

УДК 538.955

© 1992

## КОРРЕЛЯЦИЯ МАГНИТНЫХ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МОНОКРИСТАЛЛОВ $\text{EuMn}_2\text{O}_5$

Е. И. Головенциу, Н. В. Морозов, В. А. Санина,  
Л. М. Сапожникова

Изучены температурные и полевые зависимости магнитной восприимчивости монокристаллов  $\text{EuMn}_2\text{O}_5$ . Сравнительный анализ магнитных и диэлектрических свойств, изученных ранее [1], приводит к выводу о магнитной природе диэлектрических аномалий в кристалле. При  $T=35$  К наблюдается изоструктурный переход, стимулированный установлением дальнего магнитного порядка. При низких температурах в диапазоне 10–25 К наблюдается область магнитных и структурных неоднородностей.

В работе [1] нами были изучены диэлектрические свойства монокристаллов  $\text{EuMn}_2\text{O}_5$ , имеющих орторомбическую структуру  $Pbam$ , аналогичную структуре  $\text{BiMn}_2\text{O}_5$  [2]. В области низких температур были обнаружены аномалии диэлектрических свойств: узкий мощный максимум диэлектрической проницаемости  $\epsilon'$  при  $T=35$  К и широкая аномалия  $\epsilon'$  типа аномалии Шотки для теплоемкости в области температур 10–25 К. В кристалле  $\text{BiMn}_2\text{O}_5$  при  $T=40$  К методом рассеяния нейтронов наблюдался магнитный фазовый переход в антиферромагнитное состояние [3].

В [1] было высказано предположение, что фазовый переход при  $T=35$  К в  $\text{EuMn}_2\text{O}_5$  связан как с магнитным, так и со структурным превращением. Низкотемпературные аномалии диэлектрических свойств анализировались на основе предположения о наличии в решетке двухуровневых систем с характерной энергией  $\approx 10$  К. Причины возникновения двухуровневых систем и природа фазового перехода при  $T=35$  К не обсуждались.

Задачей настоящей работы являлось исследование магнитных свойств монокристаллов  $\text{EuMn}_2\text{O}_5$  и выявление их связи с диэлектрическими свойствами.

Монокристаллы  $\text{EuMn}_2\text{O}_5$  ( $\text{Eu}^{3+}\text{Mn}^{3+}\text{Mn}^{4+}\text{O}_5^{2-}$ ) выращивались методом спонтанной кристаллизации из раствора в расплаве в платиновых тиглях. Технология была существенно изменена по сравнению с [1] — снижена температура кристаллизации и уменьшена скорость охлаждения. Состав расплава: [7.6 вес. %  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  + 6.9 вес. %  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  + 38.7 вес. %  $\text{PbO}$  + 42.5 вес. %  $\text{PbF}_2$  + 4.3 вес. %  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ], область кристаллизации 1100–900 °С, выдержка при максимальной температуре 5 ч, скорость охлаждения 1.3 град/ч.

Получены хорошо ограниченные черные блестящие монокристаллы в виде правильных шестиугольников с размерами до  $5 \times 4 \times 4$  мм. Рентгеноструктурный анализ показал, что кристаллы имеют ромбическую структуру (пр. гр.  $Pbam$ ) с постоянными решетки  $a=7.38$  Å,  $b=8.57$  Å,  $c=5.69$  Å. На рис. 1 представлена кристаллическая структура  $\text{EuMn}_2\text{O}_5$ . На рис. 2 показан вид по оси  $c$  с указанием расстояний между ионами.

Магнитный момент измерялся на вибрационном магнитометре в области температур 4.2—300 К, в магнитных полях до 30 кЭ, направленных вдоль главных осей кристалла. Ориентировка образцов производилась рентгенографическим методом с точностью  $\approx 1^\circ$ .

На рис. 3 представлены зависимости магнитного момента от величины внешнего магнитного поля  $H_0$ , ориентированного вдоль трех главных осей. Полученные зависимости линейны, спонтанный магнитный момент отсутствует при всех ориентациях поля.

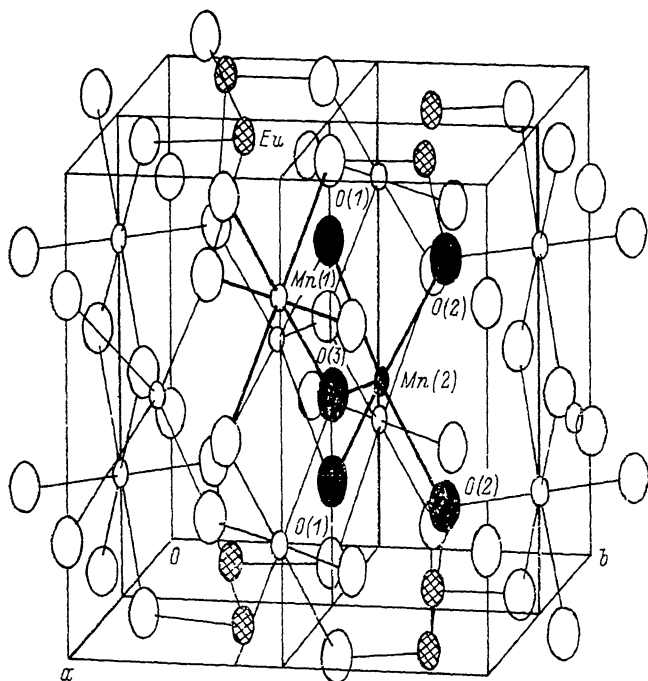


Рис. 1. Кристаллическая структура  $\text{EuMn}_2\text{O}_5$ . Mn (1)— $\text{Mn}^{4+}$ , Mn (2)— $\text{Mn}^{3+}$ .

На рис. 4 приведены зависимости магнитной восприимчивости от температуры  $\chi(T)$  при фиксированном значении величины магнитного поля для различных ориентаций поля.

Обращает на себя внимание большая величина магнитной восприимчивости во всей области температур при всех ориентациях магнитного поля. В области низких температур наблюдаются аномалии восприимчивости, указывающие на магнитные фазовые переходы при температурах, близких к 20 и 40 К. Для температур выше области низкотемпературных аномалий не выполняется закон Кюри—Вейса.

Обратимся к рассмотрению магнитной структуры кристалла.

В кристалле  $\text{EuMn}_2\text{O}_5$  содержатся три магнитные подсистемы. Ионы  $\text{Mn}^{4+}$  расположены в почти неискаженных кислородных октаэдрах. Ионы  $\text{Mn}^{3+}$  находятся в нецентральных локальных позициях — внутри квадратной пирамиды, образованной в результате искажения вокруг ян-теллеровских ионов  $\text{Mn}^{3+}$ . Кислород смещен из одной вершины октаэдра во вторую координационную сферу, а ион  $\text{Mn}^{3+}$  смещен на небольшую величину ( $\approx 0.03 \text{ \AA}$ ) внутрь оставшейся квадратной пирамиды (рис. 1, 2). Третью магнитную подсистему образуют ионы  $\text{Eu}^{3+}$ . Немагнитные в основном состоянии ( ${}^7F_0$ ), они находятся в анизотропных кристаллическом и эффективном обменном  $\text{Eu—Mn}$  полях. За счет механизма

Ван Флека происходит намагничивание этой подсистемы. Измеряемая магнитная восприимчивость кристалла содержит вклад всех трех магнитных подсистем.

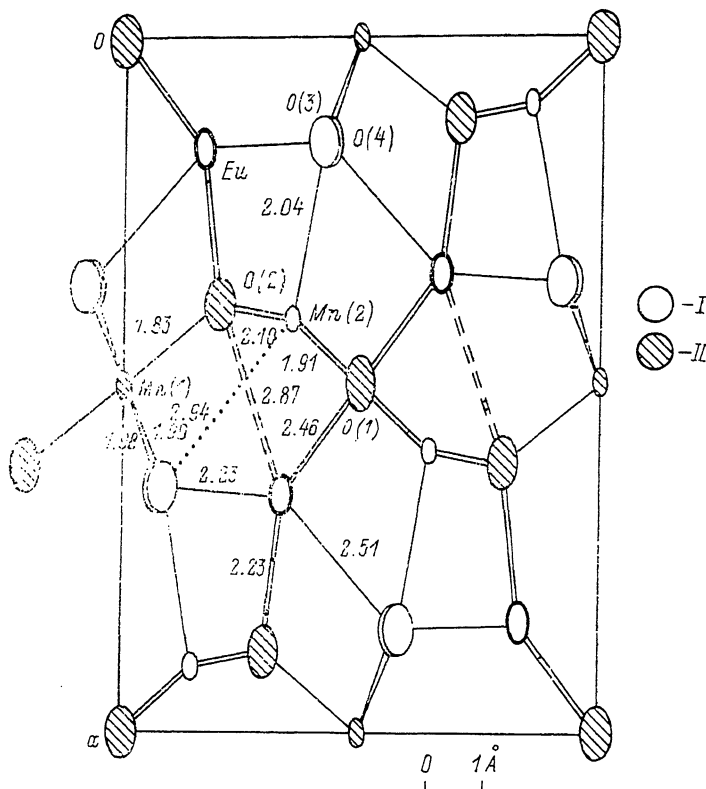


Рис. 2. Вид кристаллической структуры вдоль оси  $c$ .

$I$  — ионы, расположенные в плоскостях  $z=0$ ,  $z=1/2c$ ;  $II$  — в плоскостях  $z=1/4c$  и  $z=3/4c$ . Сплошные линии отображают связи с ближайшими соседями, штриховые — со вторыми соседями. Точками показана далекая (шестая) связь для иона  $Mn^{2+}$ . Цифры указывают расстояния между ионами в  $\text{Å}$ .

стем. Сопоставляя полученные экспериментальные значения восприимчивости для  $EuMn_2O_5$  с величинами восприимчивости для ряда ванфлековских парамагнетиков, содержащих ионы  $Eu^{3+}$  [4-6], а также с аналогичной зависимостью для  $BiMn_2O_5$  (полученную нами; см. вставку рис. 4), в котором имеется только подсистема ионов марганца, убеждаемся, что существенный вклад в магнитную восприим-

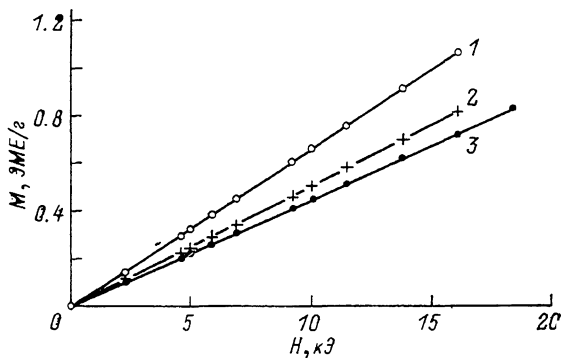


Рис. 3. Зависимость магнитного момента  $EuMn_2O_5$  от величины магнитного поля при  $T = 4.2 \text{ K}$ .  $H \parallel c$  (1),  $H \parallel b$  (2),  $H \parallel a$  (3).

чивость кристалла вносит подсистема ионов  $Eu^{3+}$ . При этом температурная зависимость восприимчивости этой подсистемы должна описываться в рамках модели Ван Флека с учетом анизотропии кристаллического поля и обмена.

Невыполнение закона Кюри—Вейса для всего кристалла в целом при  $T > 40$  К при этом неудивительно.

Линейность зависимостей  $M(H)$  при всех ориентациях поля (для ряда температур из области 4—300 К) и отсутствие спонтанных моментов говорят о парамагнетизме подсистемы Eu и антиферромагнетизме ионов марганца.

Обратимся к анализу магнитного упорядочения в марганцевой подсистеме. При  $T < T_N = 40$  К возникает дальний порядок во всей подсистеме (как в  $Mn^{3+}$ ,

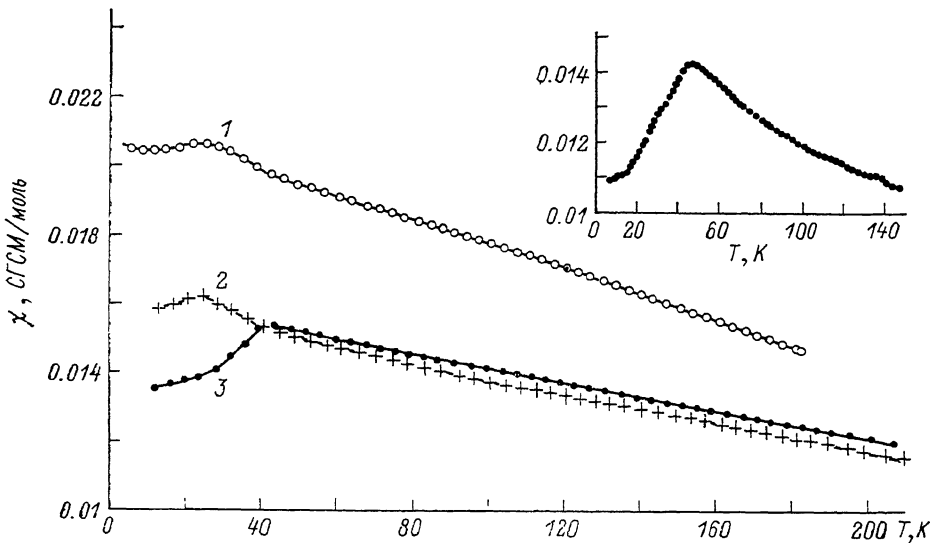


Рис. 4. Зависимость магнитной восприимчивости  $EuMn_2O_5$  от температуры при  $H=10$  кЭ.  $H \parallel c$  (1),  $H \parallel b$  (2),  $H \parallel a$  (3).

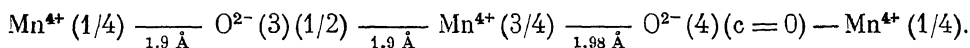
На вставке — зависимость магнитной восприимчивости  $BiMn_2O_5$  от температуры при  $H=10$  кЭ.  $H \parallel a$ .

так и в  $Mn^{4+}$ ). При температуре  $\approx 22$  К происходит спиновая переориентация при включении более слабых обменных взаимодействий по мере уменьшения температуры. Поясним высказанные утверждения, рассмотрев возможные обменные связи как внутри подсистем  $Mn^{3+}$  и  $Mn^{4+}$ , так и между ними.

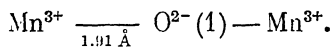
Координаты ионов в кристаллической решетке  $EuMn_2O_5$

	$Eu^{3+}$	$Mn^{3+}$	$Mn^{4+}$	O (1)	O (2)	O (3)	O (4)
$x$	0.160	0.407	1	0	0.386	0.147	0.147
$y$	0.164	0.354	0	0	0.176	0.418	0.425
$z$	0	1/2	0.262	0.281	0.250	1/2	0

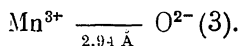
В кристалле ионы расположены в плоскостях  $z=0, 1/4, 1/2, 3/4 c$ . Координаты ионов указаны в таблице. В подсистеме ионов  $Mn^{4+}$  возникают сильно связанные квазиодномерные цепочки, вытянутые вдоль оси  $c$ , с расстояниями между ионами, характерными для перовскитов



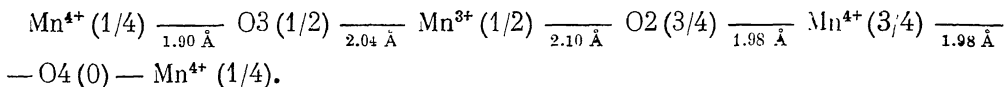
Расстояние между цепочками ионов  $Mn^{4+}$  значительно больше —  $1/2a$  и  $1/2b$  (см. таблицу). Внутри подсистемы ионов  $Mn^{3+}$  существуют сильно связанные близко расположенные пары



Связь между этими парами в плоскости  $z=1/2$  может осуществляться лишь через длинную связь



Во всем кристалле обменные связи могут быть замкнуты наиболее коротким путем при учете взаимодействия  $\text{Mn}^{3+} - \text{Mn}^{4+}$



Таким образом, магнитный фазовый переход при  $T_N=40$  К определяется установлением дальнего магнитного порядка за счет кратчайших обменных связей. При понижении температуры включают более слабые взаимодействия, что может приводить к переориентации спинов. Отметим, что в кристалле существует много почти эквивалентных путей, по которым могут замыкаться слабые обменные связи (см. рис. 2 и таблицу).

Проведем сопоставление магнитных свойств, изученных в настоящей работе, с диэлектрическими, полученными в работе [1]. На рис. 5 приведена зависимость  $\epsilon'(T)$  для одного из направлений в кристалле (характер этой зависимости одинаков для всех направлений) [1].

При температуре 35 К наблюдается максимум  $\epsilon'$ . Температура диэлектрической аномалии близка, но несколько ниже температуры магнитного перехода ( $T=40$  К). На родственном кристалле  $\text{BiMn}_2\text{O}_5$  сравнение нейтронографических данных при  $T=4.2$  и 293 К показало, что при низкой температуре при сохранении структуры кристалла появляются дополнительные магнитные рефлексы [3]. Полагая, что и в  $\text{EuMn}_2\text{O}_5$  нет собственно структурного перехода при  $T=35$  К, происхождение наблюдаемых аномалий диэлектрических свойств следует отнести за счет магнитного фазового перехода. При возникновении дальнего магнитного порядка за счет обменной стрижки происходит скоррелированное дополнительное искажение положения ян-теллеровских понов  $\text{Mn}^{3+}$  в решетке (изоструктурный переход), что и приводит к диэлектрическим аномалиям при  $T=35$  К. Небольшой сдвиг максимума  $\epsilon'$  по отношению к максимуму  $\chi$  при  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{a}$  можно понять на основе модели Фишера [7], который показал, что для изинговского антиферромагнетика магнитная восприимчивость вблизи фазового перехода описывается формулой

$$\chi(T) \approx \chi(T_N) + B \left[ \frac{T - T_N}{T_N} \right] \ln \left[ \frac{T - T_N}{T_N} \right].$$

Появление логарифмического члена в выражении для восприимчивости приводит к тому, что температура фазового перехода соответствует точке максимума производной  $\partial\chi/\partial T$ , которая обычно лежит на несколько градусов ниже точки максимума  $\chi(T)$ . Аномалия же  $\epsilon'$  соответствует температуре фазового перехода. В работе [1] отмечалось, что высокотемпературный склон зависимости  $\epsilon'(T)$  хорошо описывается законом Кюри—Вейса с  $T_0=31.4$  К и  $C=130$  К. Такое значение константы Кюри—Вейса характерно для переходов порядок—беспорядок [8]. Приняв магнитную природу диэлектрических аномалий и характер структурного перехода, естественно предположить наличие в решетке «двухъямного» потенциала. При установлении магнитного порядка происходит преимущественное заселение одной из ям, при  $T > T_N$  заселенность ям выравнивается.

В работе [1] на температурных зависимостях  $\epsilon'$  в области низких температур (10—25 К) наблюдалась широкая аномалия типа Шотки. В этом же интервале температур наблюдался пик СВЧ поглощения в диапазоне 7—15 см<sup>-1</sup>. Мы связали эти аномалии  $\epsilon'$  и СВЧ поглощения с двухуровневыми системами, природа которых в работе [1] осталась невыясненной. Теперь мы можем предложить модель, поясняющую происхождение этих систем. Действительно, при  $T < 35$  К подключение различных слабых обменных взаимодействий может при-

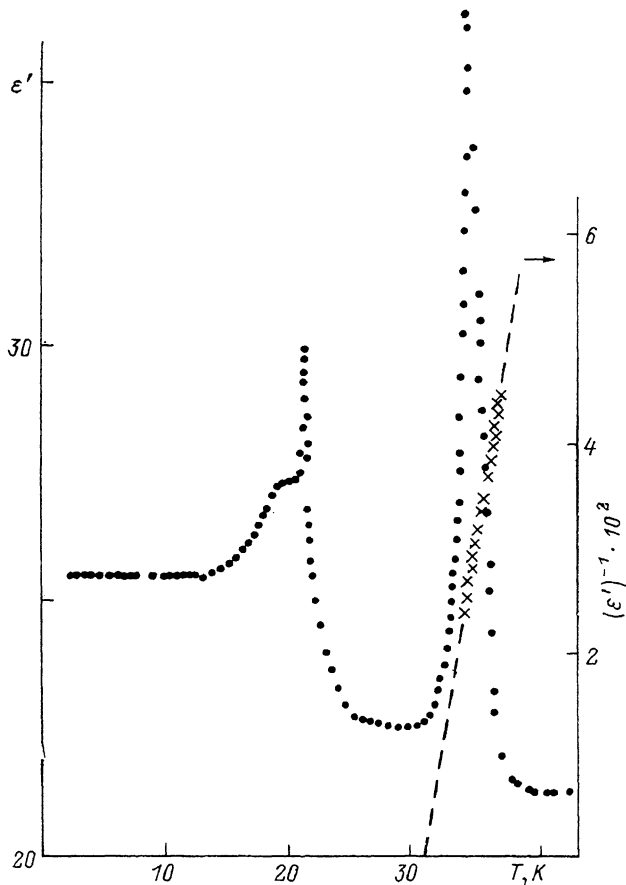


Рис. 5. Зависимость диэлектрической проницаемости  $\epsilon'$  и  $(\epsilon')^{-1}$  от температуры. Частота  $\nu = 500$  Гц,  $E_{\perp} \parallel [110]$ .

водить к появлению магнитных неоднородностей. Их характер может быть различным. Это могут быть границы между фазами с различной ориентацией магнитных моментов либо локальные, типа стекольных, магнитные неоднородности в разупорядоченном состоянии. Наличие максимума на фоне широкой аномалии  $\epsilon'$ , а также аномалии при  $T = 20$  К на кривых магнитной восприимчивости говорят в пользу магнитных неоднородностей первого типа. Последние за счет обменной стрижки «размягчают» решетку, вызывая появление двухуровневых систем. Такой неоднородный МЕ эффект должен быть значительным из-за ян-геллеровской природы ионов  $Mn^{3+}$ , участвующих в обмене. Неоднородный МЕ эффект теоретически рассмотрен в [9] и может иметь место в кристаллах любой симметрии. Таким образом, и аномалии на зависимости  $\epsilon'(T)$ , и СВЧ поглощение в области низких температур получают естественное объяснение.

Итак, в монокристалле  $\text{EuMn}_2\text{O}_5$ , содержащем несколько типов магнитных ионов, в том числе ян-теллеровский ион  $\text{Mn}^{3+}$ , возникающая неоднородность обменных взаимодействий приводит к смягчению кристаллической решетки. Отметим, что имеется определенная аналогия между исследованными кристаллами  $\text{EuMn}_2\text{O}_5$  и кристаллами ВТСП: в  $\text{EuMn}_2\text{O}_5$  также содержатся квазидвумерные плоскости с ян-теллеровскими ионами и сильная магнитная неоднородность.

#### Список литературы

- [1] Санина В. А., Сапожникова Л. М., Головенчик Е. И., Морозов Н. В. // ФТТ. 1988. Т. 30. № 10. С. 3015—3023.
- [2] Niizeki N., Wachi M. // Z. Kristal. 1968. Bd 127. S. 173—187.
- [3] Bertaut E. F., Buisson G., Quezel-Ambrunaz S., Quezel G. // Sol. St. Comm. 1967. V. 5. N 1. P. 25—30.
- [4] Holmes L., Sherwood R., van Uitert L. G., Hüfner S. // Phys. Rev. 1969. V. 178. N 2. P. 567—579.
- [5] Puch R. S., Norton N., White T. R., Glaunsinger W. S. // J. Sol. St. Chem. 1983. V. 50. P. 281—293.
- [6] Бабинский А. В., Головенчик Е. И., Морозов Н. В., Санина В. А., Сапожникова Л. М. // ФТТ. Наст. вып. С. 000.
- [7] Fisher M. E. // Physica. 1960. V. 26. N 7. P. 618—622.
- [8] Струков Б. А., Леванюк А. П. Физические основы сегнетоэлектрических явлений в кристаллах. М.: Наука, 1983. 239 с.
- [9] Барьяхтар В. Г., Львов В. А., Яблонский Д. А. // Письма в ЖЭТФ. 1983. Т. 37. № 12. С. 556—567.

Физико-технический институт  
им. А. Ф. Иоффе РАН  
Санкт-Петербург

Поступило в Редакцию  
28 июня 1991 г.