1. – C. 550-555.
15. Politaev V. V., Nalbandyan V. B., Petrenko A. A., Shukaev I. L., Volotchaev V. A., and Medvedev B. S. Mixed oxides of sodium, antimony (5+) and divalent metals (Ni, Co, Zn or Mg) // Journal of Solid State Chemistry. – 2010. – T. 183. – №. 3. – C. 684-691.
16. Schmidt W., Berthelot R., Sleight A. W., and Subramanian M. A. Solid Solution Studies of Layered Honeycomb-Ordered Phases  $\text{O}_3\text{-Na}_3\text{M}_2\text{SbO}_6$  (M= Cu, Mg, Ni, Zn) // Journal of Solid State Chemistry. – 2013. – T. 201.
17. Seibel E. M., Roudebush J. H., Wu H., Huang Q., Ali M. N., Ji H., and Cava R. J. Structure and magnetic properties of the  $\alpha\text{-NaFeO}_2$ -type honeycomb compound  $\text{Na}_3\text{Ni}_2\text{BiO}_6$  // Inorganic chemistry. – 2013. – T. 52. – №. 23. – C. 13605-13611.
18. Zvereva E. A., Evstigneeva M. A., Nalbandyan V. B., Savelieva O. A., Ibragimov S. A., Volkova O. S., Medvedeva L. I., Vasiliev A. N., Klingeler R., and Büchner B. Monoclinic honeycomb-layered compound  $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$ : preparation, crystal

- structure and magnetic properties // Dalton transactions. – 2012. – T. 41. – №. 2. – C. 572-580.
19. Berthelot R., Schmidt W., Muir S., Eilertsen J., Etienne L., Sleight A.W., Subramanian M.A. New Layered Compounds with Honeycomb Ordering:  $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{BiO}_6$ ,  $\text{Li}_3\text{NiM}'\text{BiO}_6$  ( $\text{M}' = \text{Mg}, \text{Cu}, \text{Zn}$ ), and the Delafossite  $\text{Ag}_3\text{Ni}_2\text{BiO}_6$  // Inorganic chemistry. – 2012. – T. 51. – №. 9. – C. 5377-5385.
  20. Berthelot R., Schmidt W., Sleight A.W., Subramanian M.A. Studies on solid solutions based on layered honeycomb-ordered phases  $\text{P2-Na}_2\text{M}_2\text{TeO}_6$  ( $\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}$ ) // Journal of Solid State Chemistry. – 2012. – T. 196. – C. 225-231.
  21. Evstigneeva M. A., Nalbandyan V. B., Petrenko A. A., Medvedev B. S., Kataev A. A. A new family of fast sodium ion conductors:  $\text{Na}_2\text{M}_2\text{TeO}_6$  ( $\text{M} = \text{Ni}, \text{Co}, \text{Zn}, \text{Mg}$ ) // Chemistry of Materials. – 2011. – T. 23. – №. 5. – C. 1174-1181.
  22. Li P. H. Y., Bishop R. F., Farnell D. J. J., Campbell C.E. Phase diagram of a frustrated Heisenberg antiferromagnet on the honeycomb lattice: The  $J_1$ - $J_2$ - $J_3$  model // Physical Review B. – 2012. – T. 86. – №. 14. – C. 144404.
  23. Fouet J. B., Sindzingre P., Lhuillier C. An investigation of the quantum  $J_1$ - $J_2$ - $J_3$  model on the honeycomb lattice // The European Physical Journal B-Condensed Matter and Complex Systems. – 2001. – T. 20. – №. 2. – C. 241-254.
  24. Li P. H. Y., Bishop R. F. Ground-state phases of the spin-1  $J_1$ - $J_2$  Heisenberg antiferromagnet on the honeycomb lattice // Physical Review B. – 2016. – T. 93. – №. 21. – C. 214438.
  25. Tarascon J. M., Armand M. Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries // Materials for Sustainable Energy: A Collection of Peer-Reviewed Research and Review Articles from Nature Publishing Group. – 2011. – C. 171-179.
  26. Armand M., Tarascon J. M. Building better batteries // Nature. – 2008. – T. 451. – №. 7179. – C. 652.
  27. Ozawa K. Lithium-ion rechargeable batteries with  $\text{LiCoO}_2$  and carbon electrodes: the  $\text{LiCoO}_2/\text{C}$  system // Solid State Ionics. – 1994. – T. 69. – №. 3-4. – C. 212-221.

28. Heisenberg W. Zur theorie des ferromagnetismus // Original Scientific Papers Wissenschaftliche Originalarbeiten. – Springer, Berlin, Heidelberg, 1985. – С. 580-597.
29. Ruderman M. A., Kittel C. Indirect exchange coupling of nuclear magnetic moments by conduction electrons // Physical Review. – 1954. – Т. 96. – №. 1. – С. 99.
30. Kasuya T. A theory of metallic ferro-and antiferromagnetism on Zener's model // Progress of theoretical physics. – 1956. – Т. 16. – №. 1. – С. 45-57.
31. Anderson P. W. New approach to the theory of superexchange interactions // Physical Review. – 1959. – Т. 115. – №. 1. – С. 2.
32. Goodenough J. B. Theory of the role of covalence in the perovskite-type manganites [La, M (II)]MnO<sub>3</sub> // Physical Review. – 1955. – Т. 100. – №. 2. – С. 564.
33. Kanamori J. Superexchange interaction and symmetry properties of electron orbitals // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 1959. – Т. 10. – №. 2-3. – С. 87-98.
34. Стрельцов С. В., Хомский Д. И. Орбитальная физика в соединениях переходных металлов: новые тенденции // Успехи физических наук. – 2017. – Т. 187. – №. 11. – С. 1205-1235.
35. Zener C. Interaction between the d-shells in the transition metals. II. Ferromagnetic compounds of manganese with perovskite structure // Physical Review. – 1951. – Т. 82. – №. 3. – С. 403.
36. Anderson P. W. Resonating valence bonds: A new kind of insulator? // Materials Research Bulletin. – 1973. – Т. 8. – №. 2. – С. 153-160.
37. Wen J., Yu S. L., Li S., Yu W., and Li J. X. Experimental identification of quantum spin liquids // npj Quantum Materials. – 2019. – Т. 4. – №. 1. – С. 12.
38. Mourigal M., Enderle M., Klöpperpieper A., Caux J. S., Stunault A., and Rønnow H. M. Fractional spinon excitations in the quantum Heisenberg antiferromagnetic chain // Nature Physics. – 2013. – Т. 9. – №. 7. – С. 435.
39. Zhou Y., Kanoda K., Ng T. K. Quantum spin liquid states // Reviews of Modern Physics. – 2017. – Т. 89. – №. 2. – С. 025003.
40. Helton J. S., Matan K., Shores M. P., Nytko E. A., Bartlett B. M., Yoshida Y., Takano Y., Suslov A., Qiu Y., Chung J.-H., Nocera D. G., Lee Y. S. Spin dynamics

- of the spin-1/2 kagome lattice antiferromagnet  $\text{ZnCu}_3(\text{OH})_6\text{Cl}_2$  // *Physical Review Letters*. – 2007. – T. 98. – №. 10. – C. 107204.
41. Seabra L., Sindzingre P., Momoi T., and Shannon N. Novel phases in a square-lattice frustrated ferromagnet: 1/3-magnetization plateau, helicoidal spin liquid, and vortex crystal // *Physical Review B*. – 2016. – T. 93. – №. 8. – C. 085132.
  42. Chandra P., Doucot B. Possible spin-liquid state at large  $S$  for the frustrated square Heisenberg lattice // *Physical Review B*. – 1988. – T. 38. – №. 13. – C. 9335.
  43. Chaloupka J., Jackeli G., Khaliullin G. Kitaev-Heisenberg model on a honeycomb lattice: possible exotic phases in iridium oxides  $\text{A}_2\text{IrO}_3$  // *Physical Review Letters*. – 2010. – T. 105. – №. 2. – C. 027204.
  44. Liu X., Berlijn T., Yin W. G., Ku W., Tsvelik A., Kim Y. J., Gretarsson, H., Singh Y., Gegenwart P., Hill, J. P. Long-range magnetic ordering in  $\text{Na}_2\text{IrO}_3$  // *Physical Review B*. – 2011. – T. 83. – №. 22. – C. 220403.
  45. Ye F., Chi S., Cao H., Chakoumakos B. C., Fernandez-Baca J. A., Custelcean R., Qi T. F., Korneta O. B., and Cao G. Direct evidence of a zigzag spin-chain structure in the honeycomb lattice: A neutron and x-ray diffraction investigation of single-crystal  $\text{Na}_2\text{IrO}_3$  // *Physical Review B*. – 2012. – T. 85. – №. 18. – C. 180403.
  46. Chaloupka J., Jackeli G., Khaliullin G. Zigzag magnetic order in the iridium oxide  $\text{Na}_2\text{IrO}_3$  // *Physical Review Letters*. – 2013. – T. 110. – №. 9. – C. 097204.
  47. Singh Y., Manni S., Reuther J., Berlijn T., Thomale R., Ku W., Trebst S., Gegenwart P. Relevance of the Heisenberg-Kitaev model for the honeycomb lattice iridates  $\text{A}_2\text{IrO}_3$  // *Physical Review Letters*. – 2012. – T. 108. – №. 12. – C. 127203.
  48. Sizyuk Y., Price C., Wölfle P., and Perkins N. B. Importance of anisotropic exchange interactions in honeycomb iridates: minimal model for zigzag antiferromagnetic order in  $\text{Na}_2\text{IrO}_3$  // *Physical Review B*. – 2014. – T. 90. – №. 15. – C. 155126.
  49. Foyevtsova K., Jeschke H. O., Mazin I. I., Khomskii D. I., and Valentí R. Ab initio analysis of the tight-binding parameters and magnetic interactions in  $\text{Na}_2\text{IrO}_3$  // *Physical Review B*. – 2013. – T. 88. – №. 3. – C. 035107.

50. Johnson R. D., Williams S. C., Haghighirad A. A., Singleton J., Zapf V., Manuel P., Mazin I. I., Li Y., Jeschke H. O., Valentí R., Coldea R. Monoclinic crystal structure of  $\alpha$ - $\text{RuCl}_3$  and the zigzag antiferromagnetic ground state // *Physical Review B*. – 2015. – T. 92. – №. 23. – C. 235119.
51. Ran K., Wang J., Wang W., Dong Z. Y., Ren X., Bao S., Li S., Ma Z., Gan Y., Zhang Y., Park J. T., Deng G., Danilkin S., Yu S.-L., Li J.-X., and Wen J. Spin-Wave Excitations Evidencing the Kitaev Interaction in Single Crystalline  $\alpha$ - $\text{RuCl}_3$  // *Physical Review Letters*. – 2017. – T. 118. – №. 10. – C. 107203.
52. Do S. H., Park S. Y., Yoshitake J., Nasu J., Motome Y., Kwon Y. S., Adroja D. T., Voneshen D. J., Kim K., Jang T.-H., Park J.-H., Choi K.-Y. and Ji S. Majorana fermions in the Kitaev quantum spin system  $\alpha$ - $\text{RuCl}_3$  // *Nature Physics*. – 2017. – T. 13. – №. 11. – C. 1079.
53. Liu H., Khaliullin G. Pseudospin exchange interactions in  $d^7$  cobalt compounds: Possible realization of the Kitaev model // *Physical Review B*. – 2018. – T. 97. – №. 1. – C. 014407.
54. Sano R., Kato Y., Motome Y. Kitaev-Heisenberg Hamiltonian for high-spin  $d^7$  Mott insulators // *Physical Review B*. – 2018. – T. 97. – №. 1. – C. 014408.
55. Bera A. K., Yusuf S. M., Kumar A., and Ritter C. Zigzag antiferromagnetic ground state with anisotropic correlation lengths in the quasi-two-dimensional honeycomb lattice compound  $\text{Na}_2\text{Co}_2\text{TeO}_6$  // *Physical Review B*. – 2017. – T. 95. – №. 9. – C. 094424.
56. Wong C., Avdeev M., Ling C. D. Zig-zag magnetic ordering in honeycomb-layered  $\text{Na}_3\text{Co}_2\text{SbO}_6$  // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2016. – T. 243. – C. 18-22.
57. Stavropoulos P. P., Pereira D., Kee H. Y. Microscopic Mechanism for a Higher-Spin Kitaev Model // *Physical Review Letters*. – 2019. – T. 123. – №. 3. – C. 037203.
58. Lee M., Viciu L., Li L., Wang Y., Foo M. L., Watauchi S., Pascal R.A. and Ong N. P. Large enhancement of the thermopower in  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  at high Na doping // *Nature materials*. – 2006. – T. 5. – №. 7. – C. 537.
59. Molenda J., Delmas C., Dordor P., and Stokłosa A. Transport properties of  $\text{Na}_x\text{CoO}_{2-y}$  // *Solid State Ionics*. – 1984. – T. 12. – C. 473-477.

60. Takada K., Sakurai H., Takayama-Muromachi E., Izumi F., Dilanian R. A., and Sasaki, T. Superconductivity in two-dimensional  $\text{CoO}_2$  layers // *Nature*. – 2003. – T. 422. – №. 6927. – C. 53.
61. Karna S. K., Zhao Y., Sankar R., Avdeev M., Tseng P. C., Wang C. W., Shu G. J., Matan K., Guo G. Y., and Chou F. C. Sodium layer chiral distribution and spin structure of  $\text{Na}_2\text{Ni}_2\text{TeO}_6$  with a Ni honeycomb lattice // *Physical Review B*. – 2017. – T. 95. – №. 10. – C. 104408.
62. Delmas C., Fouassier C., Hagenmuller P. Structural classification and properties of the layered oxides // *Physica B+C*. – 1980. – T. 99. – №. 1-4. – C. 81-85.
63. Croguennec L., Pouillier C., Mansour A. N., and Delmas C. Structural characterisation of the highly deintercalated  $\text{Li}_x\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$  phases (with  $x \leq 0.30$ ) // *Journal of Materials Chemistry*. – 2001. – T. 11. – №. 1. – C. 131-141.
64. Roudebush J. H., Andersen N. H., Ramlau R., Garlea V. O., Toft-Petersen R., Norby P., Schneider R., Hay J. N., Cava R. J. Structure and Magnetic Properties of  $\text{Cu}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$  and  $\text{Cu}_3\text{Co}_2\text{SbO}_6$  Delafossites with honeycomb lattices // *Inorganic chemistry*. – 2013. – T. 52. – №. 10. – C. 6083-6095.
65. Yabuuchi N., Komaba S. Recent research progress on iron-and manganese-based positive electrode materials for rechargeable sodium batteries // *Science and technology of advanced materials*. – 2014. – T. 15. – №. 4. – C. 043501.
66. Climent-Pascual E., Norby P., Andersen N. H., Stephens P. W., Zandbergen H. W., Larsen J., Cava R. J. Spin 1/2 Delafossite Honeycomb Compound  $\text{Cu}_5\text{SbO}_6$  // *Inorganic chemistry*. – 2011. – T. 51. – №. 1. – C. 557-565.
67. Sankar R., Muthuselvam I. P., Shu G. J., Chen W. T., Karna S. K., Jayavel R., Chou F. C. Crystal growth and magnetic ordering of  $\text{Na}_2\text{Ni}_2\text{TeO}_6$  with honeycomb layers and  $\text{Na}_2\text{Cu}_2\text{TeO}_6$  with Cu spin dimers // *CrystEngComm*. – 2014. – T. 16. – №. 47. – C. 10791-10796.
68. Koo C., Zvereva E. A., Shukaev I. L., Richter M., Stratan M. I., Vasiliev A. N., Nalbandyan V. B., and Klingeler R. Static and dynamic magnetic response of fragmented haldane-like spin chains in layered  $\text{Li}_3\text{Cu}_2\text{SbO}_6$  // *Journal of the Physical Society of Japan*. – 2016. – T. 85. – №. 8. – C. 084702.

69. Miura Y., Hirai R., Kobayashi Y., Sato M. Spin-gap behavior of  $\text{Na}_3\text{Cu}_2\text{SbO}_6$  with distorted honeycomb structure // *Journal of the Physical Society of Japan*. – 2006. – T. 75. – №. 8. – C. 084707.
70. Koo H. J., Lee C., Wilson-Short G. B., Dai D., and Whangbo M. H. On the relevance of an antiferromagnetic dimer model for the spin-gapped magnetic solids  $\text{Cu}(\text{terpy})\text{Mo}_2\text{O}_7$  and  $\text{Cu}(\text{OH})(\text{p-pyc})\text{H}_2\text{O}$  // *Inorganic chemistry*. – 2007. – T. 46. – №. 7. – C. 2498-2502.
71. Rogado N., Huang Q., Lynn J. W., Ramirez A. P., Huse D., Cava R. J.  $\text{BaNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$ : A two-dimensional honeycomb antiferromagnet // *Physical Review B*. – 2002. – T. 65. – №. 14. – C. 144443.
72. Heinrich M., Krug von Nidda H.-A., Loidl A., Rogado N., Cava R. J. Potential Signature of a Kosterlitz-Thouless Transition in  $\text{BaNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$  // *Physical Review Letters*. – 2003. – T. 91. – №. 13. – C. 137601.
73. Lefrançois E., Songvilay M., Robert J., Nataf G., Jordan E., Chaix L., Colin C. V., Lejay P., Hadj-Azzem A., Ballou R., and Simonet, V. Magnetic properties of the honeycomb oxide  $\text{Na}_2\text{Co}_2\text{TeO}_6$  // *Physical Review B*. – 2016. – T. 94. – №. 21. – C. 214416.
74. Regnault L. P., Henry J. Y., Rossat-Mignod J., and De Combarieu A. Magnetic properties of the layered nickel compounds  $\text{BaNi}_2(\text{PO}_4)_2$  and  $\text{BaNi}_2(\text{AsO}_4)_2$  // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 1980. – T. 15. – C. 1021-1022.
75. Zvereva E. A., Stratan M. I., Ovchenkov Y. A., Nalbandyan V. B., Lin J.-Y., Vavilova E. L., Iakovleva M. F., Abdel-Hafiez M., Silhanek A. V., Chen X.-J., Stroppa A., Picozzi S., Jeschke H. O., Valentí R., and Vasiliev A. N. Zigzag antiferromagnetic quantum ground state in monoclinic honeycomb lattice antimonates  $\text{A}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$  ( $\text{A} = \text{Li}, \text{Na}$ ) // *Physical Review B*. – 2015. – T. 92. – №. 14. – C. 144401.
76. Karna S. K., Zhao Y., Sankar R., Avdeev M., Tseng P. C., Wang C. W., Shu G. J., Matan K., Guo G. Y., and Chou F. C. Sodium layer chiral distribution and spin structure of  $\text{Na}_2\text{Ni}_2\text{TeO}_6$  with a Ni honeycomb lattice // *Physical Review B*. – 2017. – T. 95. – №. 10. – C. 104408.

77. Zvereva E. A., Stratan M. I., Ushakov A. V., Nalbandyan V. B., Shukaev I. L., Silhanek A. V., Abdel-Hafiez M., Streltsov S. V., and Vasiliev A. N. Orbitally induced hierarchy of exchange interactions in the zigzag antiferromagnetic state of honeycomb silver delafossite  $\text{Ag}_3\text{Co}_2\text{SbO}_6$  // Dalton Transactions. – 2016. – Т. 45. – №. 17. – С. 7373-7384.
78. Fitch A. N. High resolution powder diffraction // Synchrotron Radiation in Natural Science. – 2008. – Т. 7. – №. 1-2. – С. 98-100.
79. 3T2 High Resolution Powder Diffractometer. [Электронный ресурс]. URL: <http://www-llb.cea.fr/fr-en/pdf/3t2-llb.pdf>
80. G4-1 Cold Neutron Two-Axis Diffractometer PYRRHIAS. [Электронный ресурс]. URL: <http://www-llb.cea.fr/en/fr-en/pdf/g41-llb.pdf>
81. Rodríguez-Carvajal J. Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction // Physica B: Condensed Matter. – 1993. – Т. 192. – №. 1-2. – С. 55-69.
82. FullProf Suite. [Электронный ресурс]. URL: <http://www.ill.eu/sites/fullprof/>
83. Su Y., Nemkovskiy K., Demirdiř S. DNS: Diffuse scattering neutron time-of-flight spectrometer // Journal of large-scale research facilities JLSRF. – 2015. – Т. 1. – С. 27.
84. Малеев С. В., Барьяхтар В. Г., Сурис Р. А. О рассеянии медленных нейтронов на сложных магнитных структурах // Физика твердого тела. – 1962. – Т. 4 – №. 12 – С. 3461-3470.
85. Blume M. Polarization effects in the magnetic elastic scattering of slow neutrons // Physical Review. – 1963. – Т. 130. – №. 5. – С. 1670.
86. Schweika W. XYZ-polarisation analysis of diffuse magnetic neutron scattering from single crystals // Journal of Physics: Conference Series. – IOP Publishing, 2010. – Т. 211. – №. 1. – С. 012026.
87. Paddison J. A. M., Stewart J. R., Goodwin A. L. SPINVERT: A program for refinement of paramagnetic diffuse scattering data // Journal of Physics: Condensed Matter. – 2013. – Т. 25. – №. 45. – С. 454220.

88. Kurbakov A. I., Korshunov A. N., Podchezertsev S. Y., Malyshev A. L., Evstigneeva M. A., Damay F., Park J., Koo C., Klingeler R., Zvereva E. A., and Nalbandyan V. B. Zigzag spin structure in layered honeycomb  $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$ : A combined diffraction and antiferromagnetic resonance study // *Physical Review B*. – 2017. – T. 96. – №. 2. – C. 024417.
89. Bhardwaj N., Gupta A., Uma S. Evidence of cationic mixing and ordering in the honeycomb layer of  $\text{Li}_4\text{MSbO}_6$  (M (iii) = Cr, Mn, Al, Ga) (SG  $C2/c$ ) oxides // *Dalton Transactions*. – 2014. – T. 43. – №. 31. – C. 12050-12057.
90. Schmidt W., Berthelot R., Etienne L., Wattiaux A., and Subramanian M. A.. Synthesis and characterization of  $\text{O}_3\text{-NaLiFeSbO}_6$ : A new honeycomb ordered layered oxide // *Materials Research Bulletin*. – 2014. – T. 50. – C. 292-296.
91. Stephens P. W. Phenomenological model of anisotropic peak broadening in powder diffraction // *Journal of Applied Crystallography*. – 1999. – T. 32. – №. 2. – C. 281-289.
92. Casas-Cabanas M., Rodríguez-Carvajal J., Palacín M. R. FAULTS, a new program for refinement of powder diffraction patterns from layered structures // *Z. Kristallogr. Suppl.* – 2006. – T. 2006. – C. 243-248.
93. Shannon R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides // *Acta crystallographica section A: crystal physics, diffraction, theoretical and general crystallography*. – 1976. – T. 32. – №. 5. – C. 751-767.
94. Stratan M. I., Shukaev I. L., Vasilchikova T. M., Vasiliev A. N., Korshunov A. N., Kurbakov A. I., Nalbandyan V. B., and Zvereva, E. A. Synthesis, structure and magnetic properties of honeycomb-layered  $\text{Li}_3\text{Co}_2\text{SbO}_6$  with new data on its sodium precursor,  $\text{Na}_3\text{Co}_2\text{SbO}_6$  // *New Journal of Chemistry*. – 2019. – T. 43. – №. 34. – C. 13545-13553.
95. Подчерзцев С.Ю. Дифракционные исследования кристаллической структуры сотообразных слоистых оксидов: магистерская диссертация / Подчерзцев Станислав Юрьевич. – СПб, 2016 – 53 с.

96. Braconnier J. J., Delmas C., Fouassier C., and Hagenmuller P. Comportement electrochimique des phases  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  // Materials Research Bulletin. – 1980. – Т. 15. – №. 12. – С. 1797-1804.
97. Шубников А. В. Симметрия и антисимметрия конечных фигур. – Изд-во Академии наук СССР, 1951.
98. Белов Н. В., Неронова Н. Н., Смирнова Т. С. 1651 шубниковская группа // Тр. Ин-та кристаллографии АН СССР. – 1955. – Т. 11. – С. 33-67.
99. Litvin D. B. Tables of crystallographic properties of magnetic space groups // Acta Crystallographica Section A: Foundations of Crystallography. – 2008. – Т. 64. – №. 3. – С. 419-424.
100. Bilbao Crystallographic Server. [Электронный ресурс]. URL: <http://www.cryst.ehu.es>
101. Korshunov A., Safiulina I., Kurbakov A. Spin Correlations and Short-Range Magnetic Order in the Honeycomb-Layered  $\text{Na}_2\text{Ni}_2\text{TeO}_6$  // Physica Status Solidi (b). – С. 1900232
102. Warren B. E. X-ray diffraction in random layer lattices // Physical Review. – 1941. – Т. 59. – №. 9. – С. 693.
103. Knee C. S., Price D. J., Lees M. R., and Weller, M. T. Two-and three-dimensional magnetic order in the layered cobalt oxychloride  $\text{Sr}_2\text{CoO}_3\text{Cl}$  // Physical Review B. – 2003. – Т. 68. – №. 17. – С. 174407.
104. Clark L., Sala G., Maharaj D. D., Stone M. B., Knight K. S., Telling M. T., Wang X., Xu X., Kim J., Li Y., Cheong S.-W, and Gaulin B. D. Two-dimensional spin liquid behaviour in the triangular-honeycomb antiferromagnet  $\text{TbInO}_3$  // Nature Physics. – 2019. – Т. 15. – №. 3. – С. 262.
105. Yusuf S. M., De Teresa J. M., Algarabel P. A., Mukadam M. D., Mirebeau I., Mignot J. M., Marquina C., and Ibarra, M. R. Two-and three-dimensional magnetic ordering in the bilayer manganite  $\text{Ca}_{2.5}\text{Sr}_{0.5}\text{GaMn}_2\text{O}_8$  // Physical Review B. – 2006. – Т. 74. – №. 18. – С. 184409.