

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

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

Санкт-Петербург

2020

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении «Петербургский институт ядерной физики им. Б. П. Константинова Национального исследовательского центра «Курчатовский институт».

Научный руководитель: **Курбаков Александр Иванович**, доктор физико-математических наук, руководитель отделения нейтронных исследований НИЦ «Курчатовский институт» — ПИЯФ, г. Гатчина.

Официальные оппоненты: **Ерёмина Рушана Михайловна**, доктор физико-математических наук, доцент, ведущий научный сотрудник лаборатории радиоспектроскопии диэлектриков Казанского физико-технического института им. Е. К. Завойского - обособленного структурного подразделения Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук», г. Казань;

Балагуров Анатолий Михайлович, доктор физико-математических наук, профессор, главный научный сотрудник лаборатории нейтронной физики имени И. М. Франка Объединенного института ядерных исследований, г. Дубна.

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова», г. Москва.

Защита диссертации состоится 21 мая 2020 года, начало в 15.00, на заседании диссертационного совета Д 520.009.01 на базе Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» по адресу: 123182, г. Москва, пл. Академика Курчатова, д.1.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке НИЦ «Курчатовский институт» и на сайте www.nrcki.ru

Автореферат разослан «___» _____ 2020 г.

Ученый секретарь диссертационного совета
Д 520.009.01, к.ф.-м.н.



В.А. Демин

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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 деятельности 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 значительно 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, гигантское магнитосопротивление, квантовый эффект Холла, топологический фазовый переход Березинского – Костерлица – Таулесса (БКТ). 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, 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 сотовообразной сверхструктурой магнитных слоев, которые изолированы друг от друга немагнитными атомами щелочных металлов [2–4]. 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 сотовообразной геометрии фрустрация возникает за счет конкуренции ферромагнитных и /или антиферромагнитных взаимодействий, соотношения между которыми определяют конечное спиновое состояние [5]. 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 остается 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 [6]. 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, 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-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 Ni^{2+} или 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. Зарегистрировано 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 значимых 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, а также поиска новых систем низкоразмерных магнетиков с уникальными свойствами. 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 различные 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 $P6_3/mcm$, 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 Co^{2+} демонстрируют плоскостную анизотропию и лежат в плоскости ab . С другой стороны, для никелевых соединений характерно упорядочение с магнитными моментами 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-й Курчатовской междисциплинарной молодежной научной школе (Москва, 2016); 50-й и 51-й школе ПИЯФ по физике конденсированного состояния (Санкт-Петербург, 2016, 2017); «Дифракция нейтронов – 2016» и «Дифракция нейтронов – 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 Magnetism Conference INTERMAG-2017 (Дублин, Ирландия, 2017); Moscow International Symposium on Magnetism MISM-2017 (Москва, 2017); The Joint European Magnetic Symposia JEMS-2018 (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 четырех печатных изданиях, включенных в перечень ВАК и индексируемых базами данных Scopus, РИНЦ и Web of Science.

Структура и объем диссертации. Работа состоит из введения, четырех глав и заключения. Полный объем работы составляет **121** страницу, включая **48** рисунков и **15** таблиц. Список литературы содержит **105** наименований.

Краткое содержание работы

Во **введении** обсуждается актуальность исследований, проводимых в рамках диссертационной работы, формулируются цели и задачи работы, представляются объекты исследования. Обосновывается научная новизна и практическая значимость полученных результатов. Описывается структура и содержание работы.

В **первой главе** приведен краткий обзор последних научных достижений в области низкоразмерного магнетизма и представлено обсуждение магнитных взаимодействий и используемых в настоящее время теоретических обменных моделей для магнитных систем. Приведены примеры объектов, демонстрирующих наличие фрустрации геометрической или обменной природы, которая может являться причиной нетривиальных основных состояний типа «квантовая спиновая жидкость». Описана история исследования слоистых оксидов щелочных и переходных металлов, кратко изложены основные известные на текущий момент их физические свойства и особенности кристаллического и спинового

упорядочения. Показана необходимость исследования новых материалов и явлений с применением современных комплементарных методов.

Вторая глава содержит описание экспериментальных методов и используемых в работе инструментов для исследования поликристаллических образцов. Приведены особенности синтеза слоистых соединений щелочных и переходных металлов со структурными формулами $A_3M_2SbO_6$ и $A_2M_2TeO_6$ (где $A - Li, Na$, а $M - Ni, Co$). Представлены детали экспериментов с целью изучения кристаллической структуры методом дифракции нейтронов на порошковых дифрактометрах SSPD (НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ, Гатчина, Россия) и 3T2 (LLB, Сакле, Франция), а также дифракции синхротронного излучения на линии ID31 (ESRF, Гренобль, Франция). Для получения информации о спиновом упорядочении при низких температурах были проведены эксперименты на нейтронном дифрактометре G4.1 (LLB, Сакле, Франция), который идеально адаптирован для подобных исследований. Эксперименты по рассеянию поляризованных нейтронов при низкой температуре с целью изучения спиновых корреляций вблизи фазового перехода были проведены на нейтронном времяпролетном спектрометре диффузного рассеяния DNS (MLZ, Гархинг, Германия). Приведены программные пакеты для анализа, обработки и представления экспериментальных данных.

Третья глава посвящена исследованию физических свойств и деталей кристаллического и спинового упорядочения ряда новых слоистых соединений с сотообразной магнитной решеткой $Li_3Ni_2SbO_6$, $Li_3Co_2SbO_6$ и $Na_3Co_2SbO_6$. Экспериментально подтверждено, что все изученные соединения упорядочиваются согласно моноклинной пространственной группе $C2/m$ (рис. 1), 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,

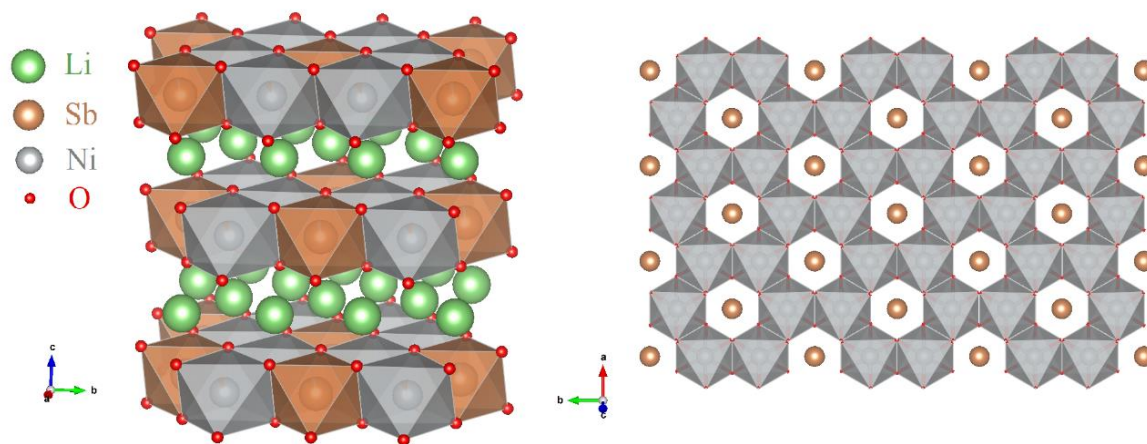


Рис. 1. Слева: модель кристаллической структуры $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$ с упорядочением согласно пространственной группе $C2/m$. Справа: проекция на плоскость ab с сотообразным упорядочением NiO_6 кислородных октаэдров (в центре каждой соты расположен атом сурьмы)

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 (табл. 1). Низкотемпературная дифракция 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 (рис. 2). 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» (антиферромагнитным образом связанные ферромагнитные зигзагообразные цепочки в сотообразных слоях), но с существенными отличиями.

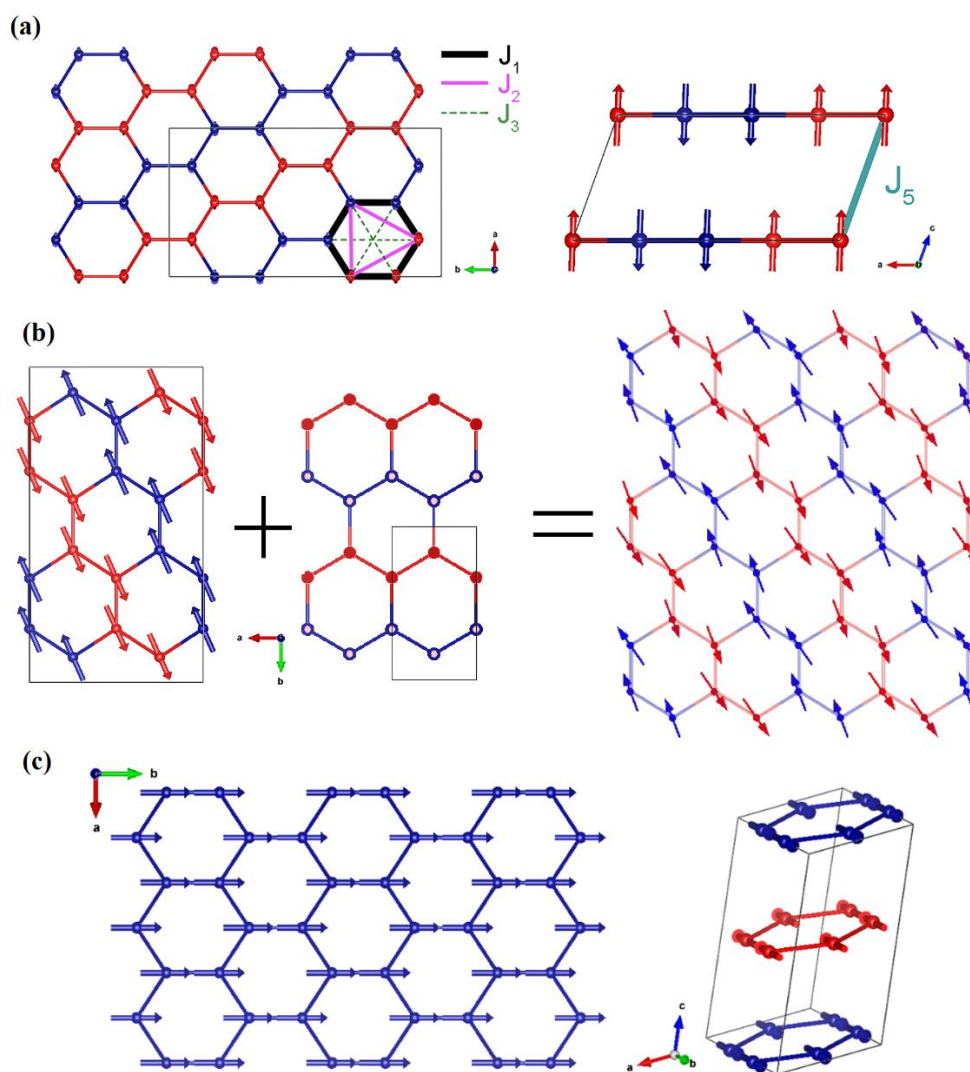


Рис. 2. Модели магнитной структуры для ряда соединений $\text{A}_3\text{M}_2\text{SbO}_6$. (а) Спиновая структура типа «зигзаг» для $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$ (противоположные направления спинов обозначены красным и синим цветом соответственно) и схема обменных магнитных взаимодействий $J_1 - J_2 - J_3$. Межплоскостное обменное взаимодействие обозначено как J_5 . (б) Неколлинеарная зигзагообразная спиновая структура для $\text{Na}_3\text{Co}_2\text{SbO}_6$. (в) Ферромагнитное сотообразное упорядочение с антиферромагнитным взаимодействием между соседними слоями для $\text{Li}_3\text{Co}_2\text{SbO}_6$.

В частности, основное состояние магнитной подсистемы в $\text{Na}_3\text{Co}_2\text{SbO}_6$ является суперпозицией двух векторов распространения.

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 внутри плоскостных ферромагнитных обменных взаимодействий, которые доминируют над межслоевыми обменами.

Таблица 1. Сравнение полученных результатов для слоистых соединений с сотообразной геометрией магнитных слоев.

Соединение	T_N , К	θ , К	μ_{eff} , μ_B/M^{2+}	Преимущественное направление магнитного момента	Вектор магнитной структуры 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)	
$\text{Na}_2\text{Ni}_2\text{TeO}_6$	25.0	-18.5	1.72	Перпендикулярно магнитным слоям	(1/2 0 0) или (0 1/2 0)	Зигзаг
$\text{Na}_2\text{Co}_2\text{TeO}_6$ [4]	24.8	-20.9	2.77 2.45	Внутри слоя ab	или (1/2 1/2 0)	Зигзаг

В четвертой главе представлены результаты комплементарного исследования магнетизма на квазидвумерном представителе слоистых оксидов с сотообразной решеткой $\text{Na}_2\text{Ni}_2\text{TeO}_6$. Установлено, что кристаллическая структура $\text{Na}_2\text{Ni}_2\text{TeO}_6$ является результатом сложной упаковки гексагональных слоев Ni_2TeO_6 , которые чередуются со слоями атомов натрия. Дифракционные эксперименты свидетельствуют об упорядочении кристаллической структуры в пространственной группе $R\bar{6}_3/mc$, отличной от 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.

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 Co^{2+} с более высоким спином $S = 3/2$ в противовес $S = 1$ для Ni^{2+} , демонстрирует похожие магнитные свойства, а значимые параметры принимают близкие значения (табл. 1).

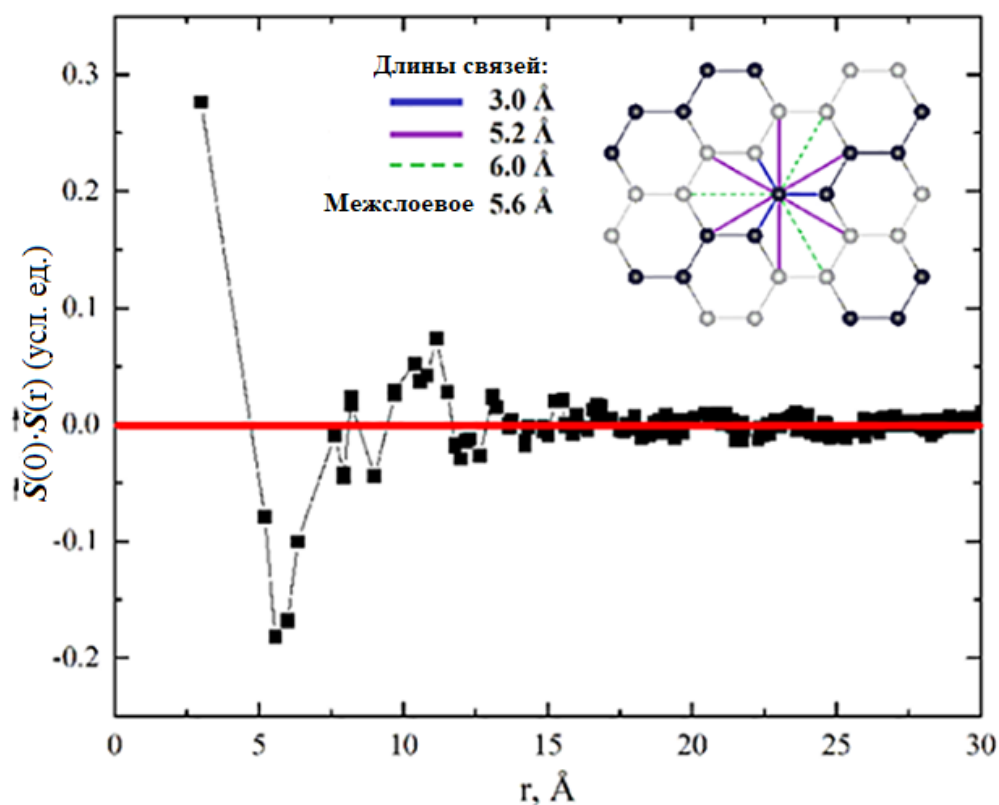


Рис. 3. Реконструированная спиновая парная корреляционная функция по данным диффузного рассеяния нейтронов на $\text{Na}_2\text{Ni}_2\text{TeO}_6$. Вставка: схематический вид магнитной структуры типа «зигзаг» (разные цвета кружков соответствуют противоположным направлениям спинов); линиями обозначены 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.

В результате полнопрофильного анализа низкотемпературных нейтронограмм для $\text{Na}_2\text{Ni}_2\text{TeO}_6$ предложена модель магнитной структуры типа «зигзаг». Магнитный момент иона 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 Co^{2+} демонстрируют плоскостную анизотропию и полностью лежат в плоскости ab .

Было зафиксировано наличие магнитного диффузного рассеяния 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» (рис. 3), 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.

В заключении приведены основные результаты работы.

Цитируемая литература

1. Kitaev A. Anyons in an Exactly Solved Model and Beyond // *Ann. Phys.* 2006. – V. 321. – No. 1. – P. 2–111.
2. 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 $A_3Ni_2SbO_6$ ($A = Li, Na$) // *Phys. Rev. B.* – 2015. – V. 92. – No. 14. – P. 144401.
3. Schmidt W., Berthelot R., Sleight A.W., and Subramanian M.A. Solid Solution Studies of Layered Honeycomb-Ordered Phases O3- $Na_3M_2SbO_6$ ($M = Cu, Mg, Ni, Zn$) // *J Solid State Chem.* – 2013. – V. 201.
4. 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 $Na_2Co_2TeO_6$ // *Phys. Rev. B.* – 2017. – V. 95. – No. 9. – P. 094424.
5. 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 // *Phys. Rev. B.* – 2012. – V. 86. – No. 14. – P. 144404.
6. Armand M., Tarascon J.M. Building Better Batteries // *Nature.* – 2008. – V. 451. – No. 7179. – P. 652.

Список публикаций по теме диссертации из перечня ВАК

1. 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 $Li_3Ni_2SbO_6$: A Combined Diffraction and Antiferromagnetic Resonance Study // *Phys. Rev. B.* – 2017. – V. 96. – No. 2. – P. 024417.

2. Korshunov A., Safiulina I., Kurbakov A. Spin Correlations and Short-Range Magnetic Order in the Honeycomb-Layered $\text{Na}_2\text{Ni}_2\text{TeO}_6$ // *Phys. Status Solidi B.* – P. 1900232.
3. 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 J Chem.* – 2019. – V. 43. – No. 34. – P. 13545–13553.
4. Kurbakov A.I., Korshunov A.N., Podchezertsev S.Y., Stratan M.I., Raganyan G.V., and Zvereva E.A. Long-Range and Short-Range Ordering in 2D Honeycomb-Lattice Magnet $\text{Na}_2\text{Ni}_2\text{TeO}_6$ // *J. Alloys Compd.* – 2020. – V. 820. – P. 153354.