

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ  
И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

УДК 537.622

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ИЗМЕНЕНИЙ В КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЕ  
 $A_2MnTeO_6$  ( $A = Ag, Tl$ ) НА СПИНОВУЮ КОНФИГУРАЦИЮ  
МЕТОДОМ НЕЙТРОННОЙ ДИФРАКЦИИ

© 2022 г. А. Е. Суслопарова<sup>а</sup>, \*, А. И. Курбаков<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова НИЦ “Курчатовский институт”,  
мкр. Орлова роща, 1, Гатчина, Лен. область, 188300 Россия

\*e-mail: susloparova\_ae@npi.nrcki.ru

Поступила в редакцию 17.11.2021 г.

После доработки 31.01.2022 г.

Принята к публикации 20.02.2022 г.

Проведены нейтронографические исследования порошковых образцов из семейства теллуридов  $A_2MnTeO_6$  ( $A = Ag, Tl$ ) при комнатной и низких температурах. Изучены особенности кристаллической структуры, обнаружено частичное замещение атомов Mn и Te. В результате симметричного и полнопрофильного анализа определена спиновая структура в упорядоченном состоянии для соединения  $Ag_2MnTeO_6$  при  $T = 1.6$  К. Она представляет собой неколлинеарную 120-градусную треугольную структуру в  $ab$ -плоскости и спиновый геликоид вдоль оси  $c$  с вектором распространения  $\mathbf{k} = (1/3 \ 1/3 \ 1/3)$ . Нейтронографические измерения  $Tl_2MnTeO_6$  не показали возникновения дополнительных рефлексов, связанных с организацией дальнего магнитного порядка вплоть до  $T = 1.6$  К. Приведено сравнение исследуемых соединений с порошками, принадлежащими тому же семейству и опубликованными ранее – обнаружено сходство кристаллической и магнитной структуры с  $Na_2MnTeO_6$ , и совершенно другой тип магнитного упорядочения, чем в  $Li_2MnTeO_6$ .

**Ключевые слова:** низкоразмерный магнетизм, нейтронная порошковая дифракция, фрустрации обменных взаимодействий

**DOI:** 10.31857/S0015323022070178

## ВВЕДЕНИЕ

Исследуемые в данной работе соединения  $Ag_2MnTeO_6$  и  $Tl_2MnTeO_6$  принадлежат новому структурному семейству  $A_2MnTeO_6$ , где  $A$  – одновалентный ион. Информация об этом семействе теллуридов впервые опубликована в [1]. В указанной работе основное внимание было направлено на методы синтеза образцов и их стандартную характеристику с точки зрения кристаллического строения и макромагнитных свойств. Затем более подробно были рассмотрены соединения  $Li_2MnTeO_6$  [2] и  $Na_2MnTeO_6$  [3], где были обнаружены необычные магнитные свойства и предложены модели, описывающие магнитное состояние при низких температурах. Все соединения  $A_2MnTeO_6$  имеют треугольную геометрию расположения магнитных ионов, что, в сочетании со слоистой структурой, обеспечивает условия для возникновения фрустрированных взаимодействий в магнитной подсистеме. В низкоразмерных магнетиках квантовая суть материи проявляется наиболее ярко, когда магнитные взаимодействия начинают преобладать над температурными флуктуациями, и становится возможным наблюдение множества

квантовых кооперативных эффектов. Влияние анизотропии и фрустрации в таких системах существенно возрастает, а достижение дальнего магнитного порядка становится сильно затруднено.

В данной работе представлены исследования особенностей кристаллической структуры и спинового состояния соединений  $Ag_2MnTeO_6$  и  $Tl_2MnTeO_6$  и сравнение полученных результатов с уже опубликованными  $Li_2MnTeO_6$  и  $Na_2MnTeO_6$ . Были выявлены не только сходства между структурами, но и серьезные отличия в магнитной подсистеме, которые мы связываем с изменением межслоевого расстояния.

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Поликристаллический образец  $Na_2MnTeO_6$  приготовлен методом твердофазного синтеза путем смешивания соответствующих оксидов и последующего длительного запекания, технология и условия синтеза детально описаны в работе [1]. Исследуемые в ней  $Ag_2MnTeO_6$  и  $Tl_2MnTeO_6$  получены методом ионно-обменной реакции из  $Na_2MnTeO_6$ , приготовленного прямым синтезом.

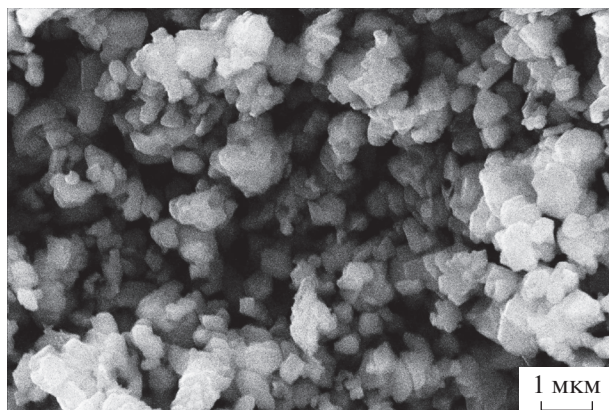


Рис. 1. СЭМ-изображение  $Tl_2MnTeO_6$ .

Причины, по которым невозможен прямой синтез составов с Ag и Tl, подробно объяснены в [1].

Анализ морфологии порошков проводили с использованием сканирующей электронной микроскопии (SEM) в Европейском синхротронном центре ESRF в Гренобле, Франция.

Нейтроннографические исследования проведены на источнике нейтронов SINQ в PSI, Швейцария с использованием двух различных порошковых дифрактометров: тепловых (HRPT) и холодных (DMC) нейтронов. Для уточнения параметров кристаллической структуры использованы данные экспериментов при комнатной температуре, а регистрация магнитного рассеяния проходила при температуре 1.6 К. На дифрактометре HRPT монохроматические нейтроны с длиной волны 1.886 Å были получены с использованием отражения монокристаллического германиевого монохроматора ( $hkk$ ) = (511) в режиме высокой интенсивности (HI). Фиксированный угол поворота монохроматора  $2\theta_M$ , в котором проводили сканирование с шагом  $0.05^\circ$  в диапазоне углов дифракции  $3.55^\circ$ – $164.50^\circ$ , составлял  $120^\circ$ . При измерении образцы помещали в тонкостенный цилиндрический контейнер из ванадия диаметром 6 мм × 50 мм.

### ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ

Исследование особенностей морфологии поверхности частиц порошков проводили на сканирующем электронном микроскопе. Зерна имеют четкую границу и средний размер 1 мкм, рис. 1.

Полученные экспериментальные нейтроннограммы обрабатывали методом полнопрофильного анализа Ритвельда в программном пакете FullProf [4]. По результатам анализа были построены модели элементарных ячеек соединений в программе визуализации данных VESTA

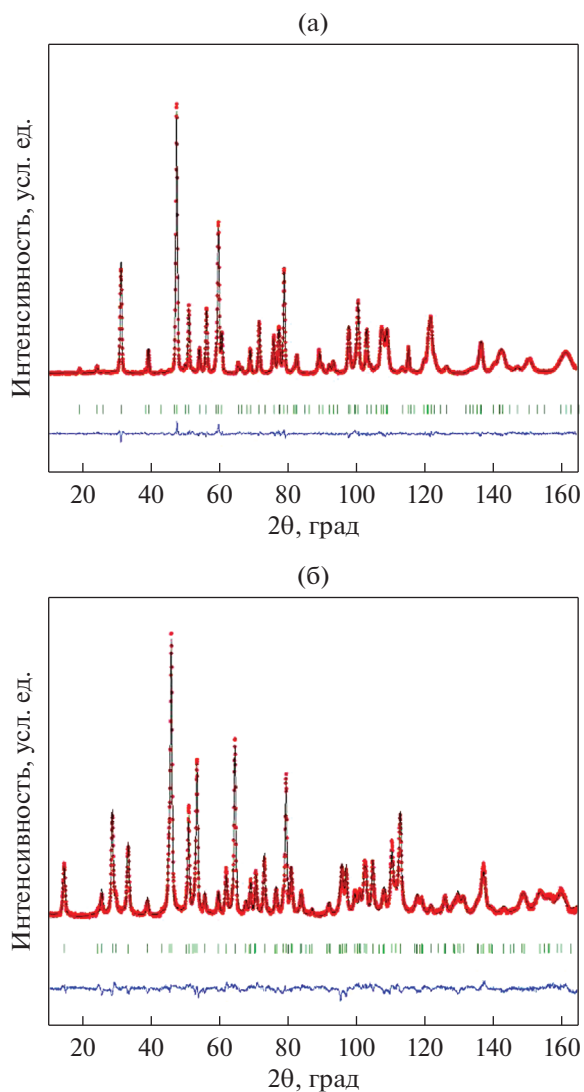
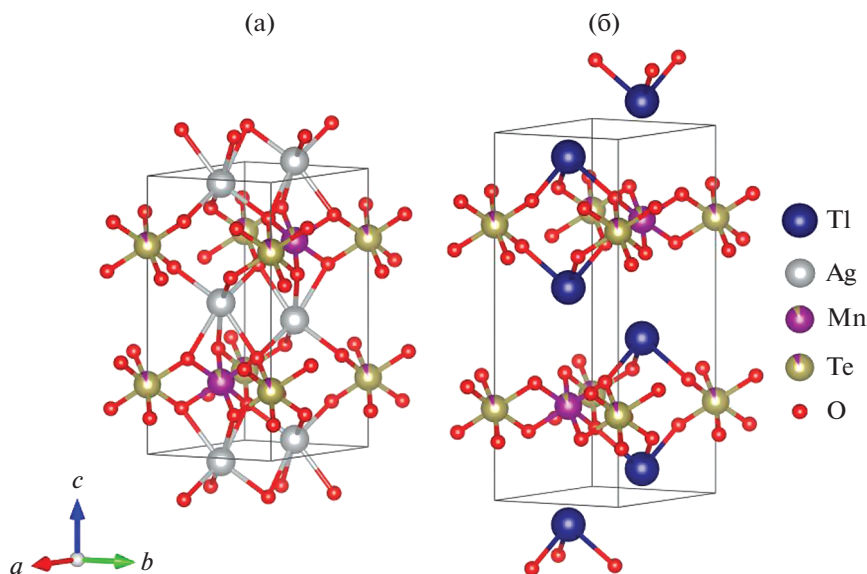


Рис. 2. Полнопрофильный анализ данных нейтронной дифракции для  $Ag_2MnTeO_6$  (а) и  $Tl_2MnTeO_6$  (б), зарегистрированных при комнатной температуре. Красные точки – экспериментальные данные, черная линия – расчетный профиль, синяя линия – разница между экспериментальными и расчетными данными, зеленые вертикальные риски – положение брегговских рефлексов.

[5] для двух температур, при которых проводили измерения – 1.6 и 300 К.

Эксперименты по нейтронной порошковой дифракции проводили в широком диапазоне температур от гелиевой до комнатной. Качество обработки методом Ритвельда экспериментальных данных, полученных на дифрактометре высокого разрешения HRPT при комнатной температуре, представлено на рис. 2.

Кристаллическая структура этих образцов уже была расшифрована ранее с помощью лабораторной рентгеновской дифракции, где была установ-



**Рис. 3.** Уточненные модели кристаллической структуры соединений  $A_2MnTeO_6$  ( $A = Ag, Tl$ ). Заливка разными цветами одного шара соответствует наличию структурного замещения Mn/Te на 8%.

лена пространственная группа, в которую кристаллизуются все образцы семейства  $A_2MnTeO_6 - P-31c$  [1]. В результате нашей обработки нейтронографических данных предложенная модель была не только подтверждена и уточнены характеристики отдельных ее фрагментов, но и обнаружено смещение ионов Mn и Te благодаря значительной разнице в величине и даже знаке длины рассеяния нейтронов для Mn ( $-3.73$  фм) и Te ( $5.80$  фм).

Кристаллическая структура представляет собой сотовые (гексагональные) слои из катионов  $Mn^{4+}$  и  $Te^{6+}$ , которые чередуются вдоль оси  $c$  с немагнитными слоями, состоящими из  $Ag^+$  или  $Tl^+$ . Все ионы находятся внутри октаэдров, в вершинах которых находятся анионы кислорода (рис. 3). Однако есть и различия. Соединение с ионом  $Tl^+$  от-

личается от трех других соединений семейства теллуатов. В  $Tl_2MnTeO_6$  таллий имеет фактическое координационное число 3, а не 6, что приводит к разделению слоя. Это связано с эффектом неподеленной электронной пары, о чем более подробно обсуждали в работе [1].

Используемая модель кристаллической структуры описывает все дифракционные пики, примеси не обнаружены. В результате была получена высокоточная информация о структурных параметрах: положение всех атомов в элементарной ячейке, заселенность атомных позиций, тепловые факторы, длины связей и валентные углы, которые влияют на магнитные свойства исследуемых материалов, основные характеристики приведены в табл. 1.

**Таблица 1.** Характеристики элементарной ячейки  $Ag_2MnTeO_6$  и  $Tl_2MnTeO_6$ : позиция, координаты и заселенность атомов

Атом	Позиция	$x$	$y$	$z$	Осс
$Ag_2MnTeO_6$					
Ag	4f	2/3	1/3	0.9644(1)	0.333
Mn	2d	2/3	1/3	1/4	0.153(1)
Te	2a	0	0	1/4	0.153
O	12i	0.0512(1)	0.7143(1)	0.6530(3)	1
$Tl_2MnTeO_6$					
Tl	4f	2/3	1/3	0.9279(2)	0.333
Mn	2d	2/3	1/3	1/4	0.155(1)
Te	2a	0	0	1/4	0.155
O	12i	0.0436(1)	0.7064(1)	0.6773 (3)	1

**Таблица 2.** Параметры элементарной ячейки (*P-31c*)  $A_2MnTeO_6$ , извлеченные из нейтронных данных

	$Li_2MnTeO_6$	$Na_2MnTeO_6$	$Ag_2MnTeO_6$	$Tl_2MnTeO_6$
$a = b$	5.01393(4)	5.11576(3)	5.13252(3)	5.11425(7)
$c$	9.5175(3)	10.5701(9)	11.1621(1)	14.6605(4)
$V$	207.210(1)	239.570(3)	254.646(3)	332.08(1)

Комплексы катионов Mn и Te организованы в сотовую конфигурацию. При этом подсистема ионов марганца образует треугольную решетку и в случае антиферромагнитного типа взаимодействия между ионами марганца при низкой температуре следует ожидать фрустрацию магнитных взаимодействий.

Соединения семейства  $A_2MnTeO_6$  ( $A = Li, Na, Ag, Tl$ ) имеют схожую кристаллическую структуру. Однако увеличение ионных радиусов от  $Li^+$  к  $Na^+$ ,  $Ag^+$  и  $Tl^+$  приводит к монотонному увеличению межслоевого расстояния, параметр решетки  $c$  изменяется на 54%, тогда как параметр  $a$  изменяется немонотонно и всего на 2.3%. Сравнение параметров приведено в табл. 2.

### МАГНИТНАЯ СТРУКТУРА

На рис. 4 представлена полученная на HRPT нейтронограмма для  $Ag_2MnTeO_6$  при  $T = 1.6$  К, демонстрирующая появление дополнительных брэгговских отражений по сравнению с нейтронограммой, измеренной при комнатной температуре.

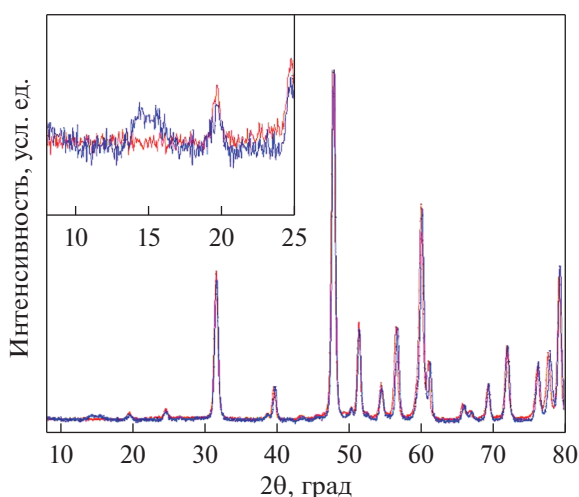
На вставке к рис. 4 новые рефлексы хорошо видны в диапазоне углов от  $10^\circ$  до  $25^\circ$ . По характеру возникновения магнитных пиков, а именно при углах, меньших первого ядерного (002) ре-

флекса, можно сделать вывод, что при низких температурах устанавливается дальний антиферромагнитный порядок. Фазовый переход из парамагнитного состояния в антиферромагнитное при понижении температуры наблюдается без каких-либо существенных структурных превращений.

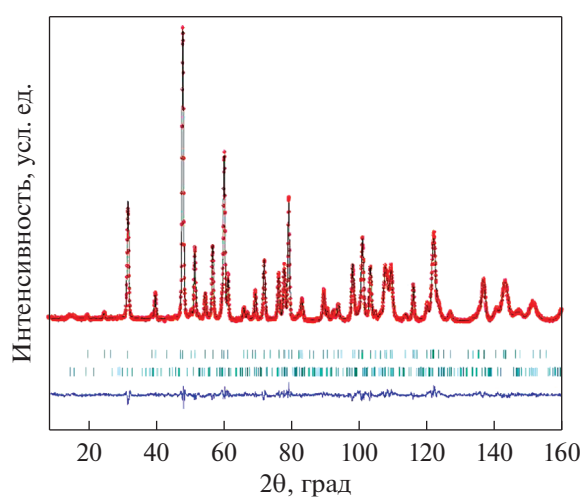
На нейтронограмме  $Tl_2MnTeO_6$ , измеренной также при  $T = 1.6$  К, в отличие от  $Ag_2MnTeO_6$ , присутствуют только ядерные рефлексы от кристаллической решетки, что указывает на отсутствие дальнего магнитного упорядочения в этом соединении вплоть до 1.6 К.

Обработка низкотемпературной нейтронной порошковой дифрактограммы соединения  $Ag_2MnTeO_6$  приведена на рис. 5. В результате симметричного анализа положения наиболее интенсивных магнитных отражений с помощью программы *Valsipeps* (в пакете *FULLPROF*) был установлен вектор распространения  $\mathbf{k} = (1/3 \ 1/3 \ 1/3)$ . Это соответствует соизмеримой спиновой структуре, в которой магнитная ячейка утроена по сравнению с кристаллической элементарной ячейкой во всех кристаллографических направлениях.

Магнитная структура  $Ag_2MnTeO_6$ , полученная в результате ритвельдовского анализа, представлена на рис. 6.



**Рис. 4.** Экспериментальные нейтронограммы  $Ag_2MnTeO_6$ , полученные при температурах 1.6 (синий) и 300 К (красный). На вставке выделена малоугловая область.



**Рис. 5.** Полнопрофильный анализ данных нейтронной дифракции для  $Ag_2MnTeO_6$  при 1.6 К. Верхний ряд вертикальных рисок – положение брэгговских рефлексов от ядерной компоненты, нижний – положение магнитных брэгговских рефлексов.

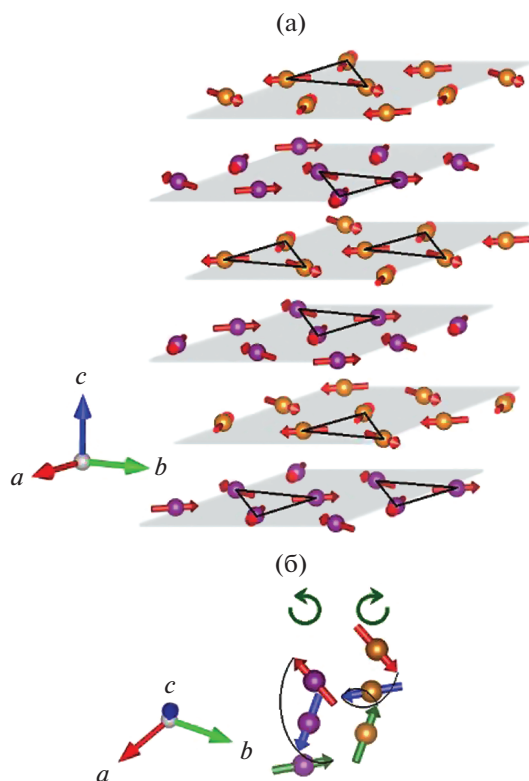


Рис. 6. Магнитная структура  $\text{Ag}_2\text{MnTeO}_6$  при температуре 1.6 К.

Магнитные ионы, находящиеся в октаэдрическом кислородном окружении, образуют треугольную структуру в пределах слоя. При переходе от слоя к слою, в магнитной элементарной ячейке, магнитные моменты на атомах марганца в позиции  $(2/3 \ 1/3 \ 1/4)$  поворачиваются на 120 град по часовой стрелке (вправо), а атомы в позиции  $(1/3 \ 2/3 \ 1/4)$  против часовой стрелки (влево) в плоскости  $ab$  (рис. 6, нижняя вставка).

Магнитные моменты в каждом спиновом треугольнике направлены от центра треугольника. На элементарную магнитную ячейку приходится шесть слоев ионов марганца, упорядоченных в виде спинового геликоида вдоль кристаллографического направления  $c$ . Такая структура схожа со спиновым состоянием соединения  $\text{Na}_2\text{MnTeO}_6$  и совершенно отлична от  $\text{Li}_2\text{MnTeO}_6$ , где магнитная элементарная ячейка состоит из двух слоев ионов Mn.

Значение магнитного момента ионов марганца в каждом магнитоактивном слое  $\text{MnTeO}_6$  составляет  $1.18 \mu_B/\text{Mn}$  ( $m_x = 0.68(1) \mu_B/\text{Mn}$ ,  $m_y = 1.36(3) \mu_B/\text{Mn}$ ) для  $\text{Ag}_2\text{MnTeO}_6$ . Тогда как для схожей конструкции  $\text{Na}_2\text{MnTeO}_6$  магнитный момент принимает значение  $1.8 \mu_B/\text{Mn}$ .

Низкие значения магнитных моментов для  $\text{Mn}^{4+}$ ,  $d^3$ ,  $S = 3/2$ , ( $\mu_{\text{theor}} = 3.87 \mu_B$ ) указывают на

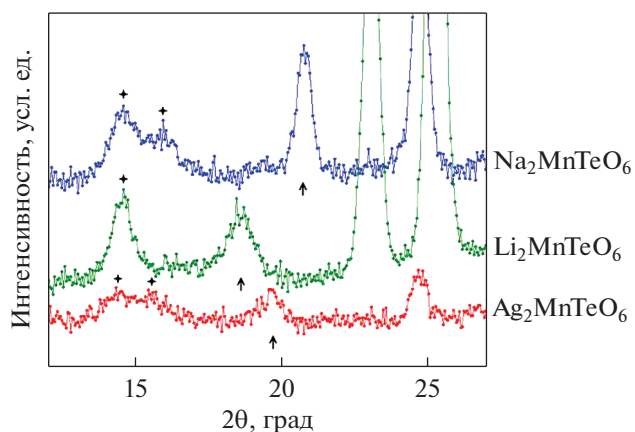


Рис. 7. Малоугловая часть данных нейтронной дифракции для  $\text{Ag}_2\text{MnTeO}_6$  и  $\text{Tl}_2\text{MnTeO}_6$  при комнатной температуре.

неполное формирование упорядоченной спиновой структуры в  $\text{Ag}_2\text{MnTeO}_6$  при  $T = 1.6$  К.

Несмотря на идентичную кристаллическую структуру всех представителей семейства, зарегистрированное на HRPT магнитное рассеяние  $\text{Ag}_2\text{MnTeO}_6$  идентично  $\text{Na}_2\text{MnTeO}_6$  и отлично от  $\text{Li}_2\text{MnTeO}_6$ , которые были исследованы ранее. Пики, связанные с магнитным рассеянием от соединений с Ag и Na имеют одинаковое положение, в отличие от  $\text{Li}_2\text{MnTeO}_6$ , что указывает на наличие разных векторов распространения. Интенсивность же во всех трех случаях разная, как и величина магнитного момента, что наглядно показано на рис. 7.

Уменьшение магнитного момента от натриевого образца к серебряному мы связываем с различием параметров  $c$  элементарных ячеек кристалла ( $\approx 9.5$  и  $14.7 \text{ \AA}$ , см. табл. 2). Это вызывает более слабую межплоскостную обменную связь и препятствует полному формированию трехмерного магнитного порядка в исследуемых образцах.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Используя метод нейтронной порошковой дифракции высокого разрешения, была подтверждена и уточнена кристаллическая структура соединений  $\text{Ag}_2\text{MnTeO}_6$  и  $\text{Tl}_2\text{MnTeO}_6$ , принадлежащих семейству слоистых теллуридов  $\text{A}_2\text{MnTeO}_6$  ( $A = \text{Li}, \text{Na}, \text{Ag}, \text{Tl}$ ). Образцы кристаллизуются в пространственную группу  $P-31c$ , структура представляет собой чередующиеся магнитоактивные  $(\text{MnTeO}_6)^{2-}$  и немагнитные слои с сотообразным устройством.

Продемонстрировано существенное влияние на магнитные свойства параметра кристаллической решетки  $c$ , определяющего расстояния между слоями и зависящего от радиуса одновалентного A-металла. Магнитная структура  $\text{Ag}_2\text{MnTeO}_6$

подобна  $\text{Na}_2\text{MnTeO}_6$  [3] и разительно отлична от соединения с литием с гораздо меньшим ионным радиусом.

Определена спиновая конфигурация в основном состоянии  $\text{Ag}_2\text{MnTeO}_6$  на основе обработки данных нейтронной дифракции, полученных при  $T = 1.6$  К. Модель магнитной структуры представляет собой соизмеримую антиферромагнитную 120-градусную треугольную структуру, лежащую в плоскости  $ab$ , и спиновый геликоид вдоль оси  $c$  с вектором распространения  $\mathbf{k} = (1/3 \ 1/3 \ 1/3)$ .

В соединении  $\text{Tl}_2\text{MnTeO}_6$  с наибольшим ионным радиусом А-элемента дополнительное рассеяние нейтронов, связанное с установлением дальнего магнитного порядка не обнаружено вплоть до 1.6 К.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 18-12-00375, <https://rscf.ru/project/18-12-00375/> на швейцарском нейтронном источнике SINQ в PSI. Авторы благодарят В.Б. Налбандяна (ЮФУ) за синтез образцов и В.Ю. Помякушина за помощь в проведении экспериментов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Nalbandyan V. B., Shukaev I.L., Raganyan G.V., Svyazhin A., Vasiliev A.N., Zvereva E.A.*, Preparation, Crystal Chemistry, and Hidden Magnetic Order in the Family of Trigonal Layered Tellurates  $\text{A}_2\text{Mn}^{(4+)}\text{TeO}_6$  (A = Li, Na, Ag, or Tl) // *Inorganic Chemistry*. 2019. V. 58. № 9. P. 5524–5532.
2. *Zvereva E.A., Raganyan G.V., Vasilchikova T.M., Nalbandyan V.B., Gafurov D.A., Vavilova E.L., Zakharov K.V., Koo H.-J., Pomjakushin V.Yu., Susloparova A.E., Kurbakov A.I., Vasiliev A.N., Whangbo M.-H.*, Hidden magnetic order in the triangular-lattice magnet  $\text{Li}_2\text{MnTeO}_6$  // *Phys. Rev. B*. 2020. V. 102. № 9. P. 094433.
3. *Kurbakov A.I., Susloparova A.E., Pomjakushin V.Yu., Skourski Y., Raganyan G.V., Vasilchikova T.M., Vavilova E.L., Vasiliev A.N.*, Magnetic Order In Triangular-Lattice Layered Magnets  $\text{Na}_2\text{MnTeO}_6$  // *Phys. Rev. B*. 2022. V. 105. № 9. P. 064416.
4. FULLPROF suite, <http://www.ill.eu/sites/fullprof/>.
5. VESTA, Visualization for Electron and Structural Analysis, <https://jp-minerals.org/vesta/>.