



**Нейтроннографические исследования
спирального магнитного порядка в хиральном
 PbMnTeO_6 с треугольной Mn подрешеткой**

Александр Курбаков

**Отделение нейтронных исследований
*Лаборатория исследования материалов***



Основные участники работы

Артем Коршунов
Мария Кучугура

ПИЯФ, ЛИМ ОИКС, ОНИ

Е.А. Зверева,
Г. Раганян,
Т. Васильчикова,
А.Н. Васильев

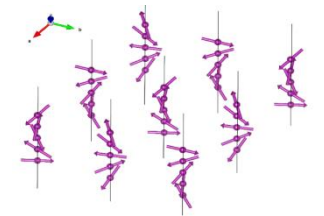
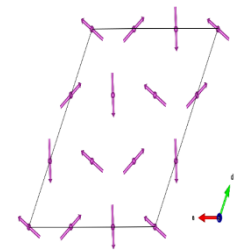
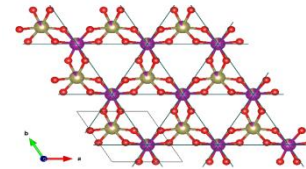
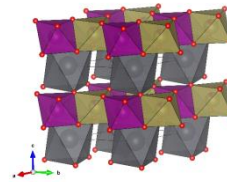
*МГУ, Физфак, кафедра низких
температур и сверхпроводимости*

Satoshi Nishimoto

*Department of Physics, Technical University and
Institute for Theoretical Solid State Physics, Dresden, Germany*



- Слоистая структура
- 2D магнетизм
- Мультиферроические свойства
- Хиральная кристаллическая структура
- Нелинейное оптическое поведение
- «Нонеусомб» кристаллическая
сверхструктура
- Магнитная треугольная сверхструктура
- Обменные магнитные фрустрации
- Сложное упорядочение спинов
в основном состоянии
- Несоразмерная спиральная магнитная структура



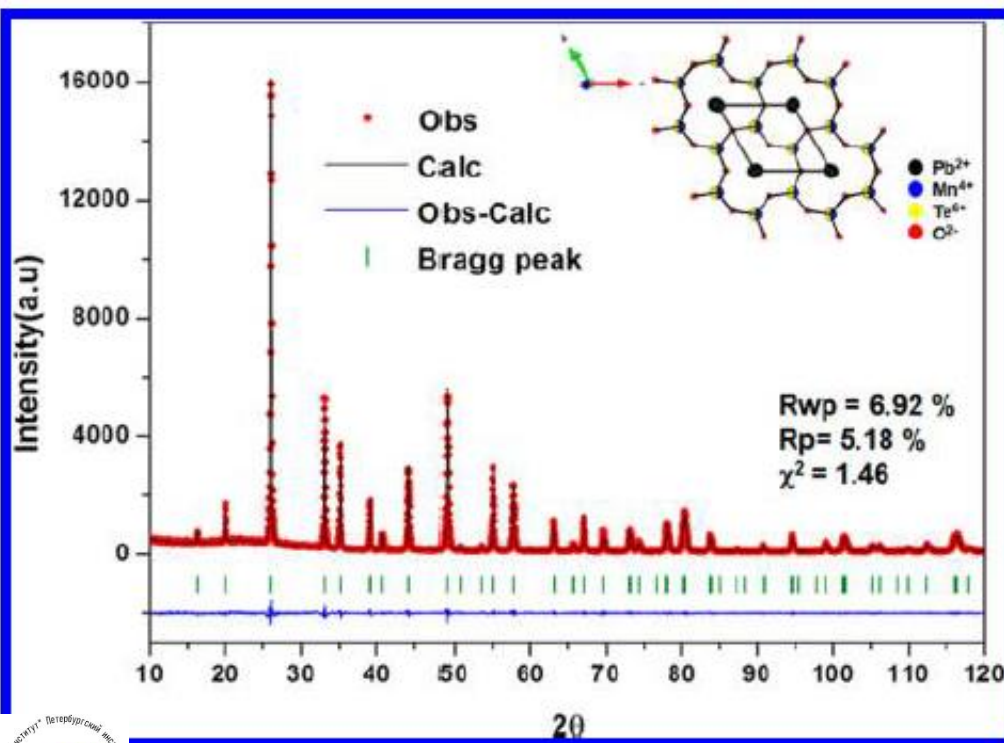
PbMnTeO₆

PbMn(IV)TeO₆: A New **Noncentrosymmetric** Layered Honeycomb Magnetic Oxide

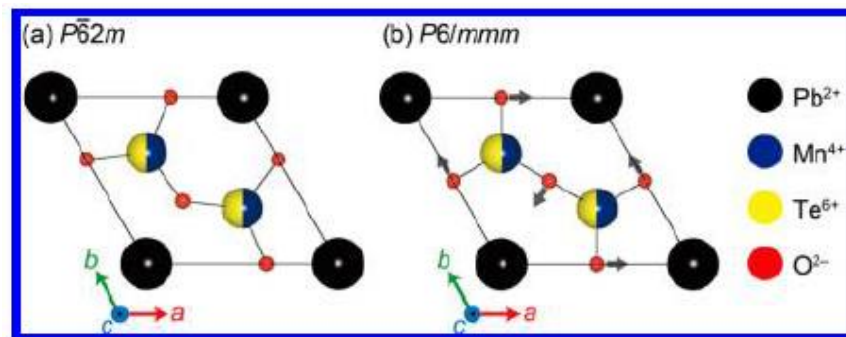
Sun Woo Kim, Zheng Deng, Man-Rong Li, Arnab Sen Gupta, Hirofumi Akamatsu Venkatraman Gopalan, and Martha Greenblatt *Inorg. Chem.* 2016, 55, 1333–1338

$P6\bar{2}m$

все три катиона находятся в тригонально-призматической координации, что крайне необычно как для Mn(4+), так и для Te(6+).

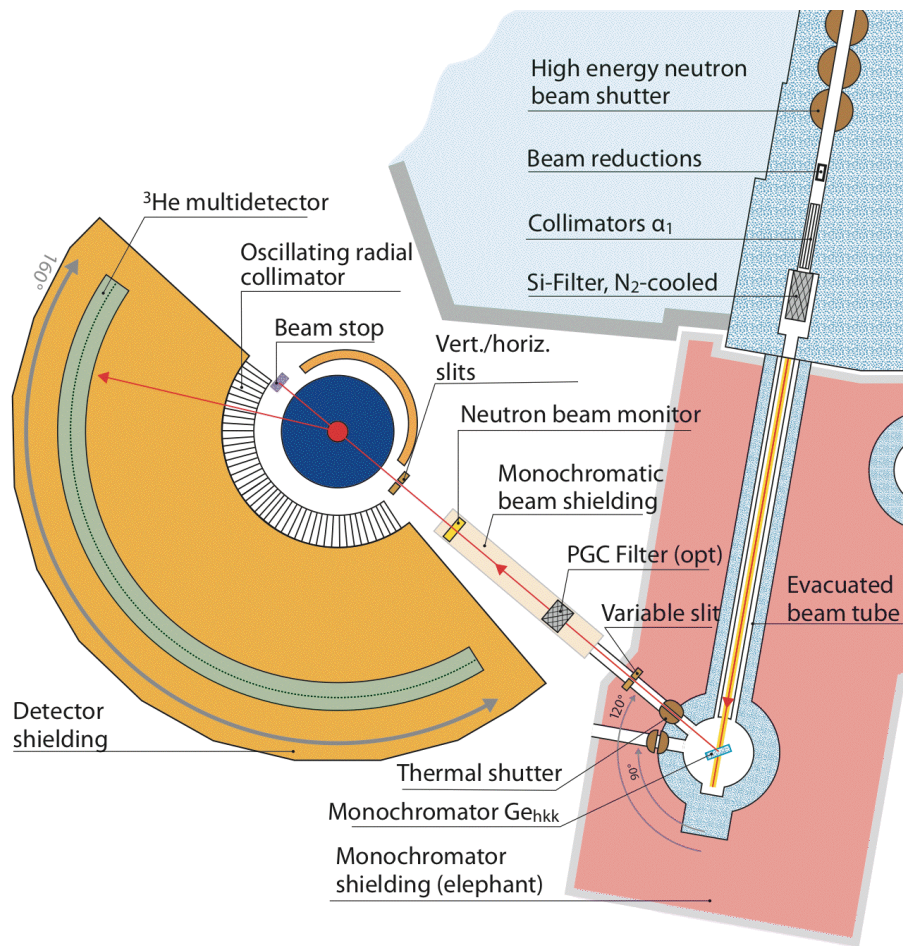


аномально короткие расстояния O-O
2.13 Å ($r_{O(2-)}^{IV} = 1.26$ Å)

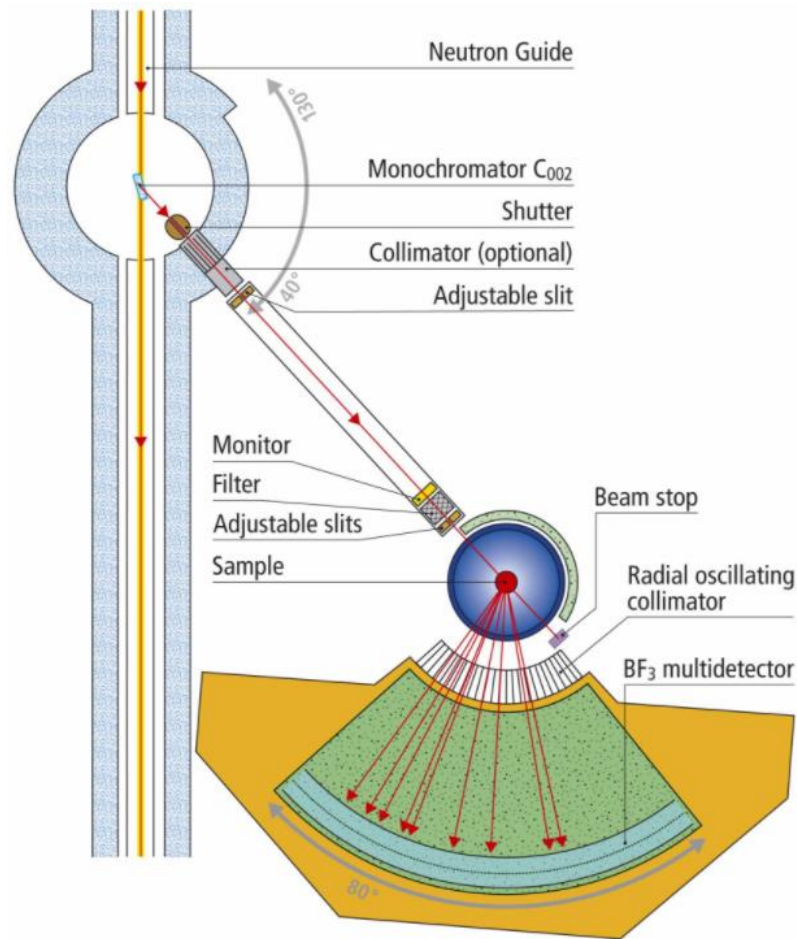


Нейтронные дифракционные эксперименты

PSI



HRPT

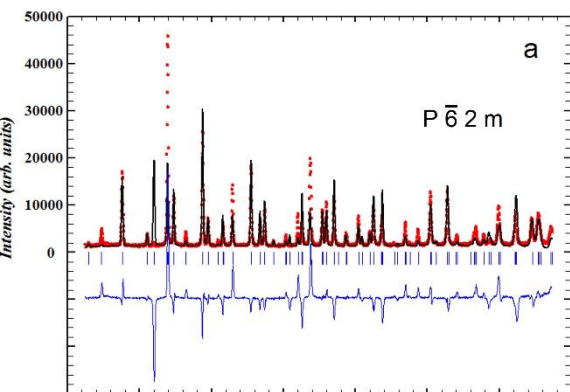


DMC

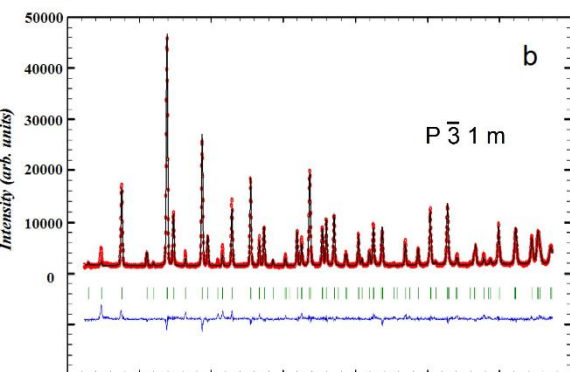


Четыре варианта уточнения Ритвельдом порошковой нейтронограммы $PbMnTeO_6$.

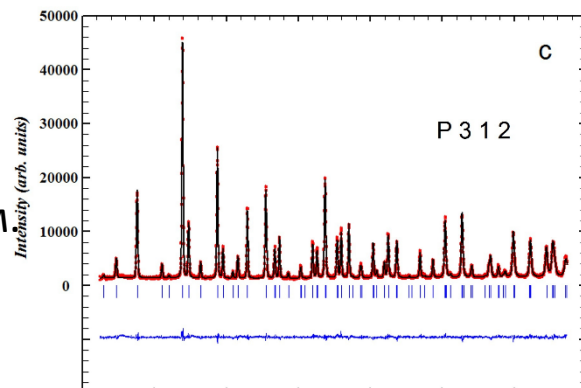
M.D. Kuchugura, A.I. Kurbakov, E.A. Zvereva, T.M. Vasilchikova, G.V. Raganyan, A.N. Vasiliev, V.A. Barchuk and V.B. Nalbandyan, « $PbMnTeO_6$: a chiral quasi 2D magnet with all cations in octahedral coordination and the space group problem of trigonal layered $A^{2+}M^{4+}TeO_6$ » *Dalton Trans.* **48** (2019) 17070.



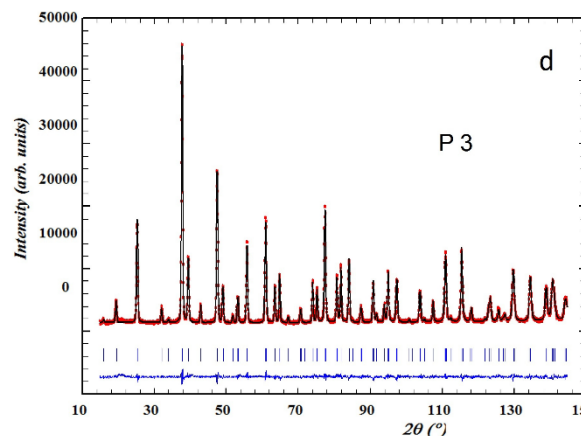
Исходная,
нецентросимм.
(Mn/Te
беспорядок)



центросимм.
(Mn/Te
беспорядок)



нецентросимм.
(Mn/Te порядок)

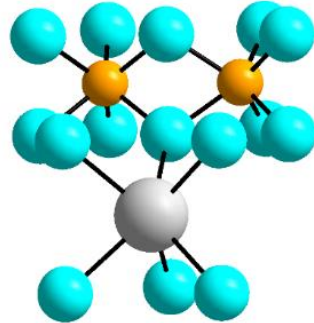
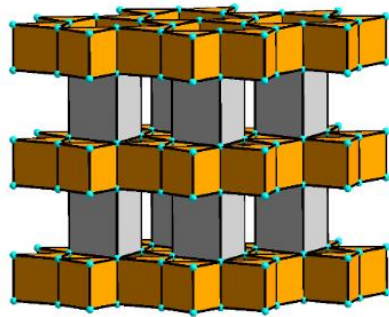


Полярная пр.гр.
(Mn/Te
беспорядок)

Space group	P-62m	P-31m	P312	P3
Figure	a	b	c	d
χ^2	38.2	4.78	1.46	1.47
R_p	19.5	6.23	4.17	4.18
R_{wp}	27.1	9.89	5.47	5.5
R_{exp}	4.38	4.52	4.53	4.54

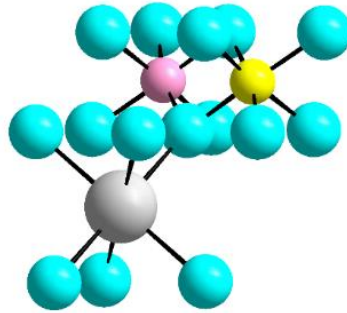
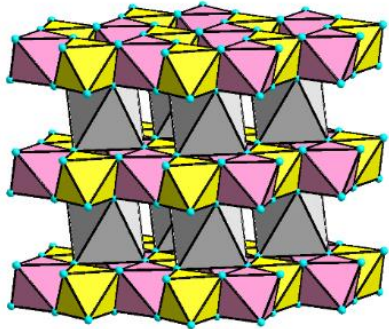


$PbMnTeO_6$: Модели кристаллической структуры



a

Сравнение двух структурных моделей для $PbMnTeO_6$: ранее опубликованных $P6^-2m$ (a) и пересмотренных $P312$ (b) в представлении многогранников (слева) и в виде шарик-стержень (справа). Голубые шарики, кислород; серые шарики и многогранники, Pb; оранжевые шарики и призмы, $(Mn_{0.5}Te_{0.5})$; розовые шарики и октаэдры $(Mn_{0.91}Te_{0.09})$; желтые шарики и октаэдры, $(Te_{0.91}Mn_{0.09})$.



b

$P312$

O-O (только самые короткие) $2.461(2) \times 1, \text{ \AA}$
 $2.747(1) \times 2 \text{ \AA}$

$P6^-2m$

~~2.13 \AA~~

$r_{Mn(4+)}^{VI} = 0.67 \text{ \AA}$
 $r_{Te(6+)}^{VI} = 0.70 \text{ \AA}$

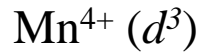
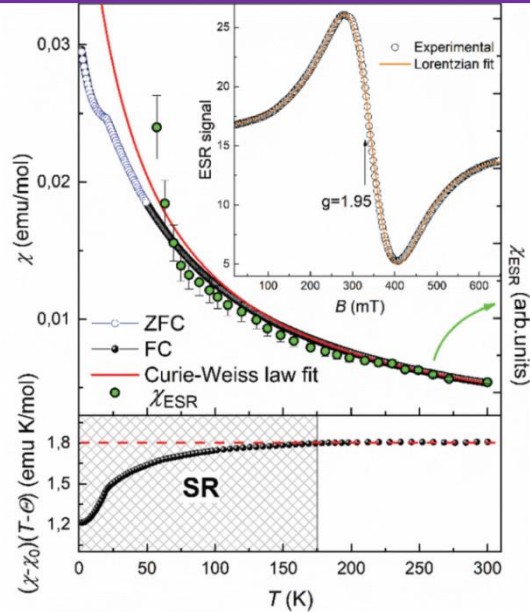
$r_{O(2-)}^{IV} = 1.26 \text{ \AA}$

такое же расположение катионов, как и в опубликованном $P6^-2m$, но с другими положениями кислорода, что приводит к октаэдрической координации всех катионов.

Сочетание киральности с магнитным порядком делает $PbMnTeO_6$ перспективным материалом с возможными мультиферроидными свойствами.

Статические и динамические магнитные свойства

M.D. Kuchugura, A.I. Kurbakov, E.A. Zvereva, T.M. Vasilchikova, G.V. Raganyan, A.N. Vasiliev, V.A. Barchuk and V.B. Nalbandyan, «PbMnTeO₆: a chiral quasi 2D magnet with all cations in octahedral coordination and the space group problem of trigonal layered A²⁺M⁴⁺TeO₆» *Dalton Trans.* **48** (2019) 17070.



$T_N = 20 \text{ K}$

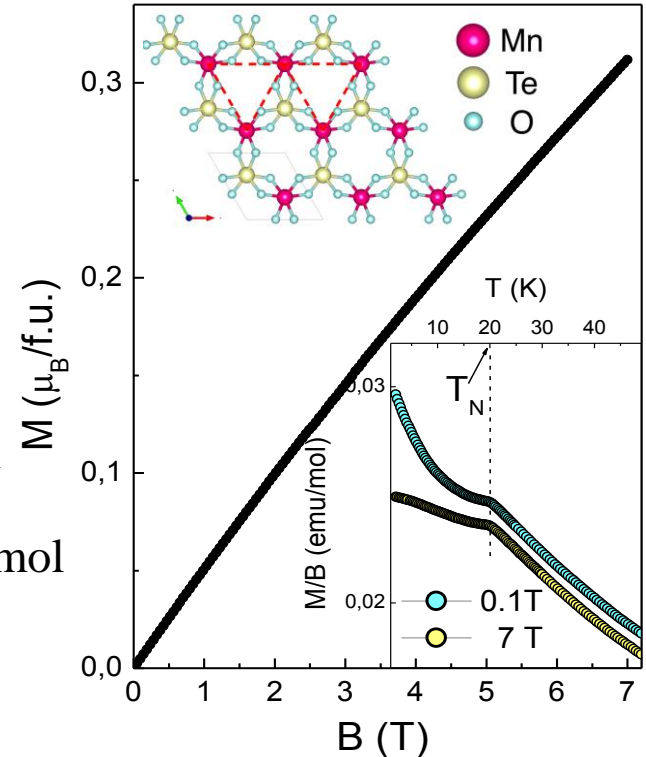
$\chi = \chi_0 + C/(T - \Theta)$

$\chi_0 = +4.37 \times 10^{-5} \text{ emu/mol}$

$\chi_{dia} = -1.24 \times 10^{-4} \text{ emu/mol}$

$C = 1.79 \text{ emuK/mol}$

$\Theta = -38 \pm 1 \text{ K}$



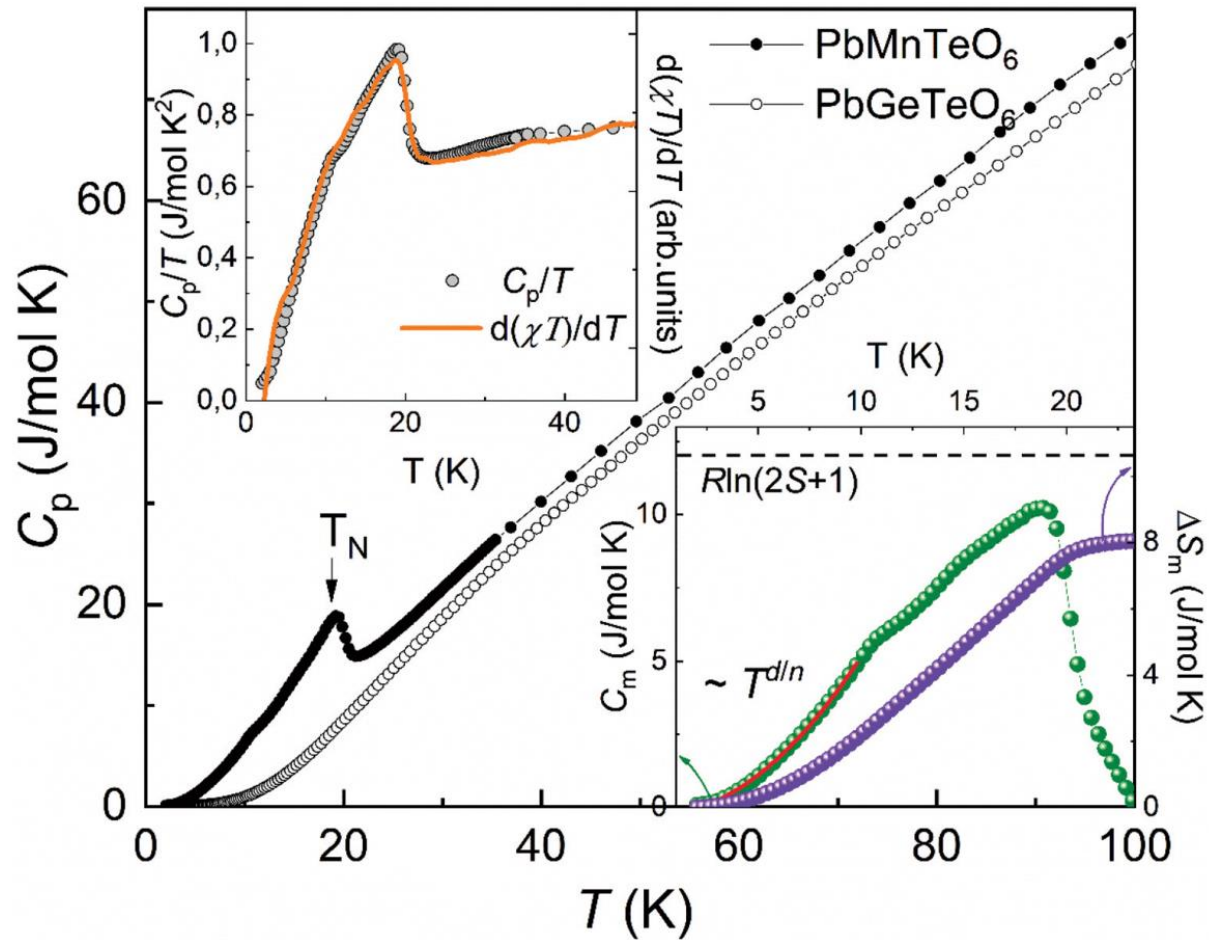
Изотерма намагниченности PbMnTeO₆ при T = 2 K. На вставках: треугольный мотив ионов Mn⁴⁺ в магнитоактивных слоях (вверху); температурные зависимости приведенной намагниченности при B = 0.1 и 7 Тл (внизу).

$f = |\Theta|/T_N \sim 2$



Температурная зависимость магнитной восприимчивости PbMnTeO₆ в режимах FC и ZFC (верхняя панель), а также динамическая магнитная восприимчивость χ_{ESR} , полученная по данным ЭПР (зеленые символы), на вставке к этой панели представлен спектр ЭПР, полученный при комнатной температуре. Температурная зависимость постоянной Кюри $C = (\chi - \chi_0)(T - \Theta)$ показана на нижней панели. Пунктирная линия представляет предельное значение $C = 1.79 \text{ emu}/(\text{mol} \cdot \text{K})$.

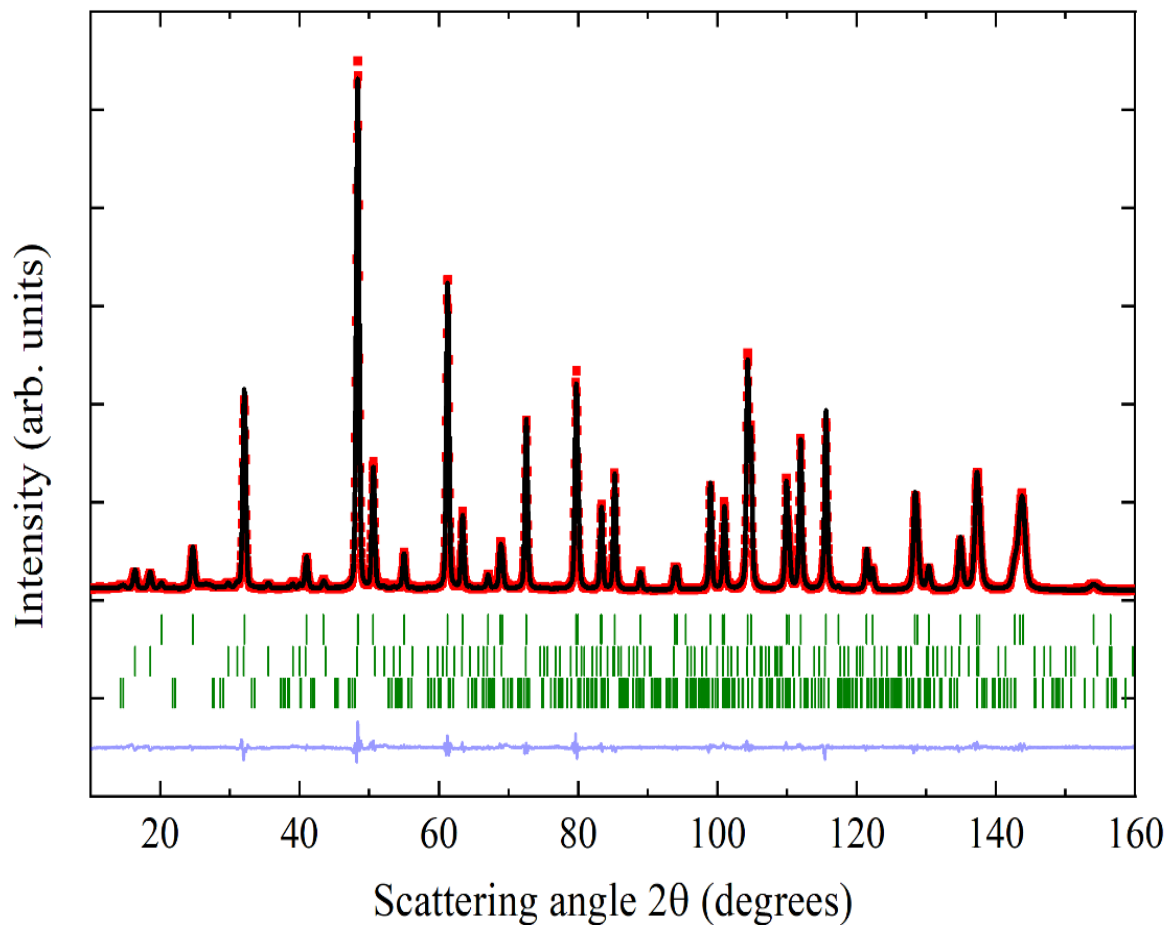
Статические и динамические магнитные свойства



Температурная зависимость теплоемкости PbMnTeO_6 (черные закрашенные символы) и немагнитного изоструктурного аналога PbGeTeO_6 (черные открытые символы) в нулевом магнитном поле. Верхняя вставка: зависимость $C_p/T(T)$ (серые символы) вместе с удельной теплоемкостью Фишера $d(\chi T)/dT(T)$ (оранжевая линия). Нижняя вставка: температурные зависимости $C_m(T)$ (зеленые символы) и энтропии $S_m(T)$ фиолетовые символы). Красная линия — результат аппроксимации в рамках спин-волновой теории.

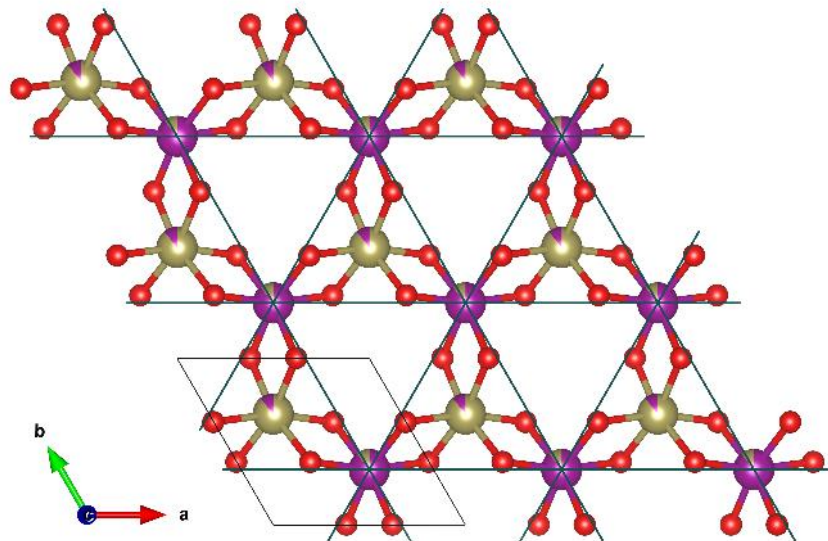
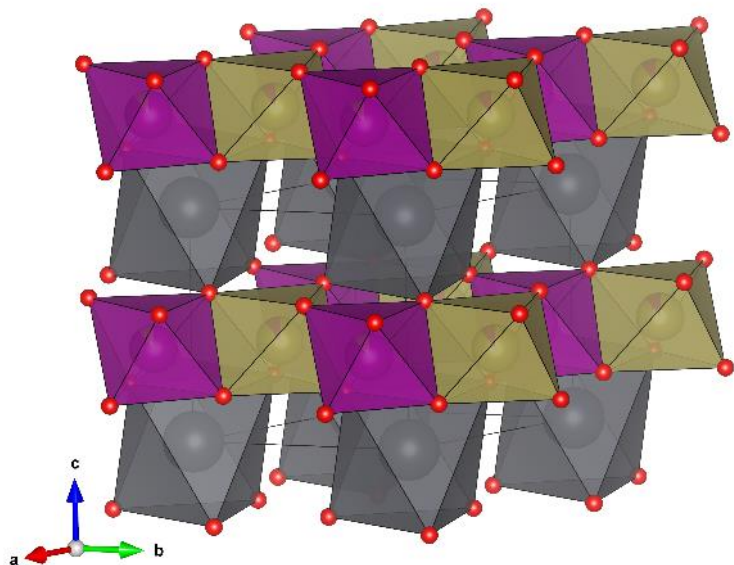


$PbMnTeO_6$ (новые результаты)



Нейтроннограмма (HRPT, $\lambda = 1.886 \text{ \AA}$) $PbMnTeO_6$ при $T = 1.6 \text{ K}$. Разница между наблюдаемой (красные точки) и расчетной (черная линия) дифрактограммами показана сплошной синей линией внизу. Зелёными штрихами отмечены положения разрешенных пиков Брэгга: ядерных (вверху) и двух последовательностей магнитных (средний и нижний ряды).

$PbMnTeO_6$ (новые результаты)



Уточненная кристаллическая структура $PbMnTeO_6$ при $T = 1.6\text{ K}$ с октаэдрическим окружением атомов кислорода (красные шарики). Фиолетовые, коричневые и серые шары показывают положения Mn, Te и Pb соответственно. Магнитные ионы Mn^{4+} образуют треугольную решетку в слоях ab . Смешивание Mn / Te на уровне $\sim 10\%$ обозначается как частичное цветное заполнение соответствующих шаров.

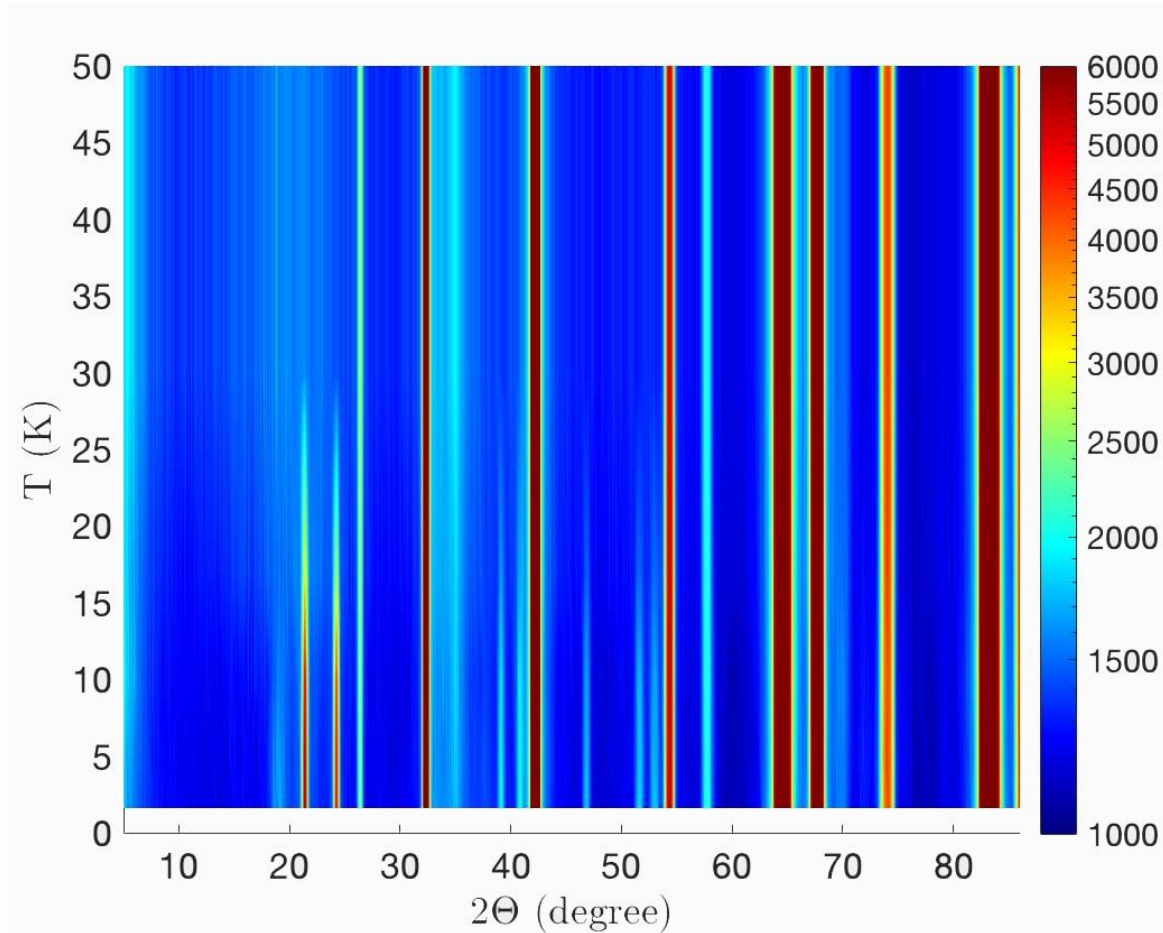
$$b_{Mn} = -0.37 \cdot 10^{-12} \text{ см}$$

$$b_{Te} = 0.58 \cdot 10^{-12} \text{ см}$$

$$r_{Mn}^{4+(VI)} = 0.67 \text{ \AA}$$

$$r_{Te}^{6+(VI)} = 0.70 \text{ \AA}$$

Магнитная дифракция PbMnTeO_6



2D цветной график (логарифмическая шкала) на основе нейтронограмм PbMnTeO_6 (DMC, $\lambda = 2.458 \text{ \AA}$) при $T = 1.6; 5; 17; 30$ и 50K . Исходные данные были экстраполированы, чтобы получить непрерывную диаграмму в указанном диапазоне температур.

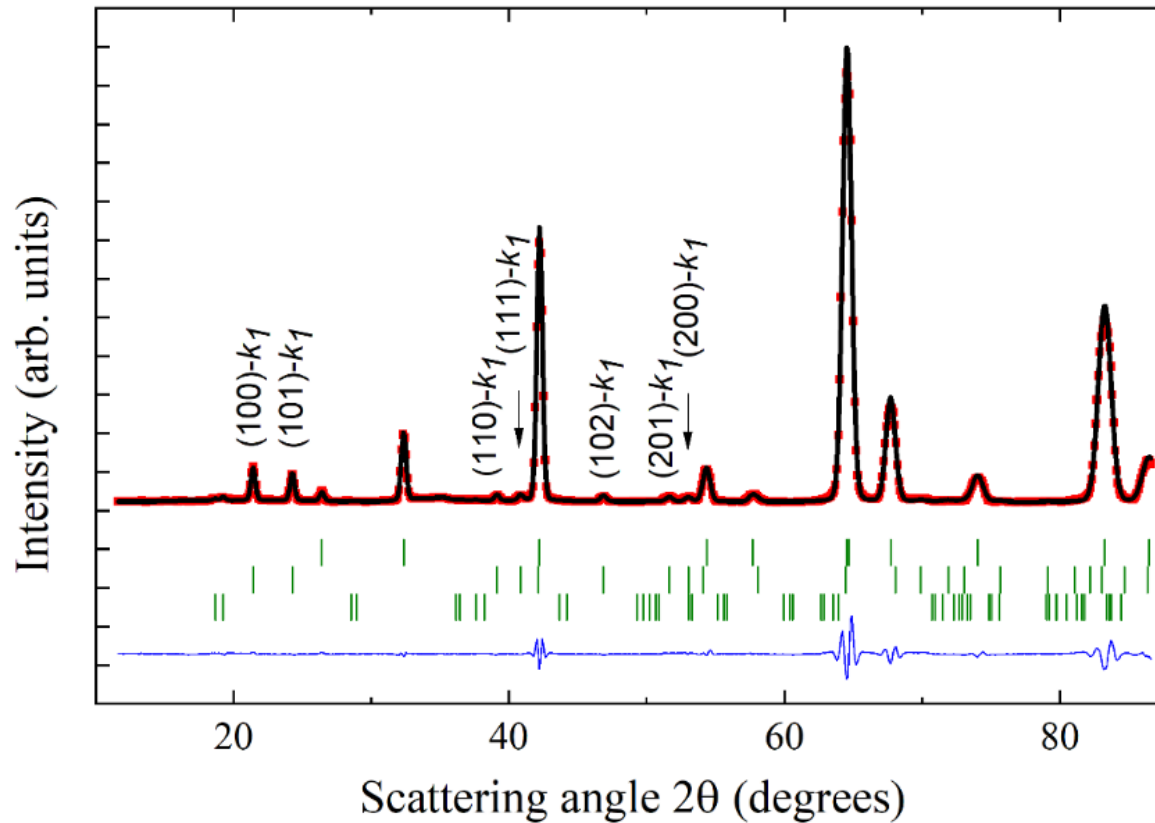
$$k_1 = (1/3 \ 1/3 \ 0.4077)$$

Магнитная дифракция $PbMnTeO_6$

Базисные функции неприводимых представлений для пространственной группы $P312$ и вектора распространения $k_1 = (1/3 \ 1/3 \ 0.4077)$. Указывается тип магнитной структуры, соответствующий каждому неприводимому представлению.

	Basis functions			Magnetic structure
		Real part	Imaginary part	
ψ_1	1 0 0	-0.5774	-1.1547 0	Anti-clockwise helicoid
	ψ_2	0 1 0	1.1547 0.5774 0	
ψ_1	1 0 0	0.5773	1.1547 0	Clockwise helicoid
	ψ_2	0 1 0	-1.1547 -0.5773 0	
ψ_1	0 0 1	0 0 1	0 0 0	Magnitude-modulated along c-axis

Магнитная дифракция PbMnTeO_6



Окончательное уточнение магнитной структуры основной фазы с вектором распространения $k_1 = (1/3 \ 1/3 \ 0.4077)$ и неприводимым представлением Γ_2 (средняя последовательность зеленых штрихов) и дополнительной фазы с вектором распространения $k_2 = (1/3 \pm \delta_1 \ 1/3 \pm \delta_1 \ 0.15375 \pm \delta_2)$ (нижняя последовательность зеленых штрихов). Записана индексация наиболее сильных магнитных брэгговских пиков основной магнитной фазы.

Магнитная дифракция PbMnTeO_6



а) Общий вид спиральной магнитной структуры с волновым вектором $k_1 = (1/3, 1/3, 0.4077)$ и неприводимым представлением Γ_2 , б) отдельный ab -слой, образующий 120° -градусное спиновое упорядочение.

Наблюдаемое основное состояние с $k_1 = (1/3, 1/3, 0.4077)$ представляет собой неколлинеарную 120° -градусную спиновую структуру, которая спирально упорядочена вдоль направления укладки слоев с характерным периодом спирали равным $\sim 13,2 \text{ \AA}$.

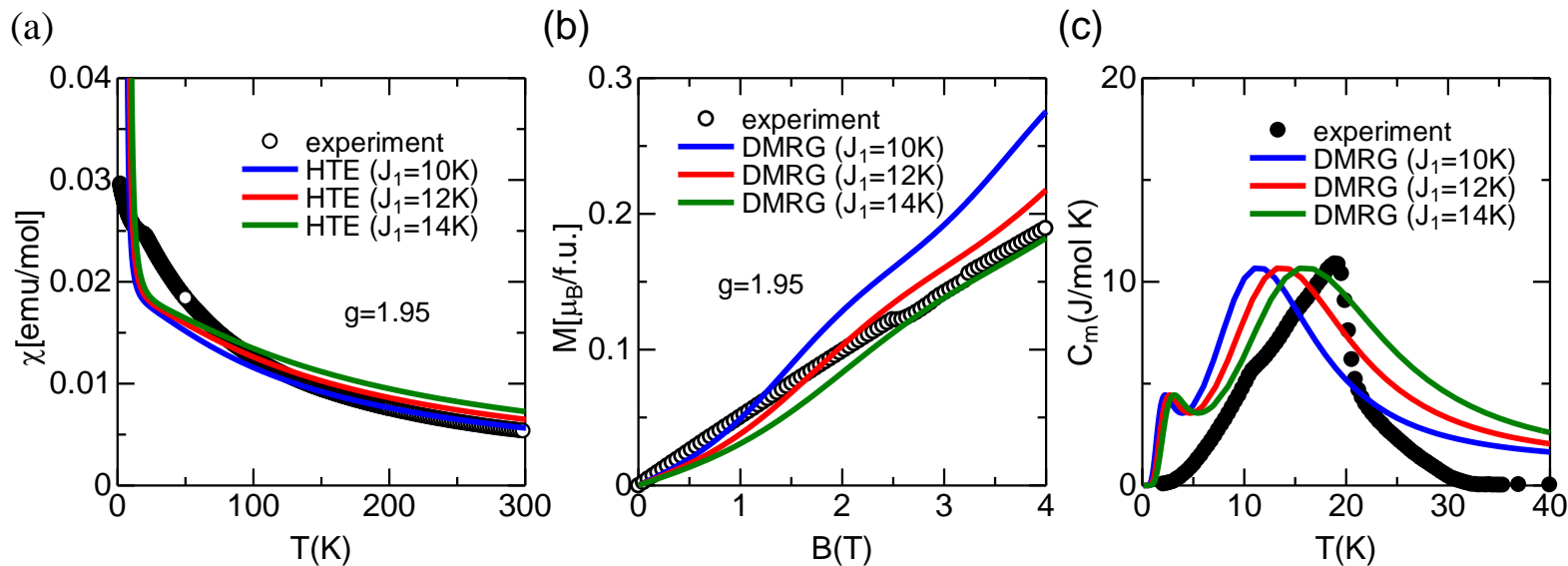
Средний магнитный момент при $T = 1.6 \text{ K}$, рассчитанный путем уточнения нейтронных данных, принимает значение $2.28(4) \mu_B$, что ниже теоретического значения $3 \mu_B$ для высокоспинового ($S = 3/2$) состояния $3d^3 \text{ Mn}^{4+}$.

Мы устанавливаем эффективную спиновую модель для воспроизведения экспериментальной магнитной восприимчивости χ , кривой намагничивания M и магнитной части теплоемкости C_m . Зависимость χ от T рассчитывается с помощью разложения в ряд с высокими T **high- T series expansion (HTE)** [1]. Коэффициенты c_n

$\chi(T) = \sum_{n=1} c_n \left(\frac{|J|}{k_B T} \right)^n$, где J — типичная энергия, а k_B — постоянная Больцмана, получены до 10-го порядка с использованием пакета HTE (HTE10) [2].

Мы также использовали метод ренормализационной группы матрицы плотности **density-matrix renormalization group (DMRG)** [3] для расчета полевой (B)-зависимости M , а также T -зависимости C_m . Термодинамические величины при очень низкой температуре $k_B T / |J| \ll 1$ могут быть рассчитаны по стандартной методике **DMRG** с ориентацией на несколько десятков возбужденных состояний [4].

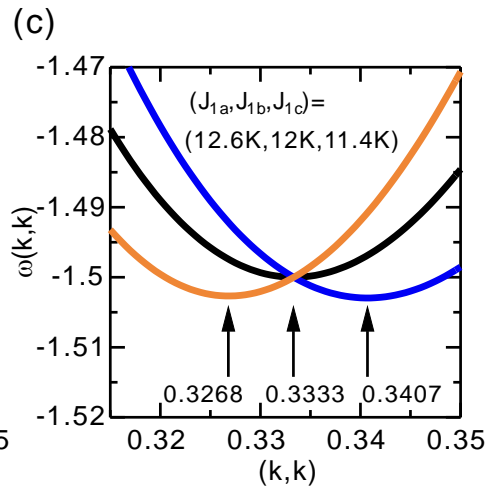
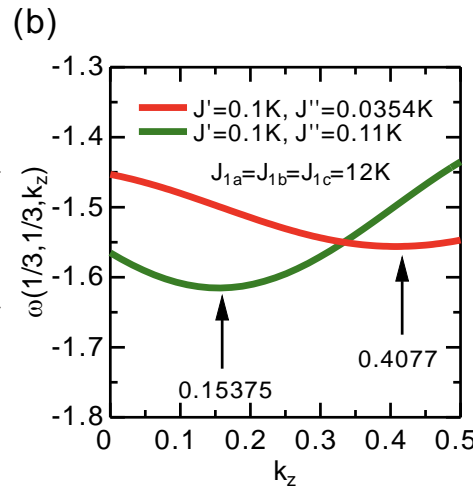
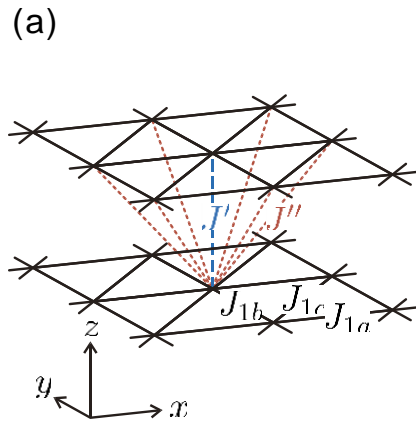
1. J. Oitmaa, C. J. Hamer, & W. H. Zheng, *Series Expansion Methods (Cambridge University Press, Cambridge, UK, 2006)*.
2. A. Lohmann, H.-J. Schmidt, & J. Richter, *Tenth-order high-temperature expansion for the susceptibility and the specific heat of spin- s Heisenberg models with arbitrary exchange patterns: Application to pyrochlore and kagome magnets, Physical Review B, 89(1), 014415 (2014)*.
3. S.R. White, *Density matrix formulation for quantum renormalization groups, Physical Review Letters, 69(19), 2863 (1992)*.
4. A. U. B. Wolter, F. Lipps, M. Schäpers, S.-L. Drechsler, S. Nishimoto, R. Vogel, V. Kataev, B. Büchner, H. Rosner, M. Schmitt, M. Uhlarz, Y. Skourski, J. Wosnitza, S. Süllow, K. C. Rule, *Magnetic properties and exchange integrals of the frustrated chain cuprate linarite $\text{PhCuSO}_4(\text{OH})_2$, Physical Review B, 85(1), 014407 (2012)*.



Подгонки экспериментальных измерений с $S = 3/2$ моделью Гейзенберга на треугольной решетке: (a) магнитная восприимчивость, (b) кривая намагниченности, (c) теплоемкость.

Наилучшие совпадения даются при $J_1 = 12 - 14$. Т.о. мы можем оценить эффективное взаимодействие ближайших соседей как $J_1 = 12 \pm 2$ K. Используя это значение J_1 , температура Вейсса оценивается как $\Theta = -S(S + 1)J_1 = -3/2 (3/2 + 1)J_1 = 45 \pm 7.5$ K. Это согласуется с экспериментальным значением $\Theta = -38$ K, оцененным по подгонке магнитной восприимчивости.

Теоретический анализ



(b) Дисперсия вдоль направления z , где сохраняется неколлинеарная спиновая, 120 градусная в плоскости ab , структура.

(c) Дисперсия в плоскости ab , где межслоевые связи положены равными нулю.

Структура решетки, используемая в линейном SWT анализе.

Для понимания спирального упорядочения вдоль направления наложения слоев и несоизмеримой модуляции волнового вектора в плоскости ab , предполагаются две возможные межслойные связи J' и J'' , а также анизотропное искажение треугольной решетки, характеризующееся J_{1a} , J_{1b} и J_{1c}

Затем мы изучили две несоизмеримые модуляции k_1 и k_2 с помощью линейной SWT. В этом случае преобразование Фурье нашего гамильтониана $H = \sum_{i,j} J_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j$ (1) имеет вид

$$H = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}} \omega(\mathbf{k}) \vec{S}_{\mathbf{k}} \cdot \vec{S}_{-\mathbf{k}}$$

$$\omega(\mathbf{k}) = J_a \cos 2k_x \pi + J_b \cos 2k_y \pi + J_c \cos 2(k_x + k_y) \pi + J' \cos 2k_z \pi + J'' \{ \cos 2(k_x + k_z) \pi + \cos 2(k_y + k_z) \pi + \cos 2(k_x + k_y + k_z) \pi \}.$$

Для заданного набора параметров волновой вектор получается как вектор \mathbf{k} , минимизирующий $\omega(\mathbf{k})$.

ВЫВОДЫ

- Обработка низкотемпературных данных NPD показала, что для описания довольно сложного спинового упорядочения в PbMnTeO_6 необходимо задействовать две несоразмерные модуляции, определяемые волновыми векторами k_1 и k_2 .

Наблюдаемое основное состояние $k_1 = (1/3 \ 1/3 \ 0.4077)$ представляет собой неколлинеарную 120-градусную спиновую структуру, которая спирально упорядочена вдоль направления укладки слоев с характерным периодом спирали равным $\sim 13.2 \text{ \AA}$.

- Мы предложили $S = 3/2$ модель Гейзенберга с треугольной решеткой в качестве эффективной спиновой модели для объяснения измеренных магнитных свойств PbMnTeO_6 . Преобладающее взаимодействие ближайших соседей было оценено как $J_1 = 12 \pm 2 \text{ K}$ по подгонке магнитной восприимчивости, кривой намагниченности и магнитной части удельной теплоемкости между экспериментальными и численными результатами. Кроме того, спиральное упорядочение вдоль направления наложения слоев и несоизмеримая модуляция волнового вектора в плоскости ab объясняются введением фрустрированных межслоевых связей и небольшим анизотропным искажением треугольной решетки, соответственно.

Благодарности

Владимир Налбандян
и его группа

синтез образцов

*Южный федеральный университет (Ростов-на-Дону)
Химический факультет*

HRPT, DMC

experimental staff

*Laboratory for Neutron Scattering, Paul
Scherrer Institute, Villigen, Switzerland*



Спасибо за внимание!