

УДК 538.9 + 537.6/8

МАГНИТНАЯ НЕЙТРОНОГРАФИЯ КВАЗИДВУМЕРНЫХ МАГНЕТИКОВ

© 2021 г. А. И. Курбаков^{1,*}, А. Н. Коршунов¹, А. Н. Пирогов^{2,3,**},
Е. Г. Герасимов^{2,3}, Н. В. Мушников^{2,3}¹ Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова НИЦ “Курчатовский институт”,
Гатчина, Россия² Институт физики металлов УрО РАН, Екатеринбург, Россия³ Институт естественных наук и математики, Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия

*E-mail: kurbakov_ai@npi.nrcki.ru

**E-mail: pirogov@imp.uran.ru

Поступила в редакцию 25.05.2020 г.

После доработки 23.06.2020 г.

Принята к публикации 23.06.2020 г.

Работа посвящена магнитной нейтронографии – упругому рассеянию нейтронов для получения информации о спиновом упорядочении в магнитных материалах. Широкое развитие экспериментальных подходов для исследования магнетизма обусловлено в первую очередь появлением новых функциональных материалов с необычными свойствами. Тем не менее магнитная нейтронография является уникальным методом, позволяющим напрямую определять магнитные структуры, т.е. величины и взаимные ориентации магнитных моментов и их ориентации относительно кристаллографических осей. Нейтронная дифракция успешно зарекомендовала себя для изучения как простых соразмерных магнитных структур в объемных образцах, так и более сложных неколлинеарных спиральных магнетиков. Магнитная нейтронография широко используется для изучения магнитных структур в наноразмерных мультислойных пленочных материалах. Однако для физики низкоразмерного магнетизма большой интерес представляют объемные образцы со слоистой кристаллической структурой, которые ввиду малости межслоевых взаимодействий можно рассматривать как естественные квазидвумерные объекты. Приведен краткий обзор нейтронографических исследований, выполненных авторами на квазидвумерных магнетиках: оксидах переходных металлов $A_3M_2SbO_6$ (где $A = Li, Na, M = Co, Ni$) и редкоземельных интерметаллидах $La_{1-x}Tb_x(Ni_{1-x}Mn_x)_2Si_2$.

DOI: 10.31857/S0023476121020090

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение

1. Результаты и их обсуждение

1.1. Слоистые оксиды с сотообразной сверхструктурой магнитных слоев

1.2. Интерметаллические соединения с мультислойной структурой

Заключение

ВВЕДЕНИЕ

Приведен краткий обзор современного состояния и возможностей магнитной нейтронографии, дифракционного метода для получения информации о спиновом упорядочении в магнитных материалах, на примере исследований квазидвумерных магнетиков. В настоящее время нашли свое применение различные методы для изучения магнитной структуры и магнитных свойств функциональных материалов.

Например, измерения с использованием СКВИД-магнитометров (от англ. SQUID, *superconducting quantum interference device*; сверхпроводящий квантовый интерферометр) позволяют с высокой точностью устанавливать температурные и полевые зависимости макромагнитных характеристик, таких как намагниченность и магнитная восприимчивость, а следовательно, и температуры магнитных фазовых переходов. Ряд новых подходов с использованием синхротронного излучения с высокой линейной поляризацией падающей волны фотонов, достигающей 99%, находит свое применение для исследования магнитных свойств вещества на наномасштабном уровне. В их основе лежит возможность наблюдения магнитного отклика системы вблизи краев поглощения некоторых элементов с использованием высокополяризованных рентгеновских пучков. Резонансная дифракция синхротронного излучения позволяет наблюдать локальное электронное и орбитальное упорядочение в конден-

сированных средах, что необходимо для изучения магнитных свойств вещества. Другой метод заключается в исследовании рентгеновского магнитного кругового дихроизма (в англ. *XMCD*, *X-ray magnetic circular dichroism*), в основе которого различие в зависимостях поглощения лево- и правополяризованного рентгеновского излучения при прохождении через образец, находящийся в сильном внешнем магнитном поле, создаваемом мощными сверхпроводящими магнитами. Анализируя экспериментальные XMCD-спектры, можно получить информацию как о величинах, так и о направлениях орбитальных магнитных моментов атомов в веществе, используя элементную селективность, присущую рентгеновской спектроскопии поглощения. Тем не менее магнитная нейтронография остается единственным прямым методом, позволяющим получать информацию о спиновом упорядочении в веществе. Благодаря наличию у нейтрона магнитного момента становится возможным наблюдать магнитное рассеяние, обусловленное диполь-дипольным взаимодействием напрямую с магнитными моментами атомов в структуре.

Определение магнитной структуры означает установление взаимного упорядочения, величин и ориентации магнитных моментов относительно кристаллографических осей. Магнитную структуру можно рассматривать как функцию аксиального вектора (спина) $S(r)$, определенную на дискретной системе точек (атомов). Любая магнитная структура формируется за счет двух факторов: обменного взаимодействия между магнитными атомами, которое устанавливает ориентацию ближайших спинов между собой, и магнитной анизотропии, которая определяет преимущественную направленность магнитных моментов относительно кристаллографических осей.

Упорядоченные магнетики (ферромагнетики, антиферромагнетики, ферримагнетики, гелимагнетики) характеризуются регулярным устройством спинов, которому соответствует длина корреляции по крайней мере в несколько десятков межатомных расстояний. Трансляционные свойства магнетика можно описать с помощью волнового вектора \mathbf{k} , связывающего магнитный момент атома в нулевой ячейке с моментом этого атома в n -й ячейке:

$$S_n = S_0 \exp(-i\mathbf{k}\mathbf{t}_n), \quad (1)$$

где \mathbf{t}_n – вектор трансляции, связывающий эти ячейки. Волновой вектор \mathbf{k} , как правило, может быть однозначно определен по расположению магнитных рефлексов на нейтронограмме. Он определяется трансляционной симметрией магнитной структуры и описывает направление распространения и длину волны модуляции между упорядоченными магнитными моментами. По отношению к кристаллической решетке опреде-

ляют соразмерные (в этом случае магнитная элементарная ячейка в точности кратна кристаллической, что соответствует, к примеру, ферро- или антиферромагнитному упорядочению) и несооразмерные волновые векторы, характерные для модулированных магнитных структур. Кроме того, более сложные неколлинеарные упорядочения зачастую определяются несколькими волновыми векторами, что соответствует так называемому случаю мульти- \mathbf{k} магнитной структуры.

В данном обзоре продемонстрируем то, что магнитная нейтронография продолжает оставаться уникальным экспериментальным методом исследования магнитных свойств материалов. Задачи и вызовы, связанные с созданием новых необычных магнитных материалов и открытием явлений в физике магнетизма, стимулировали новые подходы к расшифровке магнитных структур, значительное расширение применяемых ранее методов и их программное воплощение. Для описания магнитных структур разработаны три основных подхода. Наиболее близким к обычной кристаллографии является использование магнитных пространственных групп (групп Шубникова). В основе второго способа лежит формализм волновых векторов, используемых вместе с анализом неприводимых представлений. В последние годы интенсивно развивается третий способ, который объединяет два других, – это применение магнитных групп в суперпространстве.

К настоящему времени конструирование и создание специализированных нейтронных порошковых дифрактометров идет в двух основных направлениях. В первую очередь это порошковые нейтронные дифрактометры высокого разрешения (ДВР) в широком угловом диапазоне в пределах углов рассеяния 0° – 180° . Измерения при низких температурах образца (вплоть до 1.5 К), достижимых в специализированных для нейтронных экспериментов криоустановках, позволяют получить всю требуемую информацию о кристаллической и магнитной структуре материала с высокой точностью. Отдельно стоит выделить дифрактометры высокого разрешения D2B (ILL, Франция), HRPT (PSI, Швейцария), SPODI (MLZ, Германия), Echidna (ANSTO, Австралия). К сожалению, такие установки обладают относительно невысокой светосилой, вызванной высокоточной коллимацией падающих нейтронных пучков. Это не позволяет из-за дефицита экспериментального времени изучать температурную эволюцию магнитной структуры, что становится важным, если магнетик проявляет переходы, например несооразмерная-соразмерная магнитная структура, формирование магнитных спиралей с изменяющимися с температурой параметрами и т.п. Для решения таких проблем эффективны дифрактометры, имеющие высокую интенсивность и высокое разре-

шение только в области малых углов рассеяния, где главным образом наблюдается магнитный сигнал. К таким дифрактометрам относятся D20 (ILL, Франция), DMC (PSI, Швейцария), Wombat (ANSTO, Австралия). Также отметим несколько более универсальных приборов, обладающих параметрами обоих упомянутых типов, но немного уступающих им по основным характеристикам. Достоинством таких дифрактометров является возможность провести все нейтронографические измерения при одной установке исследуемого образца и получить требуемые параметры магнитной структуры с хорошей точностью. Это, например, дифрактометр D1B (ILL, Франция), а также ДВР, которые имеют моду высокой интенсивности благодаря возможностям автоматически изменять используемое отражение кристалла-монокроматора, угол падения нейтронов, параметры коллимационной системы. Эти возможности есть на многих ДВР, но практически они часто и эффективно используются на HRPT и SPODI.

Принимая во внимание существующие тенденции в конструировании и создании нейтронных дифрактометров, решено создать для реакторного комплекса ПИК два специализированных порошковых нейтронных дифрактометра, высокого разрешения D1 и высокой интенсивности D3 [1].

Актуальными направлениями, на которые ориентирована магнитная нейтронография в настоящее время, являются установление механизмов формирования магнитных структур и реализация фазовых переходов в наноразмерных мультислойных материалах. Несколько причин определяют выбор такого направления. Во-первых, необходимостью дальнейшей миниатюризации различных электронных устройств. Во-вторых, непрерывным ростом уровня технологий, позволяющих создавать все более совершенные двумерные объекты. В-третьих, поиском и обнаружением уникальных физических свойств двумерных объектов, предсказанных многочисленными теоретическими исследованиями.

С другой стороны, в природе существует весьма ограниченное число магнетиков с естественной идеальной слоистой кристаллической структурой, в которой магнитные атомы образуют слои, чередующиеся в строгой последовательности. В отличие от тонких пленок в объемных соединениях отсутствуют граничные эффекты, что делает их перспективными с точки зрения низкоразмерного магнетизма. Такие материалы являются уникальными модельными объектами для изучения физических свойств на базе реальных квазидвумерных систем.

В настоящей работе представлен краткий обзор нейтронографических исследований, выпол-

ненных авторами на квазидвумерных магнетиках. В качестве объектов исследования были выбраны квазидвумерные оксиды переходных металлов $A_3M_2SbO_6$, где $A = Li, Na$, $M = Co, Ni$, и интерметаллические соединения с мультислойной структурой $R'R''(Ni_{1-x}Mn_x)_2Si_2$. На конкретных примерах продемонстрированы современные методы математической обработки экспериментальных нейтронных дифракционных данных с применением теоретико-группового и представленического анализа, показаны пути и этапы решения магнитной структуры.

1. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

1.1. Слоистые оксиды с сотообразной сверхструктурой магнитных слоев

Ярким примером квазидвумерных систем являются слоистые соединения с сотообразной ("honeycomb" в англоязычной литературе) сверхструктурой магнитных слоев, изолированных друг от друга слоями, содержащими немагнитные атомы щелочных металлов. В отличие от треугольной решетки или решетки кагоме, где присутствуют геометрические фрустрации, в сотовой геометрии фрустрация возникает за счет конкуренции ферромагнитных (ФМ) и/или антиферромагнитных (АФМ) взаимодействий, соотношения между которыми определяют конечное спиновое состояние.

Были изучены особенности формирования дальнего магнитного порядка в слоистых квазидвумерных оксидах $A_3^+M_2^{2+}Sb^{5+}O_6$ ($A = Li, Na, K, \dots$; $M = Mn, Fe, Co, Ni, \dots$) с сотообразной сверхструктурой магнитных слоев. Подробно представлены результаты нейтронографического исследования $Na_3Co_2SbO_6$, которые затем сравнивали с двумя родственными составами: $Li_3Ni_2SbO_6$ и $Li_3Co_2SbO_6$ [2, 3], т.е. отличающимися типом щелочного металла с минимальными катионными радиусами (Li и Na) и переходного металла (Ni и Co).

Слоистые сотообразные кобальтаты представляются важными и интересными материалами для исследования, так как являются вероятными кандидатами на реализацию состояния квантовой спиновой жидкости Китаева [4], одной из самых актуальных проблем современного магнетизма. Предполагается, что модель Китаева может быть реализована в материалах на основе d^7 -ионов с конфигурацией $t_{2g}^5e_g$ ($S = 3/2$, $L = 1$), таких как Co^{2+} , в которых присутствует магнетизм псевдоспина-1/2 [5, 6]. Гамильтониан такой системы содержит связезависимые изотропные взаимодействия Китаева K и Гейзенберга J , как и в наиболее исследованных соединениях A_2IrO_3 и α - $RuCl_3$ с участием магнитных d^5 -ионов. Было обнаружено, что наличие дополнительных спин-

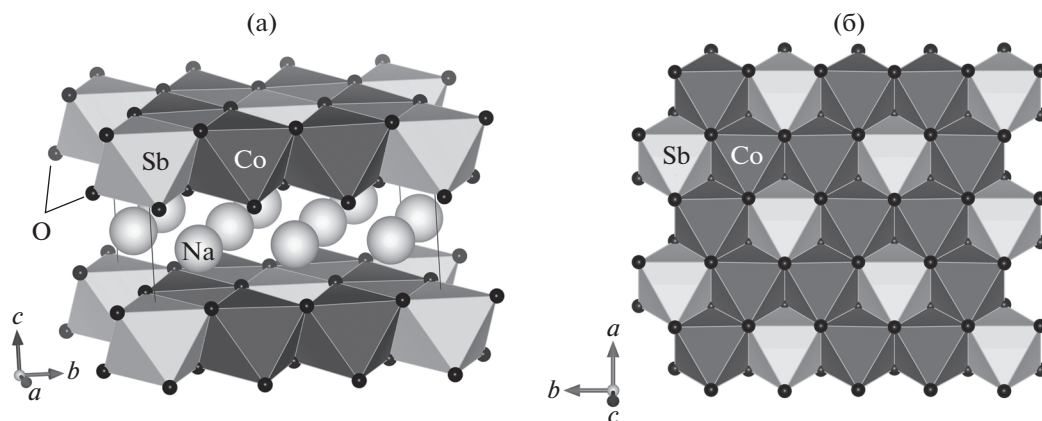


Рис. 1. Полиэдрическая структура $\text{Na}_3\text{Co}_2\text{SbO}_6$: кислородные октаэдры, содержащие в центре атомы Co и Sb, обозначены разными цветами (а). Фрагмент магнито-активного слоя (ab -плоскость), показывающий сопряженность октаэдров по ребрам и сотовое строение (б).

активных e_g -электронов радикально меняет баланс между связями Китаева и Гейзенберга. Авторы [7, 8] находят, что $\text{Na}_3\text{Co}_2\text{SbO}_6$ -соединение является ближайшим к фазе спиновой жидкости Китаева, которая может быть реализована только путем небольшого уменьшения величины тригонального кристаллического поля Δ на ~ 20 мэВ, например, посредством управления давлением [7].

Нейтроннографическое исследование двух других родственных составов $\text{Li}_3\text{Co}_2\text{SbO}_6$ и $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$ в дополнение к $\text{Na}_3\text{Co}_2\text{SbO}_6$ и совместный анализ данных позволяют получить важнейшую информацию о магнетизме сотообразных слоистых магнетиков. В случае классической Гейзенберговской модели с учетом исключительно обменного взаимодействия J_1 между ближайшими соседями реализуется неелевское АФМ-состояние. 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 магнитных обменах, а во-вторых, значительно усложняет природу основного состояния. В зависимости от знака и величины отношений J_2/J_1 и J_3/J_1 могут реализовываться разные нетривиальные спиновые конфигурации, как, например, упорядочения типа зигзаг, страйп, разнообразные спиральные структуры и т.д. [9, 10].

В результате полнопрофильного анализа данных дифракции высокого разрешения синхротронного излучения (ID31 в ESRF) впервые по экспериментально зарегистрированному расщеплению дифракционных линий (например, Fig. 1 в [3]) было однозначно 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 пр. гр. $C2/m$. В литературе не было однозначного вывода о кристаллической структуре этих оксидов. Такой тип кристаллического упорядочения был ранее предложен исходя из данных рентгеновской дифракции на лабораторном источнике, однако ввиду недостаточного разрешения отсутствие моноклинного расщепления рефлексов не позволяло однозначно установить истинную пространственную группу соединения [11]. В результате совместного полнопрофильного анализа данных дифракции синхротронного излучения и нейтронов при 293 К удалось определить тонкие детали атомного упорядочения и построить модель кристаллической структуры $\text{Na}_3\text{Co}_2\text{SbO}_6$, которая аналогичным образом выглядит для родственных $A_3M_2\text{SbO}_6$ -составов (рис. 1).

В магнитоактивных слоях сопряженные по ребрам $(\text{Co/Sb})\text{O}_6$ -октаэдры формируют сотообразное упорядочение атомов Co, где в центре каждой соты находится атом Sb. Отметим, что если рассмотреть кристаллическую организацию за пределами одного гексагона, образованного CoO_6 -октаэдрами, то можно увидеть, что октаэдр с магнитным ионом в центре всегда в одном направлении имеет такой же октаэдр с магнитным ионом, а в другом — с немагнитной сурьмой. Таким образом наглядно показана анизотропия магнитных взаимодействий в слое.

Эксперименты по нейтронной дифракции, начатые на порошковом нейтронном дифрактометре SSPD на девятом канале реактора ВВР-М в Гатчине, были продолжены на нейтронных дифрактометрах в европейских научных центрах, в частности 3T2 и G4.1 в LLB, Сакле, Франция. Обработка всех дифракционных данных осуществлялась с использованием полнопрофильного анализа по методу Ритвельда, реализованного в программном пакете FullProf [12].

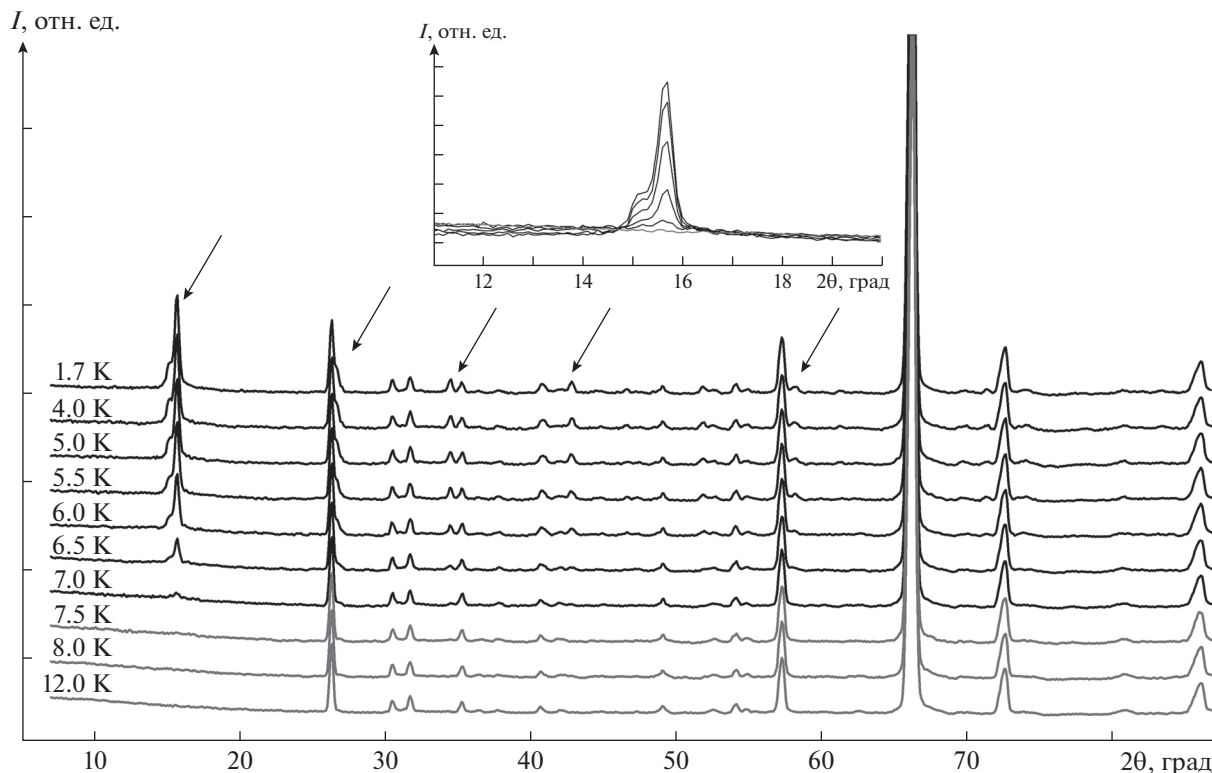


Рис. 2. Температурная эволюция данных дифракции нейтронов на $\text{Na}_3\text{Co}_2\text{SbO}_6$ (G4.1, $\lambda = 0.2428$ нм). Стрелками отмечены наиболее интенсивные дополнительные отражения, связанные с образованием дальнего магнитного порядка. Вставка: малоугловая область нейтронограмм, включающая в себя первый магнитный пик, объединяющий два рефлекса, интенсивность которых понижается с повышением температуры.

Нейтронограммы, полученные при охлаждении образца ниже температуры Нееля T_N , демонстрируют появление магнитных рефлексов дополнительно к ядерным пикам (рис. 2). Наличие брэгговских отражений на новых позициях, особенно при углах, меньших, чем угловое положение первого (001) ядерного отражения ($2\theta \approx 26.3^\circ$), указывает на АФМ-природу спинового упорядочения. Благодаря высокому разрешению прибора в области малых углов удалось обнаружить, что первый магнитный пик состоит из двух наложенных брэгговских рефлексов (вставка на рис. 2). Оба рефлекса появляются при одной и той же температуре и показывают подобные температурные зависимости интегральной интенсивности. Благодаря довольно значительной величине магнитного момента иона Co^{2+} ($S = 3/2$) на нейтронограмме присутствует большое число разрешенных магнитных рефлексов, что позволило получить однозначную информацию об особенностях магнитного упорядочения.

Вопрос о магнитной структуре оксида $\text{Na}_3\text{Co}_2\text{SbO}_6$ рассматривался также в работе [13]. На основе нейтронограмм, полученных на порошковом дифрактометре Echidna, там была предложена модель спинового упорядочения в $\text{Na}_3\text{Co}_2\text{SbO}_6$, ко-

торая представляет собой магнитную структуру типа зигзаг с магнитными моментами, преимущественно направленными вдоль кристаллографического направления c . Однако отметим, что первый магнитный пик на нейтронограмме в [13] ассиметричен и уширен по сравнению с другими рефлексами. Возможно, это указывает на особенность функции разрешения дифрактометра Echidna в малых углах. Возможно также, что уширение обусловлено вкладом от второго магнитного рефлекса, не разрешенного в этом эксперименте. Модель магнитной структуры с одним волновым вектором затем была использована для интерпретации данных монокристаллической нейтронной дифракции [14].

Благодаря высокому качеству полученных данных удалось существенно уточнить эту модель. Для определения магнитной структуры была использована разностная нейтронограмма, представляющая чистое магнитное рассеяние, которая получена методом прямого вычитания данных, измеренных при 1.7 и 12 К (рис. 3). Характерные особенности, наблюдаемые при $2\theta \approx 65^\circ$, связаны с наличием небольшого теплового расширения кристаллической решетки, которое приводит к неполному вычитанию наиболее ин-

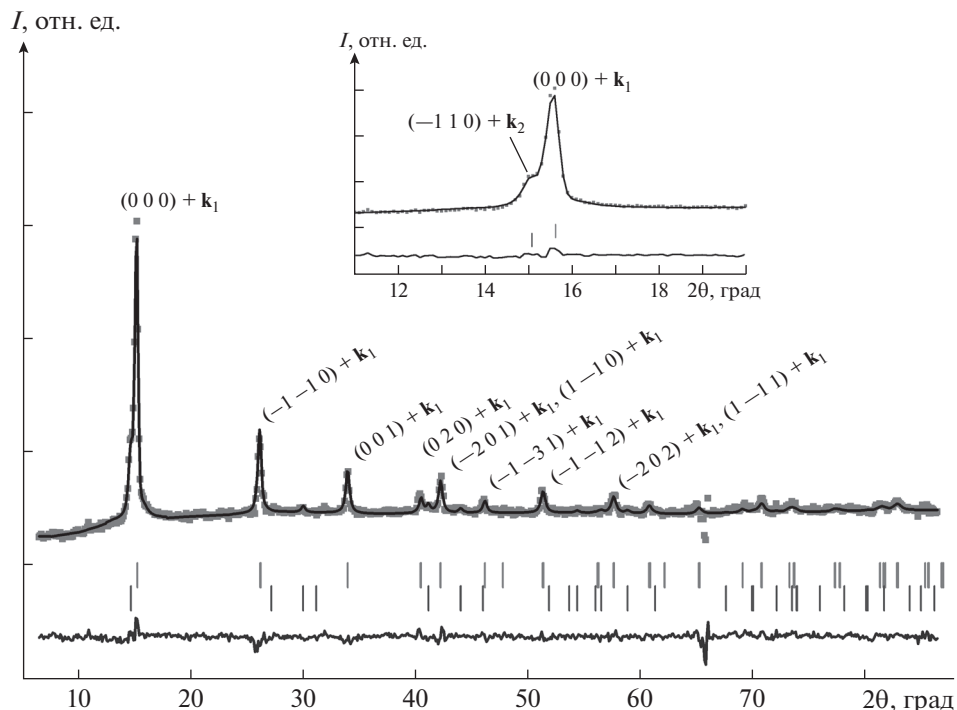


Рис. 3. Результат уточнения разностной нейтронограммы, полученной вычитанием данных, измеренных при 1.7 и 12 К (чистое магнитное рассеяние без ядерного вклада). Верхний и нижний ряд вертикальных рисок указывают положения магнитных отражений, наиболее интенсивные из которых подписаны индексами, для двух фаз с волновыми векторами $\mathbf{k}_1 = (1/2, 1/2, 0)$ и $\mathbf{k}_2 = (1, 0, 0)$ соответственно. На вставке: результат подгонки сдвоенного магнитного пика.

тенсивных ядерных отражений. Все дифракционные линии, как ядерные, так и магнитные, описывались функцией псевдо-Войта, как самой универсальной, представляющей собой линейную комбинацию функций Гаусса и Лоренца. Для нейтронного рассеяния с монохроматическим излучением, где в отличие от рентгена дифракционная линия одна и нет вклада дублетов и тем более других рентгеновских серий, применение функции псевдо-Войта представляется опти-

Таблица 1. Базисные функции двух неприводимых представлений для пр. гр. $C2/m$ и волнового вектора $\mathbf{k}_1 = (1/2, 1/2, 0)$

Неприводимое представление	Базисные векторы		Магнитная структура	
	Co1	Co2		
Γ_1	Ψ_1	(100)	(-100)	зигзаг
	Ψ_2	(010)	(0 -10)	
	Ψ_3	(001)	(00 -1)	
Γ_2	Ψ_1	(100)	(100)	страйп
	Ψ_2	(010)	(010)	
	Ψ_3	(001)	(001)	

Примечание. Два симметрично-независимых положения Co1 и Co2 с координатами $(0, 1/3, 0)$ и $(0, -1/3, 0)$ соответствуют 4g-позиции атома кобальта в кристаллической структуре.

мальным. Установлено, что для индирования всех магнитных пиков необходимо использовать два волновых вектора. Первый найденный вектор $\mathbf{k}_1 = (1/2, 1/2, 0)$ в точности равен установленному в [13]. Соответствующая магнитная элементарная ячейка удвоена вдоль кристаллографических осей a и b по сравнению с моноклинной элементарной ячейкой кристаллической фазы $\text{Na}_3\text{Co}_2\text{SbO}_6$, в то время как ее размер вдоль направления c не изменяется. В структуре имеются четыре атома кобальта в 4g-позиции, попарно связанные ввиду центрировки решетки. Позиции симметрично-независимых магнитных атомов указаны в заголовке табл. 1. Их магнитные моменты связаны операторами симметрии, накладывающими определенные ограничения на направления и величины моментов.

Теоретико-групповой и представленийский анализ были использованы для определения базисных функций неприводимых представлений, совместимых с магнитной структурой на основе идентифицированного волнового вектора \mathbf{k}_1 и пр. гр. $C2/m$. Они приводят к наличию двух одномерных неприводимых представлений. Приводимое магнитное представление может быть записано следующим образом:

$$\Gamma_{mag} = 3\Gamma_1^1 + 3\Gamma_2^1. \quad (2)$$

Базисные функции соответствующих неприводимых представлений (или фурье-компоненты намагниченности) приведены в табл. 1. Они рассчитаны с использованием программы BasIreps, входящей в пакет Fullprof. Таким образом, оба неприводимых представления Γ_1 и Γ_2 имеют по три базисных функции, позволяющие независимо варьировать компоненты магнитного момента Co^{2+} вдоль всех кристаллографических осей a , b и c . Кроме того, спиновое упорядочение в сотовых плоскостях зависит от симметрии неприводимых представлений: Γ_1 соответствует магнитному порядку типа зигзаг, а Γ_2 – полосчатой (страйповой) спиновой структуре.

Магнитная структура при низкой температуре была решена методом Ритвельда через добавление базисных функций и информации о симметрии магнитной решетки во входной файл Fullprof (так называемый psr-файл).

Наилучшее соответствие с экспериментом достигается на основе модели магнитной структуры с использованием неприводимого представления Γ_1 . Эта модель структуры представлена на рис. 4а и характеризуется как спиновое упорядочение типа зигзаг. Взаимодействие между соседними сотовыми слоями имеет ФМ-природу. Примечательным фактом является то, что магнитные моменты ионов Co^{2+} лежат полностью в ab -слоях и направлены вдоль распространения зигзага. Величина полного магнитного момента в упорядоченном состоянии составляет $M = 1.9 \mu_B/\text{Co}$, что соответствует записи в векторной форме $\mathbf{M} = (-0.8 \ 1.7 \ 0) \mu_B/\text{Co}$ относительно трех основных кристаллографических направлений.

Отметим еще раз, что использование только одной магнитной фазы не позволяет полностью описать экспериментальные данные, в частности интенсивность первого сдвоенного рефлекса. Для этой цели в рассмотрение был добавлен второй волновой вектор, для которого 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 допущение: в качестве решения магнитной структуры выбирался самый тривиальный вариант, для описания которого необходимо использовать минимум свободных параметров, но такой, который в то же время приводил бы к максимально правдоподобию согласию с экспериментальными данными. В результате наиболее подходящими оказались два волновых вектора $\mathbf{k}_2 = (1, 0, 0)$ или $(0, 1, 0)$, симметрично эквивалентные друг другу. Наличие “единицы” приводит к добавлению дополнительной фазы $e^{2\pi i \cdot \mathbf{k}_2 \cdot \mathbf{r}_n}$ у магнитного атома, образованной за счет

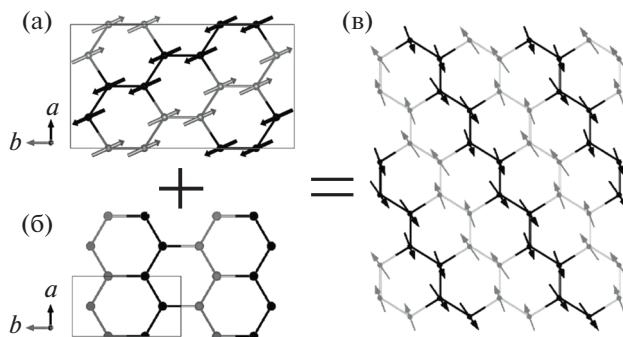


Рис. 4. Модель магнитной структуры $\text{Na}_3\text{Co}_2\text{SbO}_6$ при $T = 1.7 \text{ K}$ для неприводимого представления Γ_1 и волнового вектора $\mathbf{k}_1 = (1/2, 1/2, 0)$ (а), для неприводимого представления Γ_4 и $\mathbf{k}_2 = (1, 0, 0)$ (б). Противоположные направления спинов на каждом рисунке обозначены разными оттенками. Результирующая неколлинеарная магнитная структура $\text{Na}_3\text{Co}_2\text{SbO}_6$ в предположении нулевой фазы между \mathbf{k}_1 и \mathbf{k}_2 (в).

вектора трансляции $\mathbf{t}_n = (1/2, 1/2, 0)$. В ходе теоретико-группового анализа установлено, что для волнового вектора \mathbf{k}_2 имеются четыре неприводимых представления, базисные функции которых указаны в табл. 2. Все возможные варианты спинового упорядочения были протестированы на предмет соответствия экспериментальным данным. Установлено, что лучший результат достигается при использовании неприводимого представления Γ_4 . Соответствующая аппроксимация сдвоенного магнитного пика двумя магнитными фазами представлена на вставке рис. 3.

Модель спиновой структуры типа зигзаг, описываемой вторым волновым вектором, представлена на рис. 4б. Взаимодействие между соседними слоями является ФМ, как и для волнового

Таблица 2. Базисные функции неприводимых представлений для пр. гр. $C2/m$ и волнового вектора $\mathbf{k}_2 = (1, 0, 0)$ или $(0, 1, 0)$

Неприводимое представление	Базисные функции			Магнитная структура
		Co1	Co2	
Γ_1	Ψ_1	(010)	(010)	страйп
Γ_2	Ψ_1	(010)	(0 -10)	зигзаг
Γ_3	Ψ_1	(100)	(100)	страйп
	Ψ_2	(001)	(001)	
Γ_4	Ψ_1	(100)	(-100)	зигзаг
	Ψ_2	(001)	(00 -1)	

Примечание. Два симметрично-независимых положения Co1 и Co2 с координатами $(0, 2/3, 0)$ и $(0, -2/3, 0)$ соответствуют 4g-позиции атома Co.

Таблица 3. Сравнение полученных результатов для соединений $A_3M_2SbO_6$

Соединение	T_N , К	θ , К	μ_n , μ_B/M^{2+}	Преимущественное направление магнитного момента	Вектор \mathbf{k}	Магнитная структура
$Li_3Ni_2SbO_6$	15	8	1.62	Перпендикулярно магнитным слоям	$(1/2, 1/2, 0)$	Зигзаг
$Li_3Co_2SbO_6$	9.9	15	3.74	Внутри слоя ab	$(0, 0, 1/2)$	Ферромагнитные слои
$Na_3Co_2SbO_6$	6.7	-10	2.2	Внутри слоя ab	$(1/2, 1/2, 0)$ и $(1, 0, 0)$	Зигзаг

Примечание. T_N – температура Нееля из магнитной восприимчивости, θ – температура Вейсса из аппроксимации парамагнитной восприимчивости $\chi = \chi_0 + C/(T - \theta)$, μ_n – магнитный момент, определенный из нейтронограммы, измеренной при минимальной экспериментальной температуре (~ 1.5 К).

вектора \mathbf{k}_1 , но в этом случае зигзаг распространяется вдоль оси a . При этом магнитный момент иона Co^{2+} принимает значение $0.8 \mu_B/Co$ и направлен вдоль c , т.е. перпендикулярно сотовым плоскостям. Так как магнитный форм-фактор резко затухает с увеличением угла рассеяния, наличие только одного отчетливого магнитного пика второй фазы объясняется малым значением магнитного момента.

Отметим, что все магнитные отражения появляются при одной и той же температуре. Это свидетельствует об установлении дальнего магнитного порядка в единой системе и противоречит гипотезе о присутствии какой-либо дополнительной магнитной примеси в соединении.

Наличие двух независимых волновых векторов приводит к некоторой двусмысленности описания спиновой упорядоченности, потому что фазовый фактор между соответствующими коэффициентами Фурье не доступен для эксперимента. Предполагая нулевую фазу между ними, можем предложить магнитную структуру, самую простую из возможных, которая полностью соответствует порошковым дифракционным экспериментальным данным. Итак, спиновая структура $Na_3Co_2SbO_6$ может быть представлена как суперпозиция двух магнитных волновых векторов, что в литературе известно как неколлинеарная магнитная структура. Результирующая спиновая структура $Na_3Co_2SbO_6$ при $T = 1.7$ К изображена на рис. 4в. Она имеет общую зигзагообразную тенденцию с дополнительным наклоном магнитных моментов относительно сотовой плоскости, но при этом общее ФМ-упорядочение между соседними магнитными слоями сохраняется. В результате уточнения магнитной структуры установлено, что магнитный момент принимает максимальное значение, по модулю равно $2.2 \mu_B/Co$.

Сравним результаты нейтронографического исследования магнетизма $Na_3Co_2SbO_6$ с результатами для родственных соединений $Li_3Ni_2SbO_6$ и $Li_3Co_2SbO_6$, обладающих сходной упаковкой жестких сотообразных магнитоактивных слоев.

Низкотемпературная дифракция нейтронов подтвердила для всех составов наличие дальнего магнитного порядка ниже температур Нееля, определенного из температурных зависимостей магнитной восприимчивости и теплоемкости. Появление дополнительных магнитных пиков на новых позициях однозначно указывает на АФМ-характер магнитного упорядочения. В результате полнопрофильного анализа нейтронограмм были предложены модели спиновой структуры для всех изученных соединений. Важно отметить, что $Li_3Ni_2SbO_6$ [2] и $Na_3Co_2SbO_6$ демонстрируют наличие магнитной структуры типа зигзаг, но с существенными различиями. Магнитная структура типа зигзаг неоднократно упоминалась в литературе для соединений с сотообразной решеткой, по сути она означает, что для каждого спина в упорядоченном состоянии существуют два сопоставленных соседа и третий антипараллельный им. Такое упорядочение является результатом сложной конкуренции обменных взаимодействий на гексагональной решетке магнитных атомов. Для магнитной структуры $Li_3Co_2SbO_6$ получен кардинально отличающийся результат, который заключается в формировании ФМ-сотовых слоев, связанных АФМ-образом друг с другом, т.е. так называемой магнитной структуры А-типа [3]. Этот результат, насколько известно, для сотообразных соединений получен нами впервые и впоследствии подтвержден в [15]. Отметим, что все полученные в нейтронных дифракционных экспериментах значения магнитных моментов в насыщении несколько меньше по сравнению с теоретическим значением для спинов $S = 3/2$ и $S = 1$, что естественно ввиду фрустрации обменных взаимодействий в исследуемых системах. Также уменьшение величины магнитного момента может быть связано с наличием дефектов упаковки. В этом случае происходит частичное нарушение дальнего магнитного упорядочения между магнитными слоями, в результате чего интенсивность магнитных пиков уменьшается. Сравнение основных полученных результатов для соединений $A_3M_2SbO_6$ представлено в табл. 3.

Подводя итоги раздела, можно сказать, что 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 упорядочиваются в моноклинной пр. гр. $C2/m$ и обладают одинаковой сотообразной структурой магнитоактивных слоев, показаны схожесть и различие их основного магнитного состояния. Все соединения демонстрируют похожие магнитные свойства, несмотря на некоторые различия в температурах Нееля и Вейсса. Низкотемпературная дифракция нейтронов подтвердила наличие дальнего магнитного порядка ниже T_N . Появление магнитных пиков на новых позициях однозначно указывает на АФМ-характер фазового перехода у всех исследуемых образцов.

В результате полнопрофильного анализа нейтронограмм были предложены модели спинового порядка в соединениях $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$ и $\text{Na}_3\text{Co}_2\text{SbO}_6$, демонстрирующие магнитную структуру типа зигзаг, но с существенными различиями. В частности, основное состояние магнитной подсистемы в $\text{Na}_3\text{Co}_2\text{SbO}_6$ описывается суперпозицией двух волновых векторов, т.е. является неколлинеарной магнитной структурой в отличие от коллинеарной структуры в $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$. Для магнитной структуры $\text{Li}_3\text{Co}_2\text{SbO}_6$ получен кардинально отличающийся результат, который заключается в формировании сотообразных ФМ-слоев, связанных АФМ-образом друг с другом. В этом случае положительная температура Вейсса может быть объяснена преобладанием внутрислойных обменных ФМ-взаимодействий, доминирующих над межслойными обменами.

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 Co^{2+} лежат в плоскости ab . В то же время магнитные моменты ионов Ni^{2+} в $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$ направлены практически перпендикулярно сотообразным слоям.

1.2. Интерметаллические соединения с мультислойной структурой

Особенностью интерметаллидов RM_2X_2 (R – редкоземельный ион; M – $3d$ -, $4d$ -, $5d$ -переходный металл; $X = \text{Si}$ или Ge) с кристаллической структурой типа ThCr_2Si_2 (пр. гр. $I4/mmm$) является наличие одноименных атомов в несмешивающихся атомных слоях, чередующихся в строгой последовательности вдоль тетрагональной c -оси: $-R-X-M-X-R-$ (рис. 5) [16]. Редкоземельные ионы занимают в этой структуре позицию $2a(0, 0, 0)$, атомы M металла находятся в позиции $4d(0, 0, 0.5)$,

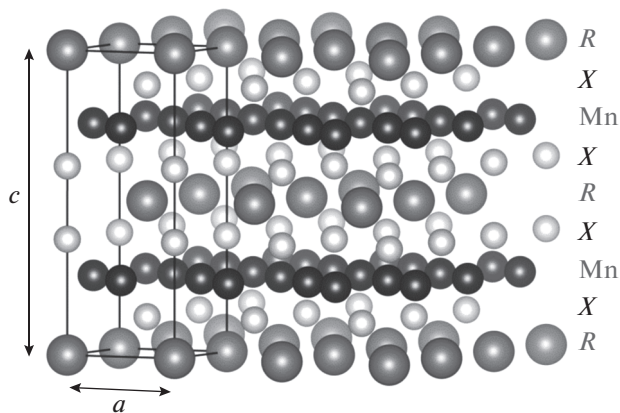


Рис. 5. Слоевая структура редкоземельных соединений RM_2X_2 : $-R-X-Mn-X-R-X = \text{Si, Ge}$.

а X – атомы кремния или германия – локализованы в узлах $4e(0, 0, z \approx 0.38)$. Слоистая кристаллическая структура соединений RM_2X_2 , в которой сочетаются атомные слои из разных групп Периодической таблицы, приводит к существованию в этих соединениях чрезвычайно широкого спектра физических явлений, включающих в себя сверхпроводимость, тяжелые фермионы, эффекты кристаллических полей, многочисленные магнитные структуры и магнитные фазовые переходы.

Среди $3d$ -переходных металлов магнитный момент в RM_2X_2 несут только атомы Mn [16–19]. Изучая соединения RM_2X_2 с “немагнитными” металлами, в частности с $M = \text{Ni}$, можно получить информацию о внутри- и межслойных обменных взаимодействиях редкоземельных ионов. Поэтому исследовали квазитройные соединения $\text{Tb}(\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{Si}_2$ при малых концентрациях Mn .

На рис. 6 показана нейтронограмма соединения $\text{Tb}(\text{Ni}_{0.9}\text{Mn}_{0.1})_2\text{Si}_2$ при 4.2 К. Нейтронограмма получена на дифрактометре Д-2 с длиной волны нейтронов $\lambda = 0.18$ нм (реактор ИВВ-2М, Институт физики металлов, Заречный, Россия). Чтобы получить полный набор магнитных структур, которые могут реализоваться в соединениях типа $R(\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{Si}_2$, выполнили симметричный анализ, следуя методу, изложенному в [20]. Анализ угловых положений рефлексов на нейтронограмме $\text{Tb}(\text{Ni}_{0.9}\text{Mn}_{0.1})_2\text{Si}_2$ позволил установить звезду волнового вектора магнитной структуры: $\{\mathbf{k}_8\} = \mu(\mathbf{b}_1 - \mathbf{b}_2) + \mathbf{b}_3/2 = 2\pi/a((1 - 2\mu)/2, (1 + 2\mu)/2, 0)$. Затем были выписаны элементы симметрии в ви-

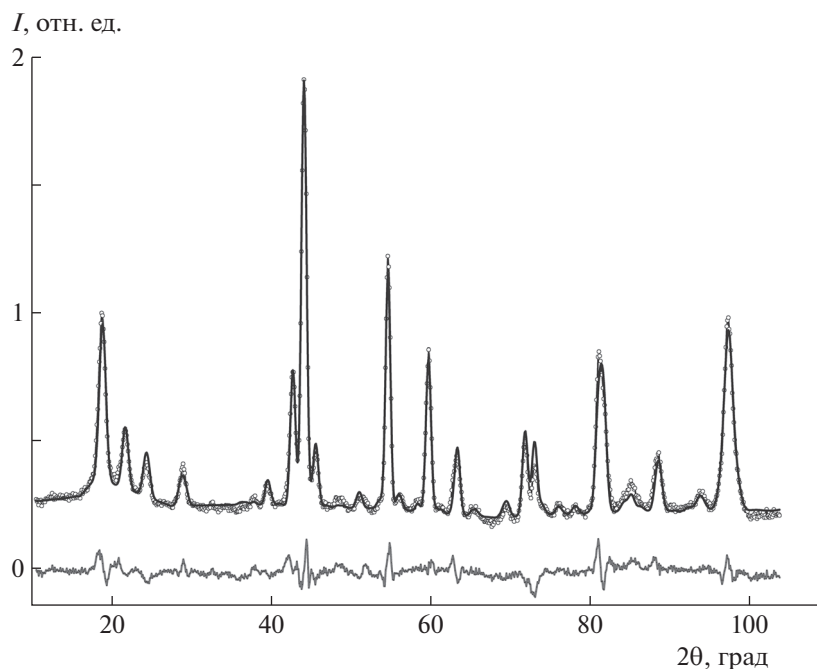


Рис. 6. Экспериментальная (точки) и расчетная (линия) нейтронограммы $\text{Tb}(\text{Ni}_{0.9}\text{Mn}_{0.1})_2\text{Si}_2$ при 4.2 К; внизу – разность.

де матриц вращения. Все сопровождающие трансляции равны нулю. Далее были выписаны из [21] проективные представления для указанного волнового вектора, ошествлены неприводимые представления и получен состав приводимого магнитного представления. Используя соотношение (9.15) из [20], рассчитали компоненты базисных функций для каждого неприводимого представления. Базисные функции неприводимых представлений Γ_2 , Γ_3 и Γ_4 для звезды волнового вектора $\{\mathbf{k}_8\}$ и позиции $1a$ показаны в табл. 4. В пределах элементарной ячейки Tb ионы 1 и 2

Таблица 4. Базисные функции неприводимых представлений пр. гр. $I4/mmm$, входящих в состав магнитного представления с $\{\mathbf{k}_8\} = \mu(\mathbf{b}_1 - \mathbf{b}_2) + \mathbf{b}_3/2 = 2\pi/a((1 - 2\mu)/2, (1 + 2\mu)/2, 0)$

Неприводимое представление	Ионы Tb, позиция $2a$	
	1(0, 0, 0)	2(0.5, 0.5, 0.5)
Γ_2	1 – 10	– 110
Γ_3	001	00 – 1
Γ_4	110	– 1 – 10

формируют АФМ-структуру, которая в кристалле будет представлять собой амплитудно-модулированную магнитную структуру. Спин в i -й ячейке связан со спином в нулевой ячейке соотношением

$$\mathbf{S}_{ni} = \mathbf{S}_{0i} \cos(\mathbf{k}\mathbf{t}_n), \quad (3)$$

где \mathbf{t}_n – вектор трансляции из нулевой ячейки в n -ю ячейку. Подробное описание расчета базисных функций приведено в [22].

Расчетная линия на рис. 6 получена с помощью базисных функций (001) и (00 – 1) для звезды волнового вектора $\{\mathbf{k}_8\} = (0.416, 0.584, 0)$. Магнитный момент ионов Tb равен $7.4(1) \mu_B$, атомы Mn/Ni немагнитны. Магнитная структура $\text{Tb}(\text{Mn}_{0.1}\text{Ni}_{0.9})_2\text{Si}_2$ приведена на рис. 7. Формирование амплитудно-модулированной магнитной структуры в $\text{Tb}(\text{Mn}_{0.1}\text{Ni}_{0.9})_2\text{Si}_2$ обусловлено одноосной магнитной анизотропией ионов Tb и конкуренцией внутри- и межслойных РККИ-взаимодействий (Рудермана–Киттеля–Касуя–Йосиды) между ионами Tb. На кривых намагничивания такой структуры наблюдаются множественные скачки (так называемая Devil's Staircase), обусловленные существованием целого ряда промежуточных магнитных структур при приложении внешнего магнитного поля.



Рис. 7. Магнитная структура Tb(Ni_{0.9}Mn_{0.1})₂Si₂ при 4.2 К.

Соединения RM_2X_2 с магнитным $3d$ -металлом ($M = Mn$) проявляют чрезвычайно большое разнообразие магнитных структур и фазовых переходов. Например, в [17] была введена классификация магнитных структур в подрешетке Mn, включающая в себя девять базовых типов магнитных структур. При этом еще не были описаны магнитные структуры, возникающие в соединениях с магнитными редкоземельными ионами.

Квазидвумерный характер магнитного упорядочения в интерметаллидах RMn_2Si_2 проявляется в существовании зависимости ФМ- или АФМ-типа межслойного Mn–Mn-порядка от межатомного расстояния Mn–Mn внутри слоя d_{Mn-Mn} . Смена знака обменного интеграла происходит при $d_{Mn-Mn} = d_{cr} \approx 0.285-287$ нм [16, 23–26]. Кроме критического расстояния d_{cr} принято выделять еще одно критическое расстояние между атомами марганца, равное $d_{c2} \approx 0.284$ нм. Считается, что в соединениях RMn_2X_2 с $d_{c2} < d_{Mn-Mn} < d_{cr}$ реализуется угловая магнитная структура внутри слоев Mn и межслойное АФМ-упорядочение. В соединениях с $d_{Mn-Mn} < d_{c2}$ реализуется коллинеарное ФМ-упорядочение внутри слоев марганца и межслойное АФМ-упорядочение. Изменяя межатомное расстояние d_{Mn-Mn} с помощью замещений или приложением давления, можно управлять магнитными структурами и фазовыми переходами в квазитройных соединениях типа $R'_{1-x}R''_xMn_2X_2$ или $RMn_2(Si_{1-x}Ge_x)_2$ [24–31]. Поэтому ожидали, что в системе соединений $La_{1-x}Tb_xMn_2Si_2$ с ростом x

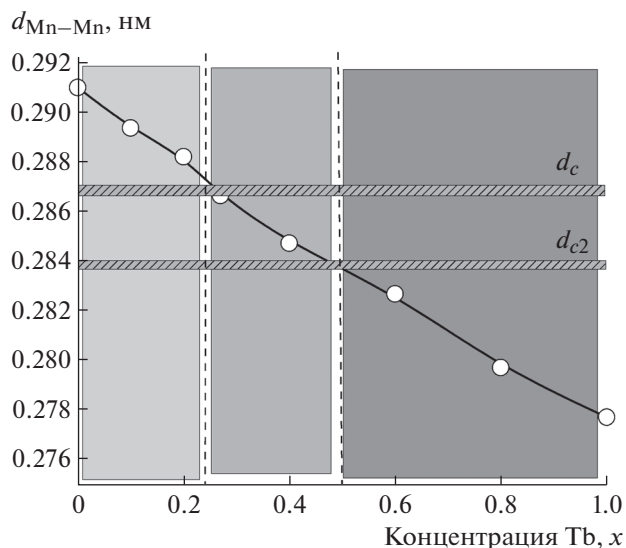


Рис. 8. Концентрационная зависимость межатомного внутрислойного Mn–Mn-расстояния в соединениях $La_{1-x}Tb_xMn_2Si_2$ при 293 К.

будет происходить смена ФМ-упорядочения Mn-моментов на АФМ, так как замещение ионов лантана ионами тербия вызывает уменьшение расстояния d_{Mn-Mn} до значения ниже d_{cr} (рис. 8).

Спонтанное и индуцированное внешним магнитным полем изменение типа межслойного Mn–Mn магнитного упорядочения в соединениях с $d_{Mn-Mn} \approx d_{cr}$ сопровождается большими объемными, анизотропными и практически безгистерезисными изменениями кристаллической решетки [28, 30]. Это позволяет рассматривать интерметаллиды RMn_2X_2 как перспективные высокомагнотриксционные материалы. Изучение магнитных фазовых переходов в RMn_2X_2 представляет интерес и с точки зрения поиска материалов, обладающих большим магнитокалорическим эффектом [31].

На рис. 9 и 10 показаны экспериментальные и расчетные нейтронограммы соединений $La_{1-x}Tb_xMn_2Si_2$ с $x = 0, 0.1, 0.2, 0.27, 0.4$ и 1.0 при 4.2 и 293 К. Нейтронограммы получены на дифрактометре Д-3 (реактор ИВВ-2М). Все нейтронограммы указывают на волновой вектор магнитной структуры $\mathbf{k} = (001)$. При расчете нейтронограмм учитывали результаты выполненного в [22] симметричного анализа магнитных структур, которые могут реализоваться в соединениях $La_{1-x}Tb_xMn_2Si_2$ для вектора $\mathbf{k} = (001)$.

При 4.2 К в образце с $x = 0$ реализуется межслойное ФМ-упорядочение магнитных моментов

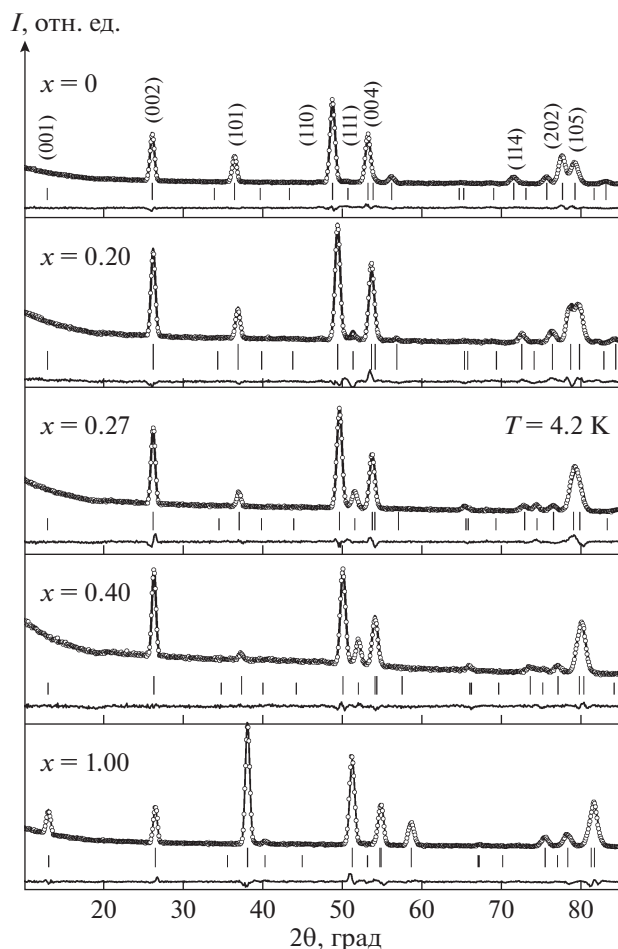


Рис. 9. Экспериментальная (точки) и расчетная (линии) нейтронограммы $\text{La}_{1-x}\text{Tb}_x\text{Mn}_2\text{Si}_2$ при 4.2 К; внизу – разность.

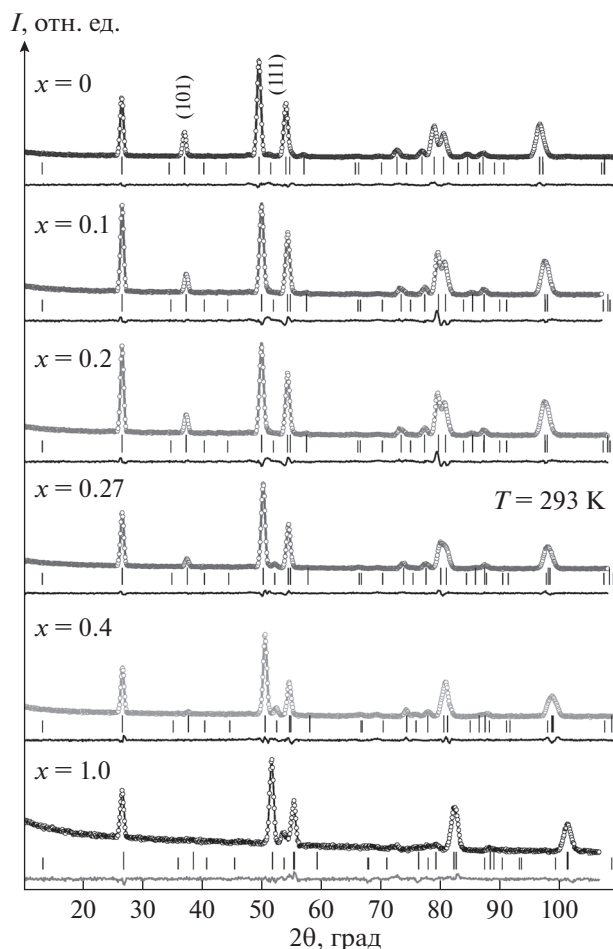


Рис. 10. Экспериментальная (точки) и расчетная (линии) нейтронограммы $\text{La}_{1-x}\text{Tb}_x\text{Mn}_2\text{Si}_2$ при 293 К; внизу – разность.

марганца (F) (рис. 11) [32]. При $x = 0.2$ наблюдается смешанное состояние с межслойным Mn–Mn магнитным ФМ- и АФМ-упорядочением. При $x = 0.27$ и 0.4 формируется межслойное АФМ-упорядочение магнитных моментов атомов марганца (AF). В образце с $x = 1.0$ межслойное упорядочение Mn–Mn вновь становится ферромагнитным (F'); при этом формируется ФМ-упорядочение проекций магнитного момента атомов Mn в базисной плоскости. Для всех остальных составов внутри Mn-слоев реализуются угловые структуры с АФМ-упорядочением проекций спинов Mn-атомов на базисную плоскость.

Существование межслойного ФМ-упорядочения Mn-моментов наиболее ярко проявляется на нейтронограммах в наличии магнитного вклада в рефлекс (112). Вклад от АФМ-порядка проявляется в изменении интенсивности магнитного рефлекса (111) с концентрацией x .

При 4.2 К магнитный рефлекс (111) присутствует на нейтронограммах для $x \leq 0.2$ и $x = 1.0$, т.е. с ростом концентрации Tb изменение типа

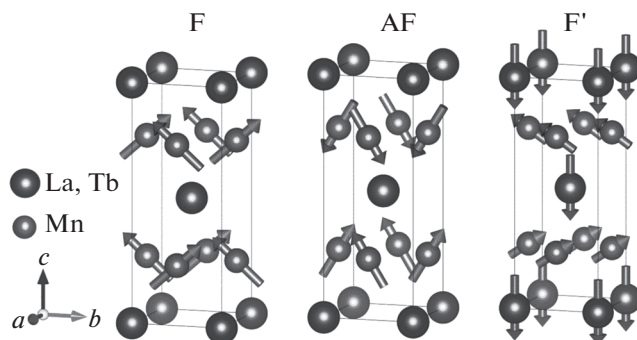


Рис. 11. Магнитные структуры в соединениях $\text{La}_{1-x}\text{Tb}_x\text{Mn}_2\text{Si}_2$ при 4.2 К. F для $x = 0, 0.2$; AF для $x = 0.2, 0.27, 0.4$; F' для $x = 1.0$.

Таблица 5. Параметры кристаллической и магнитной структуры соединений $\text{La}_{1-x}\text{Tb}_x\text{Mn}_2\text{Si}_2$ при 4.2 К

x	Магнитная структура	$\mu_{\text{Mn}}^x, \mu_{\text{B}}$	$\mu_{\text{Mn}}^z, \mu_{\text{B}}$	$\mu_{\text{Mn}}, \mu_{\text{B}}$	$\mu_{\text{Tb}}, \mu_{\text{B}}$	R_{Brag}	R_{mag}	χ^2
0	F	2.06(2)	1.81(3)	2.74(3)		5.41	5.21	4.10
0.2	F + AF	1.09(1)	0.91(2)	1.42(2)	0.3(5)	6.58	16.0	7.20
0.27	AF	1.15(3)	1.84(3)	2.18(3)	1.0(8)	4.81	10.8	4.90
0.4	AF	0.66(5)	2.08(3)	2.18(3)	0.7(6)	5.56	16.1	2.46
1.0	F'	1.27(2)	0.85(5)	1.53(3)	8.9(1)	4.44	5.24	5.64

Примечание. μ_{Mn}^x и μ_{Mn}^z – проекции магнитного момента тома Mn на оси x и z ; μ_{Mn} и μ_{Tb} – полные моменты атомов Mn и Tb; R_{Brag} , R_{mag} и χ^2 – параметры соответствия.

межслойного Mn–Mn-упорядочения происходит дважды: при критических концентрациях тербия $x_{cr} \approx 0.2$ и $x_{c2} \approx 0.5$. В образце с $x = 0.2$ присутствует как рефлекс (111), так и (112), что указывает на наличие в этом образце областей с межслойным АФМ- и ФМ-упорядочением Mn-моментов. Такое сосуществование АФМ- и ФМ-фаз ранее наблюдалось в интерметаллиде $\text{La}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{Mn}_2\text{Si}_2$ и в $\text{CeMn}_2\text{Ge}_{2-x}\text{Si}_x$ в интервале концентраций $0.6 < x < 1.25$ [24, 26]. Как в случае указанных интерметаллидов, так и в рассматриваемом случае сосуществование АФМ- и ФМ-фаз имеет место, когда расстояния между Mn-атомами в базисной плоскости близки к критическому $d_{\text{Mn-Mn}} \approx d_c$. При d_c происходит концентрационный АФМ–ФМ-переход. В таких соединениях магнитное состояние оказывается крайне чувствительно к значениям параметров решетки, и даже их небольшие различия, вызванные нестатистическим распределением атомов разного сорта в плоскостях или магнитострикционными искажениями, могут приводить к появлению областей с магнитным АФМ- и ФМ-упорядочением, несмотря на то, что по рентгеноструктурным данным соединения являются структурно однофазными. По видимому, только структурные исследования с использованием синхротронного излучения позволяют определить сосуществование областей с очень близкими параметрами решетки a [24].

В TbMn_2Si_2 при 4.2 К реализуется межслойное Mn–Mn ФМ-упорядочение, характеризующееся наличием коллинеарного внутрислойного ФМ-упорядочения проекций Mn-моментов в базисной плоскости и АФМ-порядка в соседних слоях F'.

Такое изменение внутрислойного магнитного упорядочения Mn-моментов приводит к появлению на нейтронограмме интенсивного магнитного рефлекса (001).

Установлено, что интенсивность рефлекса (101) уменьшается с ростом концентрации x вместо ожидаемого увеличения и достижения максимальной интенсивности при концентрации $x = 1.0$. Такую зависимость интенсивности (101) следовало ожидать, так как магнитный структурный фактор для отражения (101) определяется в основном вкладом от рассеяния нейтронов на Tb-моментах. Следовательно, в соединениях $\text{La}_{1-x}\text{Tb}_x\text{Mn}_2\text{Si}_2$ магнитные моменты Tb-ионов разупорядочены, по крайней мере в составах с $0.2 < x < 0.5$.

Численные значения проекций и полных магнитных моментов ионов Tb и атомов Mn при 4.2 К приведены в табл. 5. Видно, что полный момент атома Ni уменьшается от 2.73 до 1.53 μ_{B} с ростом концентрации x .

При 293 К на нейтронограммах образцов с $x < 0.27$ отсутствует рефлекс (111) и присутствует рефлекс (112), что указывает на межслойное ФМ-упорядочение магнитных Mn-моментов. В составах с $x \geq 0.27$, где реализуется межслойное АФМ-упорядочение Mn-моментов, появляется рефлекс (111) и исчезает рефлекс (112). При 293 К спины ионов Tb разупорядочены, следовательно, величина магнитного вклада в интенсивность рефлекса (101) отражает только величину проекции магнитных Mn-моментов на базисную плоскость μ_x в состояниях ФМ и АФМ. С ростом концентрации тербия на нейтронограммах происходит умень-

Таблица 6. Параметры кристаллической и магнитной структуры соединений $\text{La}_{1-x}\text{Tb}_x\text{Mn}_2\text{Si}_2$ при 293 К

x	Магнитная структура	$\mu_{\text{Mn}}^x, \mu_{\text{B}}$	$\mu_{\text{Mn}}^z, \mu_{\text{B}}$	$\mu_{\text{Mn}}, \mu_{\text{B}}$	$\mu_{\text{Tb}}, \mu_{\text{B}}$	$R_{\text{Brag}}, \%$	$R_{\text{mag}}, \%$	χ^2
0	F	1.70(1)	0.90(4)	1.92(3)		3.13	5.58	3.75
0.1	F	1.41(2)	0.54(9)	1.51(4)	0	4.29	5.62	6.11
0.2	F	1.42(2)	0.60(8)	1.54(4)	0	4.18	6.88	5.81
0.27	AF	0.95(2)	1.02(2)	1.39(2)	0	1.5	8.81	2.51
0.4	AF	0.31(9)	1.47(3)	1.50(4)	0	4.01	11.0	3.52
1.0	AFi	0.00(0)	1.83(3)	1.83(3)	0	8.01	19.1	2.82

Примечание. μ_{Mn}^x и μ_{Mn}^z – проекции магнитного момента атома Mn на оси x и z ; μ_{Mn} и μ_{Tb} – полные моменты атомов Mn и Tb; R_{Brag} , R_{mag} и χ^2 – параметры соответствия.

шение интенсивности рефлекса (101), что соответствует уменьшению угла отклонения магнитных Mn-моментов от c -оси.

При 293 К изменение магнитной структуры в $\text{La}_{1-x}\text{Tb}_x\text{Mn}_2\text{Si}_2$ с ростом концентрации x согласуется с представлениями о существовании критических расстояний между атомами марганца в слое (рис. 8, рентгенографические данные получены В.И. Гавико в совместной работе). Из-за лантаноидного сжатия увеличение концентрации x в $\text{La}_{1-x}\text{Tb}_x\text{Mn}_2\text{Si}_2$ приводит к монотонному уменьшению расстояния $d_{\text{Mn-Mn}}$ от $d_{\text{Mn-Mn}} > d_{cr}$ при $x < 0.27$ до $d_{c1} < d_{\text{Mn-Mn}} < d_{cr}$ в соединениях с $0.27 < x < 0.5$ и до $d_{\text{Mn-Mn}} < d_{c1}$ при $x > 0.5$. В соединениях, в которых $d_{\text{Mn-Mn}} > d_{cr}$ реализуется межслойное Mn–Mn ФМ-упорядочение, в образцах, где $d_{c1} < d_{\text{Mn-Mn}} < d_{cr}$, имеет место АФМ, и в соединениях с $d_{\text{Mn-Mn}} < d_{c1}$ наблюдается АФМ-порядок с коллинеарным упорядочением Mn-моментов в плоскости.

С ростом концентрации x происходит усиление внутрислойных Tb–Tb и межслойных Tb–Mn обменных взаимодействий. Это приводит к фрустрированному состоянию, в котором обменные Tb–Mn-взаимодействия стремятся выстроить Tb-моменты антипараллельно каждому из антипараллельно связанных Mn-моментов из соседних слоев. Так как обе (Tb и Mn) подрешетки обладают сильной одноосной анизотропией, то в результате конкуренции взаимодействий магнитные моменты ионов Tb становятся неупорядоченными. Фрустрированное состояние сохраняется до тех пор, пока обменные межслойные

Tb–Mn-взаимодействия ($\lambda_{\text{Tb-Mn}}$) меньше, чем обменные межслойные Mn–Mn-взаимодействия ($\lambda_{\text{Mn-Mn}}$). С ростом концентрации x при $x > 0.5$ выполняется условие $\lambda_{\text{Mn-Mn}} < \lambda_{\text{Tb-Mn}}$, что сопровождается формированием “возвратного” межслойного Mn–Mn ФМ F'. При этом существование сильного АФМ Mn–Mn межслойного обменного взаимодействия приводит к отклонению магнитных моментов Mn в слое от c -оси. Конкуренция обменных взаимодействий и существование сильной одноосной анизотропии препятствуют возникновению дальнего магнитного порядка в подрешетке Tb.

Итак, на основании дифракции нейтронов установлены магнитные структуры, реализующиеся в соединениях $\text{La}_{1-x}\text{Tb}_x\text{Mn}_2\text{Si}_2$ при 4.2 и 293 К.

При 293 К с ростом концентрации x и уменьшением расстояния $d_{\text{Mn-Mn}}$ происходит смена типа межслойного Mn–Mn магнитного упорядочения от ФМ к АФМ при $d_{\text{Mn-Mn}} = d_c = 0.287$ нм ($x = 0.2$), что согласуется с представлениями о существовании критического расстояния между атомами марганца, расположенными в одном слое кристалла типа RMn_2X_2 .

При 4.2 К тип межслойного магнитного Mn–Mn упорядочения изменяется дважды с ростом концентрации x . В промежуточной области концентраций $0.2 < x \leq 0.5$ реализуется фрустрированное состояние в Tb-подрешетке.

В соединениях $\text{Tb}(\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{Si}_2$ с малой концентрацией x , где атомы $3d$ -переходных металлов немагнитны, спины Tb-ионов упорядочены АФМ, а в составах $\text{La}_{1-x}\text{Tb}_x\text{Mn}_2\text{Si}_2$ с магнитными

Mn-атомами имеет место ФМ-упорядочение спинов ионов тербия. Это свидетельствует о сильном влиянии обменного Tb–Mn-взаимодействия на формирование магнитного упорядочения в Tb-подрешетке при 4.2 К.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Слоистые оксиды с сотообразной сверхструктурой $A_3M_2SbO_6$ (где $A = Li, Na, M = Co, Ni$) и редкоземельные интерметаллиды $La_{1-x}Tb_x(Ni_{1-x}Mn_x)_2Si_2$ исследованы методом магнитной нейтронографии. Изученные соединения можно рассматривать как природные квазидвумерные магнетики. Показано, как расшифрованы соизмеримые и несоизмеримые, коллинеарные и скошенные магнитные структуры, реализующиеся в указанных соединениях. На основе полученной информации о магнитной структуре сделаны выводы о механизмах формирования магнитных свойств и происхождении различных магнитных фазовых переходов в данных соединениях.

Слоистые оксиды $A_3M_2SbO_6$ и интерметаллиды $La_{1-x}Tb_xMn_2Si_2$ характеризуются общим свойством – существованием фрустрированного магнитного состояния, возникающего из-за конкуренции ФМ- и АФМ-взаимодействий при наличии сильной анизотропии.

Теоретические предсказания необычных магнитных явлений, в частности поиска и реализации новых экзотических магнитных состояний вещества, стимулируют быстрое развитие экспериментальной техники для магнитной нейтронографии, новых подходов к расшифровке магнитных структур и их программного воплощения.

Полученные результаты демонстрируют, что магнитная нейтронография была и остается единственным прямым методом, позволяющим получать данные о сложных спиновых структурах.

Авторы выражают благодарность А.Е. Теплых за помощь в нейтронографических измерениях на интерметаллиде $Tb(Ni_{0.9}Mn_{0.1})_2Si_2$.

Результаты нейтронографических исследований, представленные в разд. 1.1., получены при поддержке Российского научного фонда (проект № 18-12-00375), в разд. 1.2. – получены в рамках государственного задания МИНОБНАУКИ России (темы “Поток”, № АААА-А18-118020190112-8, и “Магнит” № АААА-А18-118020290129-5).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Реакторный комплекс ПИК / Под ред. Аксенова В.Л., Ковальчука М.В. Т. 2. Научное обоснование комплекса экспериментальных станций на реакторе ПИК. 196 с.; Т. 4. Концепция инвестиционного проекта “Создание приборной базы реакторного комплекса ПИК. 79 с. М.: ФГБУ “ПИЯФ” НИЦ “Курчатовский институт”, 2014.
2. *Kurbakov A.I., Korshunov A.N., Podchezertsev S.Yu. et al. // Phys. Rev. B. 2017. V. 96. P. 024417.*
3. *Stratan M.I., Shukaev I.L., Vasilchikova T.M. et al. // New J. Chem. 2019. V. 43. P. 13545.*
4. *Kitaev A. // Ann. Phys. 2006. V. 321. P. 2.*
5. *Liu H., Khaliullin G. // Phys. Rev. B. 2018. V. 97. P. 014407.*
6. *Sano R., Kato Y., Motome Y. // Phys. Rev. B. 2018. V. 97. P. 014408.*
7. *Liu H., Chaloupka J., Khaliullin G. // Phys. Rev. Lett. 2020. V. 125. P. 047201.*
8. *Motome Y., Sano R., Jang S. et al. // J. Phys. Condens. Matter. 2020. V. 32. P. 404001.*
9. *Fouet J.B., Sindzingre P., Lhuillier C. // Eur. Phys. J. B. 2001. V. 20. P. 241.*
10. *Li P.H.Y., Bishop R.F., Farnell D.J.J., Campbell C.E. // Phys. Rev. B. 2012. V. 86. P. 144404.*
11. *Politaev V.V., Nalbandyan V.B., Petrenko A.A. et al. // J. Solid State Chem. 2010. V. 183. P. 684.*
12. *Rodríguez-Carvajal J. // FullProf_suite. <http://www.ill.eu/sites/fullprof/>*
13. *Wong C., Avdeev M., Ling C.D. // J. Solid State Chem. 2016. V. 243. P. 18.*
14. *Yan J.-Q., Okamoto S., Wu Y. et al. // Phys. Rev. Mater. 2019. V. 3. P. 074405.*
15. *Brown A.J., Xia Q., Avdeev M., Kennedy B.J., Ling C.D. // Inorg. Chem. 2019. V. 58. P. 13881.*
16. *Szytula A. // Handbook of Magnetic Materials // Ed. Buschow K.H.J. Amsterdam: Elsevier, 1991. P. 85.*
17. *Venturini G., Welter R., Ressouche E. et al. // J. Magn. Magn. Mater. 1995. V. 150. P. 197.*
18. *Герасимов Е.Г., Гавико В.С., Зайков Н.К. и др. // Физика металлов и металловедение. 2000. Т. 90. № 3. С. 23.*
19. *Герасимов Е.Г., Дорофеев Ю.А., Пак Дж.-Г. и др. // Физика металлов и металловедение. 2004. Т. 97. № 3. С. 24.*
20. *Изюмов Ю.А., Найш В.Е., Озеров Р.П. Нейтронография магнетиков. М.: Атомиздат, 1981. 311 с.*
21. *Ковалев О.В. Неприводимые и индуцированные представления и коопредставления Федоровских групп. М.: Наука, 1986. 368 с.*
22. *Вохмянин А.П., Пирогов А.Н. // Физика металлов и металловедение. 2014. Т. 115. № 5. С. 487.*

23. *Dorofeev Yu.A., Gerasimov E.G., Pirogov A.N. et al.* // Physica B. 2004. V. 350. P. 175.
24. *Md Din M.F., Wang J.L., Cheng Z.X. et al.* // Compounds. Sci. Rep. 2015.V. 5. P. 11288.
25. *Wang J.L., Kennedy S.J., Campbell S. et al.* // Phys. Rev. B. 2013. V. 87. P. 104401.
26. *Мушников Н.В., Герасимов Е.Г., Гавико В.С. и др.* // ФТТ. 2018. Т. 60. С. 1071.
27. *Wang J.L., Caron L., Campbell S.J. et al.* // Phys. Rev. Lett. 2013. V. 110. P. 217211.
28. *Gerasimov E.G., Mushnikov N.V., Goto T.* // Phys. Rev. B. 2005. V. 72. P. 064446.
29. *Kaštil J., Arnold Z., Isnard O. et al.* // J. Magn. Magn. Mater. 2017. V. 424. P. 416.
30. *Mushnikov N.V., Gerasimov E.G.* // J. Alloys Compd. 2016. V. 676. P. 74.
31. *Duraj M., Szytuła A.* // Acta Phys. Pol. A. 2010. V. 117. № 4. P. 603.
32. *Gerasimov E.G., Mushnikov N.V., Terentev P.B. et al.* // J. Alloys Compd. 2018. V. 731. P. 397.