

Парамагнитные и спин-стекольные свойства пирохлорподобных оксидов $\text{Ln}_2\text{Mn}_{2/3}\text{Mo}_{4/3}\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Tb}$ и Y)

© А.В. Королев, Г.В. Базуев*

Институт физики металлов Уральского отделения Российской академии наук,
620219 Екатеринбург, Россия

* Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук,
620219 Екатеринбург, Россия

(Поступила в Редакцию 4 июня 2003 г.)

В интервале температур 2–300 К изучены магнитные свойства сложных оксидов $\text{Ln}_2\text{Mn}_{2/3}\text{Mo}_{4/3}\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Tb}$ и Y) с пирохлорподобной структурой. Для всех соединений в области парамагнитного состояния температурная зависимость магнитной восприимчивости описывается обобщенным законом Кюри–Вейса с температурно-независимой составляющей $\sim 10^{-6} \text{ см}^3/\text{г}$ и постоянной Вейса $\Theta < 0$ и $|\Theta| < 16 \text{ К}$. В области низких температур ($T < 10\text{--}12 \text{ К}$) соединения обладают спин-стекольными свойствами, при которых наблюдаются характерные явления магнитного и температурного гистерезиса, а также типичные зависимости мнимой и действительной составляющих динамической магнитной восприимчивости от температуры и частоты переменного магнитного поля в широком интервале времен релаксации намагниченности. Полученные данные позволяют предполагать, что d -электроны ответственны за формирование фрустрированных обменных взаимодействий в соединениях, в то время как $4f$ -электроны в случае соединений с Sm и Tb обеспечивают сильные эффекты магнитной анизотропии.

Работа выполнена при поддержке гранта Российского фонда фундаментальных исследований № 02-03-32972.

1. Введение

Семейство химических соединений, изоструктурных минералу пирохлора $\text{NaCaTa}_2\text{O}_6(\text{OH}, \text{F})$ [1], весьма значительно. К нему принадлежит большая группа сложных оксидов общего состава $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$, где А — двухвалентные щелочно-земельные элементы или трехвалентные редкоземельные элементы [2]. В позициях В располагаются пяти- и четырехвалентные элементы соответственно. Этим случаям отвечают следующие химические формулы $\text{A}_2^{2+}\text{B}_2^{5+}\text{O}_7$ и $\text{A}_2^{3+}\text{B}_2^{4+}\text{O}_7$. Рассматриваемые соединения имеют гранцентрированную кубическую решетку с пространственной группой $Fd\bar{3}m$ и восемь формульных единиц в элементарной ячейке. Атомы А расположены в $16d$ -позициях и координированы восьмью ионами кислорода. В-атомы располагаются в октаэдрах ($16c$ -позиции). В отличие от перовскитов ABO_3 , в которых связанные вершинами октаэдры BO_6 образуют линейные цепи в трех направлениях, в пирохлорах октаэдры соединены в зигзагообразные цепи в направлении (110) с углом связи $\text{B-O-B} \sim 135^\circ$. Чтобы подчеркнуть наличие в решетке двух независимых катионных подсистем, формулу пирохлора можно записать в виде $\text{A}_2\text{O}'(\text{B}_2\text{O}_6)$.

А- и В-катионы в структуре $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ образуют подрешетку связанных углами тетраэдров, что может приводить к интенсивной фрустрации магнитного взаимодействия и необычным низкотемпературным свойствам [3]. Такое катионное окружение делает невозможным антиферромагнитное взаимодействие между катионами одноосных направлений [4]. По-видимому, по этой причине многие пирохлоры характеризуются отсутствием дальнего магнитного порядка. Как правило, сложные

оксиды со структурой пирохлора демонстрируют спин-стекольное поведение. Однако, согласно [5], такие соединения могут быть и в ферромагнитном состоянии. Так, ферромагнитными являются полупроводниковые оксиды на основе ванадия (IV) $\text{Ln}_2\text{V}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{Lu}, \text{Yb}, \text{Tm}$) [6,7].

Отметим, что соединения типа пирохлоров обладают сверхпроводимостью ($\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$ [8]) и, кроме того, рассматриваются в качестве возможных веществ со „spin-ice“ поведением ($\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ [9]).

Мп-содержащие пирохлоры $\text{Ln}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ обнаруживают сложную зависимость магнитных характеристик от природы элемента в А-позиции. Так, если оксиды с $\text{Ln} = \text{Sc}, \text{Y}, \text{Lu}$ характеризуются спин-стекольным поведением и проявляют полупроводниковые свойства [10], то соединения $\text{Tl}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ и $\text{In}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ являются ферромагнетиками при $T < 120 \text{ К}$ и металлическими проводниками [11]. Мо-содержащие пирохлоры $\text{Ln}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ демонстрируют ферромагнитные свойства в случае $\text{Ln} = \text{Nd-Gd}$ и спин-стекольное поведение для большинства тяжелых редкоземельных металлов $\text{Ln} = \text{Tb-Er}$ и Y [12,13]. Соединения $\text{Ln}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ первой группы имеют металлический характер проводимости, в то время как вторая группа — ярко выраженные полупроводники. По-видимому, именно характер проводимости играет определяющую роль при установлении магнитного порядка в этих соединениях.

В работах [14–16] (см. также ссылки в них) синтезированы оксиды более сложных составов: $\text{Ln}_2\text{A}_{2/3}\text{B}_{4/3}\text{O}_7$, где Ln — трехвалентные редкоземельные $4f$ -ионы, А — двухвалентные ионы $\text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$, а В — пятивалентные ионы $\text{Nb}, \text{Ta}, \text{Mo}, \text{Re}$; $\text{Ln}_2\text{A}_{4/3}\text{B}_{2/3}\text{O}_7$, где А — трехвалентные ионы Fe и Mn , а В — катион W^{6+} ;

$\text{Ln}_2\text{Mn}^{3+}\text{VO}_7$, где В — Nb^{5+} и Ta^{5+} . Структура этих оксидов была определена как пироклорподобная с ромбоэдрическим искажением. Исследования [17,18] методами высокоразрешающей электронной спектроскопии, электронографии и структурного рентгеновского анализа показали, что эти соединения могут существовать в двух модификациях: тригональной (пространственная группа $P3_121$, $z = 6$, структурный тип циркелита) и моноклинной (пространственная группа $C2/c$, $z = 8$, структурный тип цирокнолита $\text{CaZrTi}_2\text{O}_7$).

Магнитные свойства пироклорподобных оксидов $\text{Ln}_2\text{A}_{2/3}\text{B}_{4/3}\text{O}_7$ при низких температурах практически не исследованы. В работе [16] установлено, что соединение $\text{Y}_2\text{Mn}_{2/3}\text{Re}_{4/3}\text{O}_7$ обладает спонтанным магнитным моментом ниже 190 К. Предположительно магнитная структура соединения $\text{Y}_2\text{Mn}_{2/3}\text{Re}_{4/3}\text{O}_7$ является неколлинеарной [16]. В этом соединении с понижением температуры наблюдается переход металл-полупроводник при $T \approx 120$ К [19]. При высоких температурах (300–400 К) магнитная восприимчивость χ следует закону Кюри–Вейса

$$\chi = C/(T - \Theta), \quad (1)$$

где C и Θ — константы Кюри и Вейса соответственно, с отрицательным значением величины Θ и эффективным магнитным моментом $\mu_{\text{эфф}}$, свидетельствующим о присутствии катионной комбинации $\text{Mn}^{2+}(d^5)\text{--Re}^{5+}(d^2)$. Отметим, что для другого соединения $\text{Er}_2\text{Mn}_{2/3}\text{Mo}_{4/3}\text{O}_7$, полученные в [18] данные по величине $\mu_{\text{эфф}}$ позволяют предполагать катионную комбинацию $\text{Mn}^{2+}\text{--Mo}^{5+}$, т.е. в обоих соединениях марганец находится в двухвалентном состоянии. Оксиды $\text{Ln}_2\text{Mn}_{2/3}\text{Mo}_{4/3}\text{O}_7$, так же как $\text{Ln}_2\text{Mn}_{2/3}\text{Re}_{4/3}\text{O}_7$, обладают при низких температурах полупроводниковой проводимостью [14].

Из вышесказанного ясно, что рассматриваемые соединения имеют широкий спектр магнитных состояний, зависящих как от степени локализации электронов, так и от особенностей их кристаллической структуры. Однако до сих пор нет полной ясности в вопросе об определяющей роли указанных факторов в формировании этих магнитных состояний в пироклорподобных соединениях. Решение этого вопроса, в частности, требует получения более полной информации о магнитных свойствах соединений типа $\text{Ln}_2\text{A}_{2/3}\text{B}_{4/3}\text{O}_7$. Как уже отмечалось, магнитные свойства таких соединений пока изучены слабо. Цель настоящей работы — установить возможные магнитные состояния в ряде сложных оксидов $\text{Ln}_2\text{Mn}_{2/3}\text{Mo}_{4/3}\text{O}_7$, где $\text{Ln} = \text{Y}, \text{Tb}, \text{Gd}$ и Sm . По аналогии с ранее изученным соединением $\text{Y}_2\text{Mn}_{2/3}\text{Re}_{4/3}\text{O}_7$ [16] можно предполагать существование катионной комбинации $\text{Mn}^{2+}\text{--Mo}^{5+}$ в этих оксидах и соответственно существование дальнего магнитного порядка. Согласно [20], такая катионная комбинация в перовските $\text{LaMn}_{2/3}\text{Mo}_{1/3}\text{O}_3$ приводит к ферромагнетизму с температурой Кюри $T_C = 89$ К.

2. Экспериментальная часть

Исследуемые соединения получены методом твердофазных реакций из оксидов Ln_2O_3 ($\text{Ln} = \text{Y}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Tb}$) (99.95%) основного вещества; MnO , приготовленного из MnO_2 (99.9%) восстановлением в водороде при 800°C, и металлического молибдена (99.9%). Синтез проводился в вакууме 10^{-3} Па при температуре 1423 К. Контроль протекания химических реакций осуществляли рентгенографическим методом, используя $\text{Cu } K_\alpha$ -излучение. Параметры решеток определялись из измерений на дифрактометре STADI-P (STOE) межплоскостных расстояний решетки. Обработка данных проводилась по методу наименьших квадратов. В качестве внешнего стандарта использовался поликристаллический кремний ($a = 5.43075(5)$ Å), а в качестве внутреннего — Al_2O_3 (эталонный образец Национального института стандартов и технологий США — NIST SRM 676, $a_h = 4.75919(44)$ Å, $c_h = 12.99183(174)$ Å).

Магнитные измерения проводились в Центре магнитометрии ИФМ УрО РАН на СКВИД-магнитометре MPMS-XL-5 фирмы QUANTUM DESIGN. Температурный интервал измерений 2–300 К. Регулируемая напряженность магнитного поля H устанавливалась в пределах вплоть до 50 кОе. Из измерений статического магнитного момента образца определялись намагниченность M и статическая магнитная восприимчивость $\chi = M/H$, а с помощью метода измерения динамической магнитной восприимчивости получались действительная χ' и мнимая χ'' составляющие динамической восприимчивости при амплитудном значении переменного магнитного поля до 4 Ое и частоте f от 1 до 642 Нз.

3. Результаты и их обсуждение

По данным рентгенографических исследований все полученные сложные оксиды являются изоструктурными и не содержат каких-либо дополнительных фаз. В качестве примера на рис. 1 показана рентгенограмма соединения $\text{Sm}_2\text{Mn}_{2/3}\text{Mo}_{4/3}\text{O}_7$, которая является типичной для изучаемой серии соединений. В табл. 1 приведены параметры элементарных ячеек для всех соединений. Параметры даны на основе ромбоэдрического описания решетки с $a_{\text{hex}} \sim a_c \cdot 2^{1/2}$, $c_{\text{hex}} \sim c_c \cdot 3^{1/2}$, где a_c и c_c — параметры решетки в кубическом описании пироклора. Позиции атомов в решетке не уточнялись. Однако их, вероятно, можно указать, основываясь на данных работы [17]. В этой работе изучено соединение $\text{Er}_2\text{Mn}_{2/3}\text{Mo}_{4/3}\text{O}_7$, которое можно рассматривать как аналогичное исследуемым оксидам. Это соединение было отнесено к моноклинной сингонии с пространственной группой $C2/1$ и параметрами $a = 12.781$ Å, $b = 7.378$ Å, $c = 11.643$ Å, $\beta = 100.53^\circ$. В элементарной ячейке этого оксида два сорта катионов Er^{3+} находятся в $8a$ -позициях, ион Mo^{5+} расположен в позиции $8f$, катионы Mn^{2+} первого типа — в $4e$ -позициях, а кати-

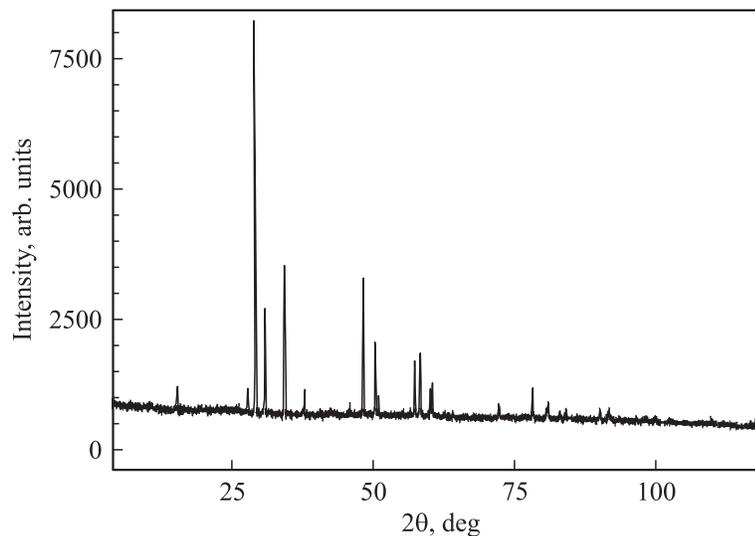


Рис. 1. Рентгенограмма соединения $\text{Sm}_2\text{Mn}_{2/3}\text{Mo}_{4/3}\text{O}_7$.

оны Mn^{2+} второго типа и ион Mo^{5+} в соотношении $0.33\text{Mn} + 0.67\text{Mo}$ занимают вторую позицию $4e$.

Основные данные магнитных измерений, в особенности в области парамагнитного состояния образцов, приведены на рис. 2. Сразу отметим, что при детальном анализе подобного рода данных для реальных образцов необходимо учитывать вклад в восприимчивость χ не только от механизма типа Кюри–Вейса, но и от других механизмов намагничивания. Особенно важен такой учет при малых значениях эффективного магнитного момента μ_{eff} и соответственно малых значениях экспериментально определяемой восприимчивости в области достаточно высоких температур $kT \gg \mu H$ (μ — z -проекция магнитного момента иона). Учитывая нелинейный характер температурной зависимости обратной восприимчивости для исследованных соединений, будем использовать обобщенный закон Кюри–Вейса

$$\chi = \chi_0 + C/(T - \Theta), \quad (2)$$

где χ_0 — восприимчивость, вызванная другими механизмами намагничивания. Примем, что величина χ_0 практически не зависит от температуры, т.е. при обработке экспериментальных данных полагаем $\chi_0(T) = \text{const}$. Выражение (2) принципиально точнее отражает реальное

намагничивание вещества, чем уравнение (1), а основные дополнительные вклады в восприимчивость, такие, например, как диамагнитные, а также типа Ван-Флека или типа Паули, как правило, являются слабо зависящими от температуры. Тот факт, что восприимчивость χ_0 любой природы, как правило, слабо зависит от температуры по сравнению с функцией C/T , служит основанием для использования условия $\chi_0 = \text{const}$ в уравнении (2) при анализе экспериментальных зависимостей $\chi(T)$ для парамагнитных образцов с локализованными магнитными моментами. Следует особо отметить, что наряду с чисто физическими причинами введения дополнительного члена χ_0 в (1) можно указать и совершенно тривиальные, вызванные технологическим загрязнением образца ферромагнитными или другими примесями с высокими значениями восприимчивости или намагниченности.

На первый взгляд нелинейная зависимость $\chi^{-1}(T)$ (рис. 2, *a*) может рассматриваться как признак ферримагнитного основного состояния соединений $\text{Y}_2\text{Mn}_{2/3}\text{Mo}_{4/3}\text{O}_7$ и $\text{Sm}_2\text{Mn}_{2/3}\text{Mo}_{4/3}\text{O}_7$. На основании такого нелинейного вида зависимости $\chi^{-1}(T)$ в области 77–1050 К в работе [14] высказано предположение о ферримагнетизме соединения $\text{Y}_2\text{Mn}_{2/3}\text{Mo}_{4/3}\text{O}_7$. Однако полученные для $\chi^{-1}(T)$ данные (рис. 2, *a, b*) не описываются гиперболой Нееля, и, как показано далее, основное магнитное состояние соединения $\text{Y}_2\text{Mn}_{2/3}\text{Mo}_{4/3}\text{O}_7$ оказывается не ферримагнитным, а спин-стекольным. В случае соединения с Sm можно попытаться привлечь еще одну причину нелинейного характера функции $\chi^{-1}(T)$, а именно возможность смешивания основного мультиплета иона Sm^{3+} (основное состояние ${}^6H_{5/2}$) с вышележащим. Этот вопрос требует отдельного рассмотрения; в настоящей работе ограничимся анализом всех экспериментальных данных, в том числе и для соединения $\text{Sm}_2\text{Mn}_{2/3}\text{Mo}_{4/3}\text{O}_7$, в области парамагнитного состояния в рамках уравнения (2).

Таблица 1. Параметры кристаллической структуры $\text{Ln}_2\text{Mn}_{2/3}\text{Mo}_{4/3}\text{O}_7$

Соединение	Параметры	
	$a, \text{Å}$	$c, \text{Å}$
$\text{Sm}_2\text{Mn}_{2/3}\text{Mo}_{4/3}\text{O}_7$	15.075(2)	17.398(3)
$\text{Gd}_2\text{Mn}_{2/3}\text{Mo}_{4/3}\text{O}_7$	14.95(1)	17.37(1)
$\text{Tb}_2\text{Mn}_{2/3}\text{Mo}_{4/3}\text{O}_7$	14.90(1)	17.33(1)
$\text{Y}_2\text{Mn}_{2/3}\text{Mo}_{4/3}\text{O}_7$	14.80(1)	17.24(1)

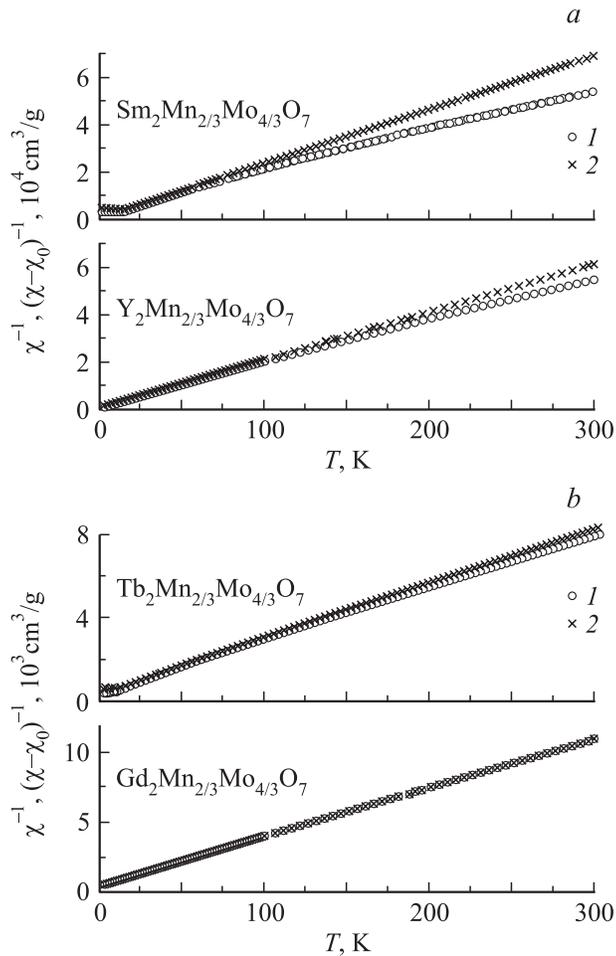


Рис. 2. Построение Кюри–Вейса $\chi^{-1}(T)$ (1) и то же с поправкой на температурно-независимую магнитную восприимчивость χ_0 $(\chi - \chi_0)^{-1}(T)$ (2) для соединений $\text{Ln}_2\text{Mn}_{2/3}\text{Mo}_{4/3}\text{O}_7$. Ln = Y, Sm (a) и Gd, Tb (b).

Как уже отмечалось, восприимчивость $\chi = M/H$, и эксперименты при разных значениях H позволяют аттестовать образцы на предмет их загрязнения ферромагнитными примесями. Такие эксперименты выполнены при $H \geq 500$ Ое (вплоть до значений $H = 50$ кОе), и во всех случаях в области парамагнитного состояния зависимости $\chi(T)$ в пределах погрешности измерений сливаются в одну линию. Этот результат позволяет полагать, что содержание ферромагнитных примесей в образцах ничтожно ($< 10^{-4} - 10^{-5}\%$) и восприимчивость χ_0 , вероятно, имеет прямое отношение к физике магнетизма соединений. Значения χ_0 , Θ , C и эффективного магнитного момента μ_{eff} , приходящегося на формульную единицу, приведены в табл. 2. Они получены как результаты обработки экспериментальных кривых $\chi(T)$ по формуле (2) с использованием стандартных методов определения трех параметров для описания соответствующей функции. Представленные результаты в виде функций $\chi(T)$ не является достаточно наглядным для иллюстрации такой обработ-

ки. В то же время, как уже отмечалось, построение $\chi^{-1}(T)$, $(\chi - \chi_0)^{-1}(T)$ (рис. 2, a, b) наглядно демонстрирует целесообразность использования обобщенного закона Кюри–Вейса для анализа экспериментальных данных и определения физических параметров χ_0 , Θ , C соединений. В случае соединений $\text{Gd}_2\text{Mn}_{2/3}\text{Mo}_{4/3}\text{O}_7$ и $\text{Tb}_2\text{Mn}_{2/3}\text{Mo}_{4/3}\text{O}_7$ восприимчивость χ во всем используемом в экспериментах диапазоне температур оказывается существенно выше значения χ_0 , поэтому зависимость $\chi^{-1}(T)$ слабо отличается от прямой $(\chi - \chi_0)^{-1}(T)$ (рис. 2, b).

Как видно из табл. 2, для всех соединений восприимчивость χ_0 является положительной и имеет значения, которые являются типичными для большинства парамагнитных веществ, не имеющих локализованных магнитных моментов. Вероятно, восприимчивость χ_0 является результатом намагничивания матрицы соединений, т. е. электронной подсистемы, которая не включена в формирование локализованных моментов. В настоящее время трудно сказать что-нибудь более определенное об этой характеристике.

Постоянная Вейса Θ для всех соединений является отрицательной и не превышает по абсолютному значе-

Таблица 2. Температурно-независимая магнитная восприимчивость χ_0 , константы Вейса Θ , Кюри C , эффективный магнитный момент μ_{eff} , намагниченность M_{50} , измеренная при $T = 2$ К, $H = 50$ кОе, расчетные предельные значения намагниченности насыщения M_S , коэрцитивная сила H_C и температура спин-стекольного замерзания T_f для соединений $\text{Ln}_2\text{Mn}_{2/3}\text{Mo}_{4/3}\text{O}_7$

Свойство	Ln				
	Y	Sm	Gd	Tb	
$\chi_0, 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{g}$	2.2	4.4	1.8	5.5	
$\Theta, \text{ K}$	-5.5	-4.0	-14.7	-16	
$C, 10^{-4} \text{ K} \cdot \text{ cm}^3/\text{g}$	Эксперимент	52	46	297	400
	Теория	75	61	325	456
	$\text{Mn}^{2+} - \text{Mo}^{5+}$				
μ_{eff}, μ_B	Теория	57	49	311	442
	Эксперимент	4.3	4.6	11.8	13.8
	Теория	5.2	5.3	12.4	14.7
$M_{50}, M_S, \text{ emu/g}$	$\text{Mn}^{2+} - \text{Mo}^{5+}$				
	Теория	4.5	4.7	12.1	14.5
	Эксперимент (50 кОе, 2 К)	11.1	9.9	80.2	64.6
$H_C, \text{ Oe}$	Теория	57.5	52.1	110.4	128.6
	$\text{Mn}^{2+} - \text{Mo}^{5+}$				
	Теория	65.7	58.5	116.7	134.8
$T_f, \text{ K (500 Oe)}$	H_C^+	1070	2470	145	1380
	H_C^-	1040	1120	145	1210
		10	12.5	~ 5	12.5

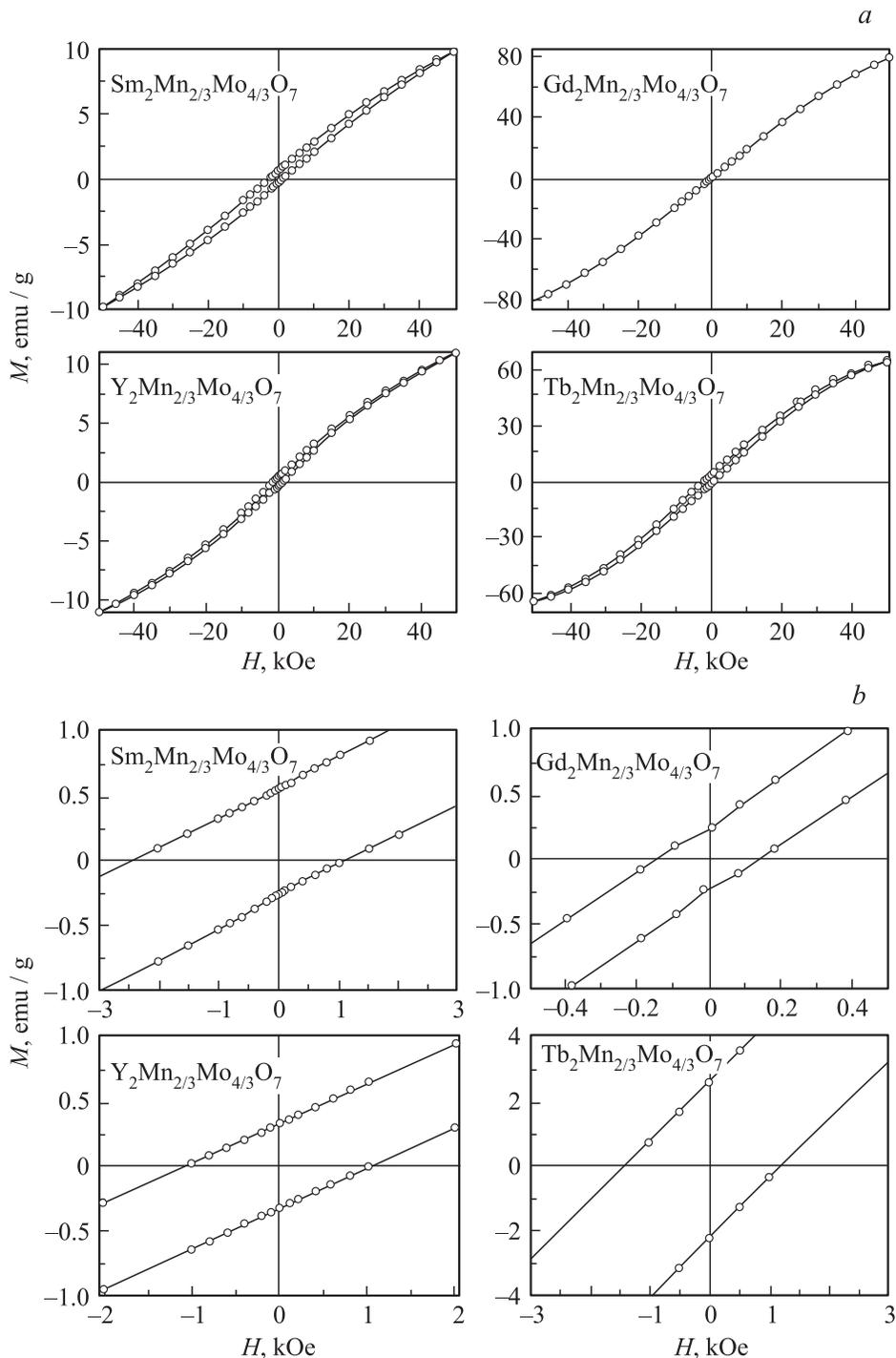


Рис. 3. Изотермы намагниченность–поле при температуре $T = 2$ К для соединений $\text{Ln}_2\text{Mn}_{2/3}\text{Mo}_{4/3}\text{O}_7$, измеренные по замкнутому циклу $+50-0-50-0-+50$ кОе. *a* — в полном масштабе, *b* — фрагменты петли магнитного гистерезиса вблизи начала координата.

нию ~ 16 К (табл. 2). Этот результат указывает на присутствие в изученных соединениях антиферромагнитных взаимодействий. Абсолютные значения Θ для соединений с Gd и Tb в несколько раз выше, чем для соединений с Y и Sm, что можно понять как результат формирования взаимодействий как в $3d$ -, так и в $4f$ -электронных

подсистемах с возможными обменными связями типа $d-d$, $f-f$ и $d-f$. Отметим, что для установления стандартных корреляций величины Θ и параметра Де Жанне данных недостаточно, в то же время малые значения Θ позволяют считать антиферромагнитные взаимодействия слабыми.

В табл. 2 приведены постоянные Кюри C и значения μ_{eff} , полученные по данным эксперимента и вычисленные в модели свободных ионов

$$\mu_{\text{eff}}^2 = 2\mu_R^2 + (2/3)\mu_{\text{Mn}}^2 + (4/3)\mu_{\text{Mo}}^2, \quad (3)$$

где μ_R — эффективный магнитный момент для свободного иона Ln^{3+} , а μ_{Mn} и μ_{Mo} — эффективные спиновые магнитные моменты для ионов марганца и молибдена. Расчет выполнен для двух катионных комбинаций этих ионов: для комбинации $\text{Mn}^{2+}(d^5)\text{—Mo}^{5+}(d^1)$ и $\text{Mn}^{4+}(d^3)\text{—Mo}^{4+}(d^2)$. Видно (табл. 2), что в случае первой комбинации для всех соединений теоретические значения μ_{eff} и C существенно выше экспериментальных. В модели $\text{Mn}^{4+}\text{—Mo}^{4+}$ результаты эксперимента существенно ближе к теоретическим. Однако, как уже отмечалось, из анализа экспериментов по определению постоянной Кюри C для соединений $\text{Ln}_2\text{Mn}_{2/3}\text{Mo}_{4/3}\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{Y}, \text{Er}$ [14,16]) и $\text{LaMn}_{2/3}\text{Mo}_{1/3}\text{O}_3$ [20] в области 77–1000 К была установлена катионная комбинация ионов марганца и молибдена: $\text{Mn}^{2+}(d^5)\text{—Mo}^{5+}(d^1)$. Двухвалентный Mn и пятивалентный Mo зафиксированы также в [21] при флуоресцентном рентгеновском анализе перовскита BaLaMnMoO_6 . В то же время приведенный выше анализ данных для четырех соединений склоняет нас к модели $\text{Mn}^{4+}\text{—Mo}^{4+}$. Для разрешения возникшего противоречия необходимо проведение дополнительных исследований, например высокотемпературных измерений магнитной восприимчивости; также целесообразно изучить рентгеновские и фотоэмиссионные спектры.

Если основное состояние образцов рассматривать как парамагнитное, то при $T = 2\text{ К}$ магнитное поле $H = 50\text{ кОе}$ во всех случаях является достаточно высоким для достижения насыщения кривой $M(H)$ ($\mu H \gg kT$). Несложно рассчитать величину намагниченности насыщения M_S , т.е. предельное значение намагниченности при ориентации всех z -проекции локализованных магнитных моментов вдоль прикладываемого поля H . Данные расчета для рассматриваемых моделей $\text{Mn}^{2+}\text{—Mo}^{5+}$ и $\text{Mn}^{4+}\text{—Mo}^{4+}$ приведены в табл. 2. Видно, что значения M_S , вычисленные в рамках первой модели, незначительно ниже, чем для второй. В то же время теоретические значения намагниченности M_S оказываются существенно выше намагниченности M_{50} , измеренной при $H = 50\text{ кОе}$ и $T = 2\text{ К}$ (рис. 3, а, табл. 2). Лишь в случае соединения с Gd можно говорить о небольшом различии между теорией и экспериментом. Из изложенного выше ясно, что экспериментальная функция $M(H)$ (рис. 3, а) не доходит до насыщения и, вероятно, выход этой функции на уровень M_S следует ожидать при $H \gg 50\text{ кОе}$.

Приведенные на рис. 3 петли магнитного гистерезиса измерены по замкнутому циклу изменения магнитного поля, начиная от $+50\text{ кОе}$. Образцы охлаждались при $H = 0$; в дальнейшем такой режим охлаждения будем обозначать как ZFC. Для всех соединений, за исключением $\text{Gd}_2\text{Mn}_{2/3}\text{Mo}_{4/3}\text{O}_7$, петли гистерезиса оказываются

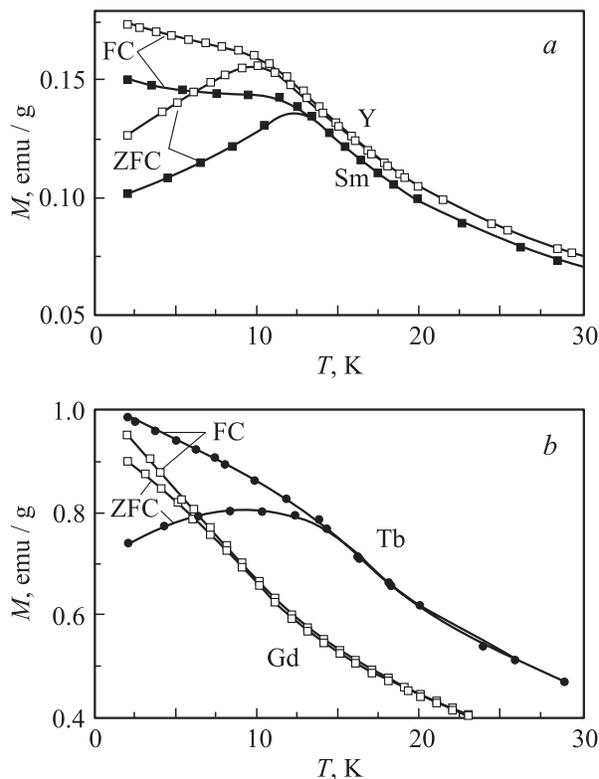


Рис. 4. Температурные зависимости намагниченности для соединений $\text{Ln}_2\text{Mn}_{2/3}\text{Mo}_{4/3}\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{Y}, \text{Sm}$ (а) и Gd, Tb (б)), измеренные дважды в процессе нагрева образца в поле $H = 500\text{ Ое}$ после его охлаждения при нулевом значении H (кривые ZFC) и $H = 500\text{ Ое}$ (кривые FC).

несимметричными относительно начала координат. Они смещены как в сторону отрицательных значений H , так и в сторону положительных величин M . Количественно смещение петли по оси H можно охарактеризовать, например, двумя значениями коэрцитивной силы H_C для нисходящей — H_C^+ ($+50\text{—}50\text{ кОе}$) и восходящей — H_C^- ($-50\text{—}+50\text{ кОе}$) ветвей петли гистерезиса. Чем больше разность $\Delta H_C = H_C^+ - H_C^-$, тем в большей мере смещена петля. Как видно из табл. 2, для соединений с Sm, Tb и Y величина ΔH_C составляет 1350, 170 и 30 Ое соответственно. В такой же последовательности от соединения к соединению меняется среднее значение коэрцитивной силы $(H_C^+ + H_C^-)/2$, т.е. ширина петли при $M = 0$. Наименее выражены гистерезисные свойства для соединения с Gd. В этом соединении коэрцитивная сила хотя и значительно ниже, чем в трех других, но имеет вполне значимую величину (табл. 2).

Рассмотренные данные по изучению изотерм $M(H)$ указывают на то, что при достаточно низкой температуре соединения находятся не в парамагнитном состоянии.

Поскольку при низких температурах наблюдается явление магнитного гистерезиса, то совершенно очевидно, что здесь намагниченность образца должна зависеть от магнитной предыстории, например от режима охлаждения образца при разных значениях H . На рис. 4

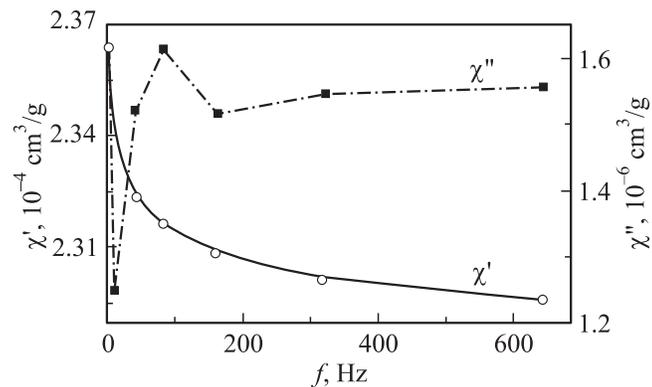


Рис. 5. Действительная χ' и мнимая χ'' составляющие динамической магнитной восприимчивости для образца соединения $\text{Y}_2\text{Mn}_{2/3}\text{Mo}_{4/3}\text{O}_7$ при температуре $T = 2\text{ K}$ в зависимости от частоты синусоидально изменяющегося переменного магнитного поля с амплитудным значением 4 Ое.

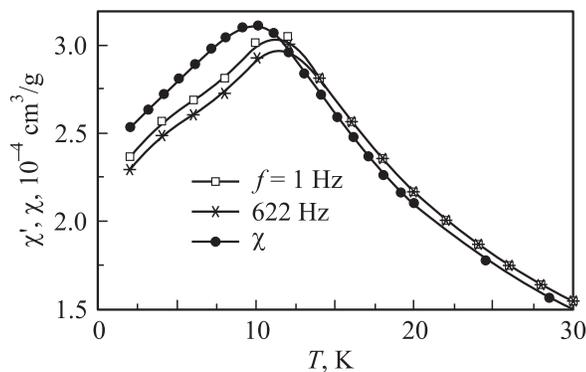


Рис. 6. Температурные зависимости статической магнитной восприимчивости χ , измеренной в режиме ZFC (см. рис. 4, а) при $H = 500\text{ Oe}$, и действительной χ' составляющей динамической магнитной восприимчивости при значениях частоты $f = 1$ и 642 Hz синусоидально изменяющегося переменного магнитного поля с амплитудным значением 4 Ое. Измерения выполнены для образца соединения $\text{Y}_2\text{Mn}_{2/3}\text{Mo}_{4/3}\text{O}_7$.

показаны температурные зависимости намагниченности, измеренные при $H = 500\text{ Oe}$. Для каждого соединения измерения при нагреве образца от температуры $T = 2\text{ K}$ выполнены дважды: после охлаждения образца от комнатной температуры при $H = 0$ (режим ZFC) и после охлаждения образца также от комнатной температуры, но при напряженности $H = 500\text{ Oe}$ (режим FC).

Наблюдаемый характер функций $M(H)$ и $M(T)$ для соединений с Y, Sm и Tb (рис. 3, 4) является типичным для систем, в которых основное магнитное состояние характеризуется как спин-стекольное. Для соединений с Y, Sm, Tb температура замерзания T_f спинового стекла определена как температура слияния двух измеренных зависимостей $M(T)$ вблизи максимума функции $M(T)$, полученной в режиме ZFC. В случае соединения с Gd зависимость $M(T)$ не имеет максимума, здесь значение критической температуры T_f оценено также по точке

слияния двух кривых $M(T)$. В рассматриваемом ряду соединений наиболее высокие значения T_f характерны для соединений с Sm и Tb; незначительно ниже T_f для соединения с Y; и наконец, наименьшее значение T_f получено для соединения с Gd (табл. 2).

Дополнительным подтверждением формирования спин-стекольного состояния в исследуемых веществах являются эксперименты по изучению температурной и частотной зависимостей действительной χ' и мнимой χ'' составляющих динамической магнитной восприимчивости. Эти эксперименты выполнены на образцах $\text{Y}_2\text{Mn}_{2/3}\text{Mo}_{4/3}\text{O}_7$ при амплитудном значении напряженности синусоидально изменяющегося магнитного поля $H_{\sim} = 4\text{ Oe}$. Типичные частотные зависимости $\chi'(f)$ и $\chi''(f)$ для низкотемпературной области $T \leq 10\text{ K}$ показаны на рис. 5. В области температур $10 < T < 12\text{ K}$ вид этих зависимостей несколько трансформируется с сохранением основных особенностей, а при $T > 13\text{--}14\text{ K}$ можно считать, что $\chi'(f) = \text{const}$. Значение восприимчивости χ'' в области высоких температур $T > 14\text{ K}$ в рамках выбранных режимов измерения установить не удастся, т.е. погрешность определения этой характеристики превышает само значение χ'' .

Вероятной причиной частотных зависимостей $\chi'(f)$ и $\chi''(f)$ при низких температурах (рис. 5) является специфический процесс релаксации намагниченности в спин-стекольной системе локализованных моментов. Как правило, такие системы отличаются тем, что время релаксации намагниченности τ для данного образца лежит в широком диапазоне значений и характеризуется определенной функцией распределения $g(\tau)$. Предполагая, что $\tau_{\min} \ll 1/f \ll \tau_{\max}$ (τ_{\min} и τ_{\max} — минимальное и максимальное время релаксации в рассматриваемой системе), можно установить связь между χ'' и χ' в виде [22]

$$\chi'' \approx -(\pi/2)^* \partial \chi' / \partial \ln f. \quad (4)$$

Величина χ' изменяется незначительно в используемом диапазоне частот f (рис. 5, 6), и в пределах погрешности измерений зависимость $\chi'(\ln f)$ оказывается практически линейной для всех температур $T < 13\text{ K}$. В таком случае очевидно, что с помощью (4) описать сложную экспериментальную зависимость $\chi''(T)$ не удастся. Тем не менее значения χ'' , определенные по формуле (4), оказываются приблизительно соответствующими экспериментальным (рис. 7), а экспериментальные зависимости $\chi''(T)$, измеренные при разных значениях f , проходят вблизи расчетной функции $\chi''(T)$. Можно попытаться дать более точный анализ частотных зависимостей динамической восприимчивости, например, путем моделирования функции распределения $g(\tau)$. Решение такого рода задач выходит за рамки настоящей работы. В то же время приведенные примеры, на наш взгляд, дают правильное на полуколичественном уровне понимание того, что именно релаксационные процессы в изучаемой спин-стекольной системе играют существенную роль

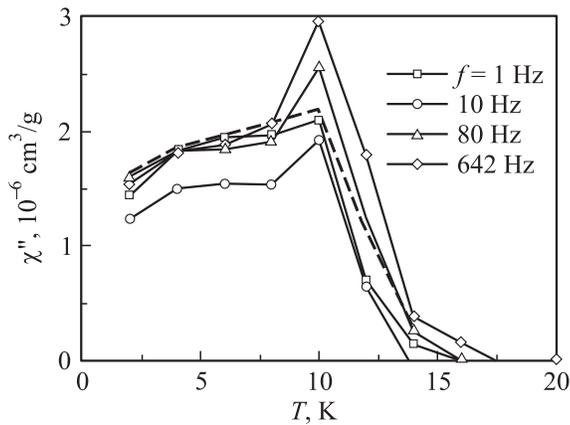


Рис. 7. Температурная зависимость мнимой χ'' составляющей динамической магнитной восприимчивости для образца соединения $Y_2Mn_{2/3}Mo_{4/3}O_7$ при различных значениях частоты f синусоидально изменяющегося переменного магнитного поля с амплитудным значением 4 Ое. Штриховая линия — расчетная функция.

в процессах намагничивания. Вероятно, эти процессы вызывают эффект смещения петли магнитного гистерезиса (рис. 3).

Данные рис. 6 позволяют предполагать, что величина минимального времени релаксации τ_{\min} чрезвычайно мала. Как видно из этого рисунка, температурные зависимости динамической $\chi'(T)_{f=\text{const}}$ и статической $\chi(T)_{f=0}$ ($\chi_{dc} = M/H$) восприимчивости имеют типичный вид для спин-стекольных систем с гигантским разбросом минимального и максимального времени релаксации. Температура замерзания T_f , определяемая по положению максимума рассматриваемых кривых (рис. 6) в статическом режиме измерений, т. е. при $f = 0$, составляет ~ 10 К, однако при частоте f , равной всего лишь 1 Гц, величина T_f увеличивается приблизительно на 2 К и продолжает возрастать при дальнейшем повышении частоты.

4. Заключение

Обобщая полученные результаты, обратим внимание на основные положения работы и наиболее интересные соображения, которые могут стать основой для дальнейших исследований пироксидоподобных соединений.

Во-первых, температурные зависимости магнитной восприимчивости $\chi(T)$ в парамагнитной области нельзя описать единообразно для всех соединений $Ln_2Mn_{2/3}Mo_{4/3}O_7$ ($Ln = Y, Sm, Gd, Tb$) в рамках простого закона Кюри–Вейса. С привлечением же обобщенного закона Кюри–Вейса с добавочным членом в виде температурно-независимой магнитной восприимчивости, имеющей вполне разумные значения, такое описание оказывается состоятельным. Экспериментально

определенные при таком описании эффективные магнитные моменты для всех соединений малы по сравнению с теоретическими, вычисленными для катионной комбинации $Mn^{2+}-Mo^{5+}$. Для однозначной интерпретации этих результатов необходимы дополнительные исследования.

Во-вторых, обменные взаимодействия в соединениях являются слабыми (с несомненным участием взаимодействий антиферромагнитного характера). При этом основную роль, по-видимому, играют взаимодействия в системе d -электронов и частично взаимодействия типа $f-d$. Наиболее вероятно, что взаимодействия носят случайный характер. Последнее обеспечивает при достаточно низких температурах формирование экспериментально наблюдаемого спин-стекольного состояния. Такое состояние характерно как для магнитных моментов ионов марганца и молибдена при нулевом магнитном моменте в редкоземельной подсистеме ($Y_2Mn_{2/3}Mo_{4/3}O_7$), так и для магнитных моментов редкоземельных ионов (Sm, Gd, Tb). Существенную роль в формировании спин-стекольного состояния в случае редкоземельных ионов с отличным от нуля орбитальным моментом (Sm, Tb) играет магнитная кристаллическая анизотропия. Вероятно, магнитная анизотропия является одной из основных причин наблюдаемых низких значений M_{50} и сильного эффекта магнитного гистерезиса в соединениях с Sm и Tb . Однако в случае соединения с „немагнитным“ Y было бы удивительным проявление чисто магнитной кристаллической анизотропии $3d$ - и $4d$ -ионов в формировании магнитных свойств. По-видимому, как в этом соединении, так и в соединении с Gd обменные взаимодействия являются превалирующими в иерархии взаимодействий, устанавливающих определенные направления магнитных моментов. При этом взаимодействия типа $f-d$ существенно снижают „жесткость“ фиксации случайных направлений магнитных моментов d -электронов и соответственно приводят к более легкому намагничиванию образца с Gd . По-видимому, $4f$ -электроны играют неоднозначную роль. С одной стороны, их участие в формировании обменных взаимодействий приводит к облегчению процесса намагничивания всего ансамбля магнитных моментов, а с другой — $4f$ -ионы с отличным от нуля орбитальным моментом (Sm, Tb) создают условия для затрудненного процесса намагничивания.

Таким образом, в исследованных соединениях дальний магнитный порядок, ожидаемый в связи с тем, что именно такой порядок характерен для соединений $Y_2Mn_{2/3}Re_{4/3}O_7$ [16] и $LaMn_{2/3}Mo_{1/3}O_3$ [20], в которых существуют катионные комбинации $Mn^{2+}-Re^{5+}$ и $Mn^{2+}-Mo^{5+}$, не наблюдается. В то же время можно предполагать, что одно из важных условий формирования в четырех изученных соединениях $Ln_2Mn_{2/3}Mo_{4/3}O_7$ ($Ln = Y, Sm, Tb, Gd$) спин-стекольного состояния заключается в беспорядочном размещении ионов марганца и молибдена по эквивалентным позициям в решетке.

Список литературы

- [1] А.С. Поваренных. Кристаллохимическая классификация минеральных видов. Наук. думка, Киев (1966).
- [2] M.A. Subramanian, G. Aravamudan, G.V. Subba Rao. *Prog. Solid State Chem.* **15**, 55 (1983).
- [3] J.E. Greedan. *J. Mater. Chem.* **11**, 37 (2001).
- [4] S.T. Bramwell, M.J. Harris. *J. Phys.: Cond. Matter* **10**, L215 (1998).
- [5] M.A. Subramanian, C.C. Torardi, D.C. Johnson, J. Pannetier, W. Sleight. *J. Solid State Chem.* **72**, 24 (1988).
- [6] Г.В. Базуев, О.В. Макарова, В.З. Оболдин, Г.П. Швейкин. *ДАН СССР* **230**, 869 (1976).
- [7] Г.В. Базуев, А.А. Самохвалов, Ю.Н. Морозов, И.И. Матвеевко, В.С. Бабушкин, Т.И. Арбузова, Г.П. Швейкин. *ФТТ* **19**, 3274 (1977).
- [8] R. Jin, J. He, S. McCall, C.S. Alexander, F. Drymiotis, D. Mandrus. *Phys. Rev. B* **64**, 180 503R (2001).
- [9] A.P. Ramirez, A. Hayashi, R.J. Cava, R. Siddharthan, B.S. Shastry. *Nature* **399**, 6734, 333 (1999).
- [10] J.E. Greedan, N.P. Raju, A. Maignan, Ch. Simon, J.S. Pedersen, A.M. Niraimathi, E. Gmelin, M.A. Subramanian. *Phys. Rev. B* **54**, 10, 7189 (1996).
- [11] M.A. Subramanian, B.H. Toby, A.P. Ramirez, W.J. Marshall, A.W. Sleight, G.H. Kwei. *Science* **273**, 5271, 81 (1996).
- [12] Г.В. Базуев, Г.П. Швейкин, Т.И. Арбузова, В.Н. Деркаченко. *ДАН СССР* **297**, 2, 389 (1987).
- [13] K. Miyoshi, Y. Nishimura, K. Honda, K. Fujiwara, J. Takeuchi. *Physica B* **284–288**, 1463 (2000).
- [14] Г.В. Базуев, О.В. Макарова, Г.П. Швейкин. *ЖНХ* **29**, 875 (1984).
- [15] Г.В. Базуев, О.В. Макарова, Н.А. Кирсанов. *ЖНХ* **34**, 23 (1989).
- [16] Г.В. Базуев, Т.И. Чупахина, В.Н. Красильников. *Письма в ЖЭТФ* **74**, 7, 440 (2001).
- [17] H. Nakano, N. Kamegashira. *J. Am. Cer. Soc.* **84**, 6, 1374 (2001).
- [18] G. Chen, K. Takasaka, N. Kamegashira. *J. Alloys. Comp.* **233**, 206 (1996).
- [19] Г.В. Базуев, Т.И. Чупахина, Э.А. Нейфельд, Г.П. Швейкин. В сб.: Новые неорганические материалы и термодинамика. Тез. докл. Второй семинар СО РАН–УрО РАН. Екатеринбург (2002). Институт химии твердого тела УрО РАН (2002). С. 13.
- [20] Г.В. Базуев, А.С. Борухович, А.А. Сидоров, Т.И. Арбузова, Г.П. Швейкин. *Неорган. материалы* **25**, 1, 95 (1989).
- [21] T. Nakamura, Y. Gohski. *Chem. Lett.* **11**, 1171 (1975).
- [22] L. Lundgren, P. Svedlindh, O. Beckman. *J. Magn. Magn. Mater.* **25**, 33 (1981).