

# Получение, магнитные и электрические свойства $\text{EuBaMn}_2\text{O}_{6-\gamma}$ ( $\gamma = 0.1$ )

© И.О. Троянчук, С.В. Труханов, Г.М. Чобот, Г. Шимчак\*

Институт физики твердого тела и полупроводников  
Национальной академии наук Белоруссии,  
220072 Минск, Белоруссия

\* Institute of Physics, Academy of Sciences,  
PL-02-668 Warsaw, Poland

E-mail: troyan@ifftp.bas-net.by

(Поступила в Редакцию 26 февраля 2002 г.)

Показано, что состав  $\text{EuBaMn}_2\text{O}_6$ , полученный на воздухе при  $T = 1500^\circ\text{C}$ , является кубическим перовскитом и проявляет свойства спинового стекла ниже  $T_f = 40\text{ K}$ . Восстановленный состав  $\text{EuBaMn}_2\text{O}_5$  кристаллизуется в перовскитоподобной слоистой структуре типа  $\text{YBaCuFeO}_5$  с тетрагональной элементарной ячейкой.  $\text{EuBaMn}_2\text{O}_5$ , в котором ионы  $\text{Eu}^{3+}$  и  $\text{Ba}^{2+}$  кристаллографически упорядочены, является ферромагнетиком с  $T_N = 160\text{ K}$ . Предполагается, что аномальное поведение парамагнитной восприимчивости обусловлено частичным упорядочением ионов  $\text{Mn}^{2+}$  и  $\text{Mn}^{3+}$ .  $\text{EuBaMn}_2\text{O}_5$ , окисленный на воздухе при  $900^\circ\text{C}$  до  $\text{EuBaMn}_2\text{O}_6$ , характеризуется температурой магнитного упорядочения  $T_M = 260\text{ K}$ , вблизи которой наблюдается пик магнитосопротивления. Согласно рентгеноструктурным исследованиям, в окисленном образце  $\text{EuBaMn}_2\text{O}_6$  дальний порядок в расположении ионов  $\text{Eu}^{3+}$  и  $\text{Ba}^{2+}$  сохраняется.

Работа частично поддержана Фондом фундаментальных исследований Республики Белоруссия (грант № Ф00-223) и Комитетом по науке Республики Польша (KBN grant 5 P03B 016 20).

Открытие эффекта колоссального магнитосопротивления в манганитах [1–3] типа  $\text{Ln}_{1-x}\text{D}_x\text{MnO}_3$  (Ln — лантаноид, D — щелочноземельный металл) стимулировало интенсивное исследование их физико-химических свойств, необходимые для понимания природы связи магнитных и электрических свойств в этих системах. Хорошо известно, что магнитное и электрическое состояния манганитов во многом определяются соотношением трех- и четырехвалентного марганца. Обычно это соотношение меняется путем допирования щелочноземельным металлом. Однако есть и другой путь, связанный с изменением содержания кислорода в образце. Так, установлено, что окисление  $\text{LaMnO}_3$  ведет к переходу от антиферромагнитного состояния к ферромагнитному, для которого характерна резко выраженная связь между магнитными и электрическими свойствами [4,5]. Появление вакансий кислорода ведет к резкому возрастанию ионной проводимости в манганитах, что представляет интерес для технических применений [6]. Вакансии кислорода могут упорядочиваться, как это происходит в случае  $\text{CaMnO}_{3-\gamma}$  [7]. Интересные результаты обнаружены в случае системы  $\text{Y}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_{3-\gamma}$ . В этой системе по аналогии с высокотемпературным  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  пытались синтезировать соединения  $\text{YBa}_2\text{Mn}_3\text{O}_7$ , однако это не удалось. В результате было получено соединение  $\text{YBa}(\text{Mn}^{2+}\text{Mn}^{3+})\text{O}_5$ , которое имеет структуру типа  $\text{YBaCuFeO}_5$  с кристаллографическим упорядочением ионов Y и Ba, а также вакансий кислорода [8]. Все ионы марганца расположены в квадратных пирамидах. Согласно результатам магнитных исследований, это соединение имеет температуру упорядочения  $T_M = 167\text{ K}$  и спонтанный магнитный момент на формульную единицу  $0.5\mu_B$ .

Согласно нейтронографическим исследованиям, спонтанный магнитный момент обусловлен антипараллельным упорядочением магнитных моментов ионов  $\text{Mn}^{2+}$  и  $\text{Mn}^{3+}$  [9]. Необходимо отметить, что магнитные и электрические свойства манганитов при одинаковом соотношении  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$  сильно зависят от радиуса редкоземельного иона. Например,  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  является ферромагнитным металлом ниже  $T_C = 250\text{ K}$  [10], тогда как  $\text{Tb}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  — спиновое стекло с  $T_f = 40\text{ K}$  [11]. Учитывая этот факт, мы решили провести исследование свойств системы  $\text{Eu}_{0.50}\text{Ba}_{0.50}\text{MnO}_{3-\gamma}$  в зависимости от содержания кислорода. Выбор ионов европия обусловлен тем фактом, что, как правило, ионы  $\text{Eu}^{3+}$  находятся в основном диамагнитном состоянии и не вносят существенного вклада в намагниченность образца.

## 1. Эксперимент

Поликристалл  $\text{Eu}_{0.50}\text{Ba}_{0.50}\text{MnO}_3$  получен по обычной керамической технологии. Оксиды  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  и  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  и карбонат  $\text{BaCO}_3$  (квалификации ОСЧ) взвешены в необходимом молярном соотношении и тщательно перемешаны в агатовой ступке с добавлением небольшого количества этилового спирта. Полученная смесь спрессована в форме таблетки и отожжена на воздухе при  $1150^\circ\text{C}$  в течение 4 часов с последующим перемазыванием. Окончательный синтез проведен на воздухе при  $1560^\circ\text{C}$  в течение 2 часов. Образец размещался на платиновой подложке. Для получения состава с содержанием кислорода, близким к стехиометрическому, образцы выдержаны на воздухе при  $900^\circ\text{C}$  в течение

100 часов и охлаждены до комнатной температуры со скоростью  $100^\circ\text{C}$  в час.

Рентгенографический анализ продукта химической реакции проведен на дифрактометре ДРОН-3 в  $\text{Cu-K}\alpha$  излучении при комнатной температуре в интервале углов  $30^\circ \leq 2\theta \leq 100^\circ$ . Содержание кислорода определено термогравиметрическим анализом (TGA). Согласно нашим исследованиям, синтезированный на воздухе образец был стехиометрическим по кислороду. Согласно [12], содержание кислорода для сильно замещенных ( $x \sim 0.50$ ) ионами кальция и стронция манганитов, полученных на воздухе, близко к стехиометрическому.

Восстановленный образец  $\text{EuBaMn}_2\text{O}_5$  получен методом топотактических реакций. Образец помещался в откачанную кварцевую ампулу вместе с определенным количеством металлического тантала, который использовался как поглотитель кислорода. Кварцевая ампула выдерживалась при  $900^\circ\text{C}$  в течение 10 часов с последующим охлаждением до комнатной температуры со скоростью  $100^\circ\text{C}$  в час.

Содержание кислорода в восстановленном образце определено по изменению массы методом взвешивания образца до и после восстановления. Для процедуры восстановления использовался образец массой  $\sim 3$  г. При этом условия относительная погрешность измерения концентрации кислорода не превышала 0.03%.

Восстановленный образец подвергнут переокислению на воздухе при  $900^\circ\text{C}$  в течение 5 часов. После переокисления взвешивание образца показало, что содержание кислорода увеличилось и соответствует химической формулой  $\text{EuBaMn}_2\text{O}_6$ .

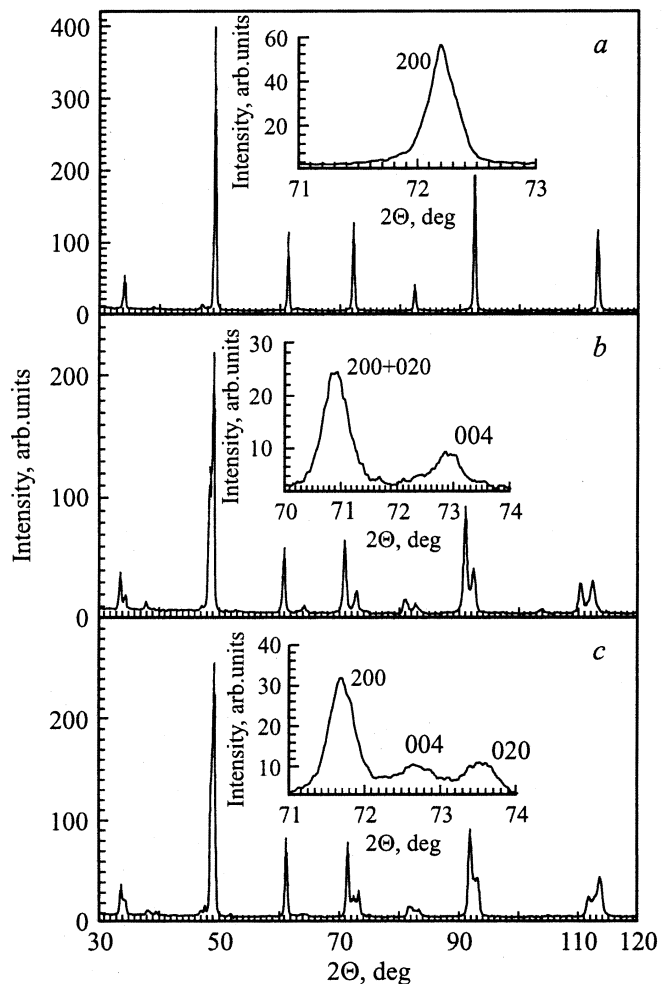
Исследования намагниченности проведены на коммерческом вибрационном магнитометре ОI-3001 в интервале температур 4–300 К. Температура магнитного перехода определялась в слабом магнитном поле 100 Ое. Измерения электрического сопротивления выполнены на образцах размером  $8 \times 2 \times 2$  мм стандартным четырехзондовым методом в интервале температур 77–350 К. Магнитосопротивление рассчитывалось в соответствии с формулой

$$MR(\%) = \{[\rho(H) - \rho(0)]/\rho(H)\} \cdot 100\%, \quad (1)$$

где  $\rho(H)$  — удельное электросопротивление в магнитном поле 9 кОе,  $\rho(0)$  — удельное электросопротивление в нулевом магнитном поле. Магнитное поле было приложено параллельно электрическому току в образце.

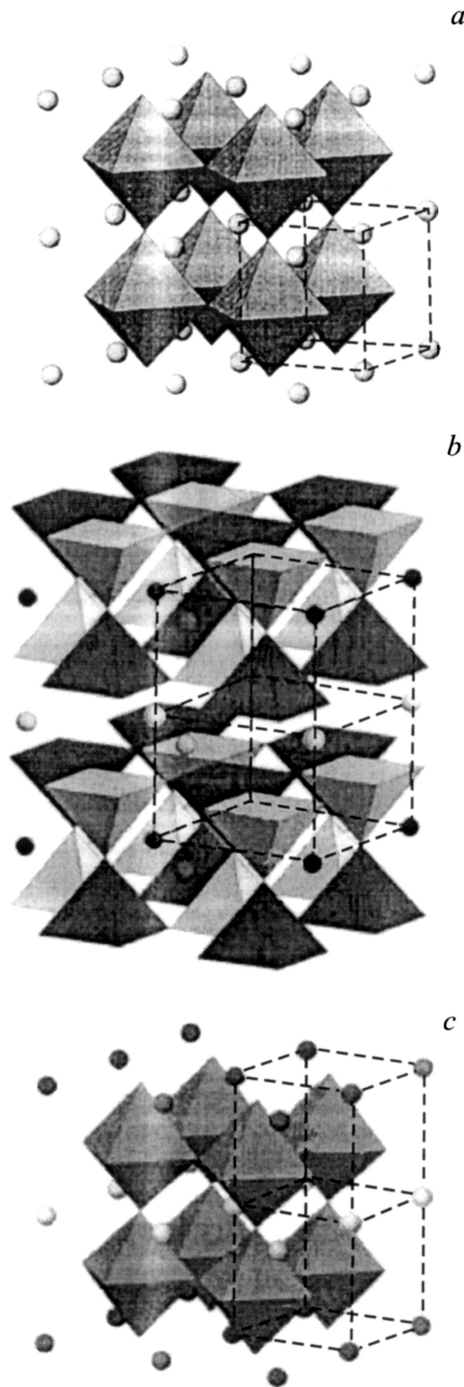
## 2. Результаты и обсуждение

Согласно рентгеноструктурным исследованиям, полученный на воздухе перовскит  $\text{Eu}_{0.50}\text{Ba}_{0.50}\text{MnO}_3$  является кубическим с параметром элементарной ячейки  $a = 3.881 \text{ \AA}$  ( $V = 58.47 \text{ \AA}^3$ ) (рис. 1, *a*). Восстановленный в кварцевой ампуле образец  $\text{EuBaMn}_2\text{O}_5$  характеризуется таким же набором рефлексов, как и  $\text{YBaCuFeO}_5$ , поэтому оба эти соединения изоструктурны. Восстановлен-



**Рис. 1.** Порошковые рентгенограммы при комнатной температуре для составов: исходного, кристаллографически разупорядоченного  $\text{Eu}_{0.50}\text{Ba}_{0.50}\text{MnO}_3$  (*a*), анион-дефицитного, кристаллографически упорядоченного  $\text{EuBaMn}_2\text{O}_5$  (*b*) и стехиометрического по кислороду, отожженного на воздухе при  $900^\circ\text{C}$ , кристаллографически упорядоченного  $\text{EuBaMn}_2\text{O}_6$  (*c*). На вставках: рефлексы 200 для (*a*), 200+020 и 004 для (*b*), 200, 020 и 004 для (*c*).

ный состав  $\text{EuBaMn}_2\text{O}_5$  имеет тетрагональную элементарную ячейку с параметрами  $a = 3.945$  и  $c = 7.712 \text{ \AA}$  ( $V = 120.03 \text{ \AA}^3$ ) (рис. 1, *b*). Удвоение параметра элементарной ячейки вдоль одного направления обусловлено упорядочением ионов Y и Ba в попеременно чередующихся плоскостях. Подобная структура наблюдалась и в случае кобальтитов типа  $\text{HoBaCo}_2\text{O}_5$  [13]. Согласно данным TGA, окисление образца  $\text{EuBaMn}_2\text{O}_5$  на воздухе начинается при температуре  $250^\circ\text{C}$  и заканчивается приблизительно при  $500^\circ\text{C}$ . Изменение массы соответствует возрастанию содержания кислорода и химической формуле  $\text{EuBaMn}_2\text{O}_6$ . Рентгенограммы образца, отожженного при  $1300^\circ\text{C}$  и приготовленного из реактивов при  $1560^\circ\text{C}$ , совпадают. В нашем случае оба образца являются кубическими перовскитами. Однако,



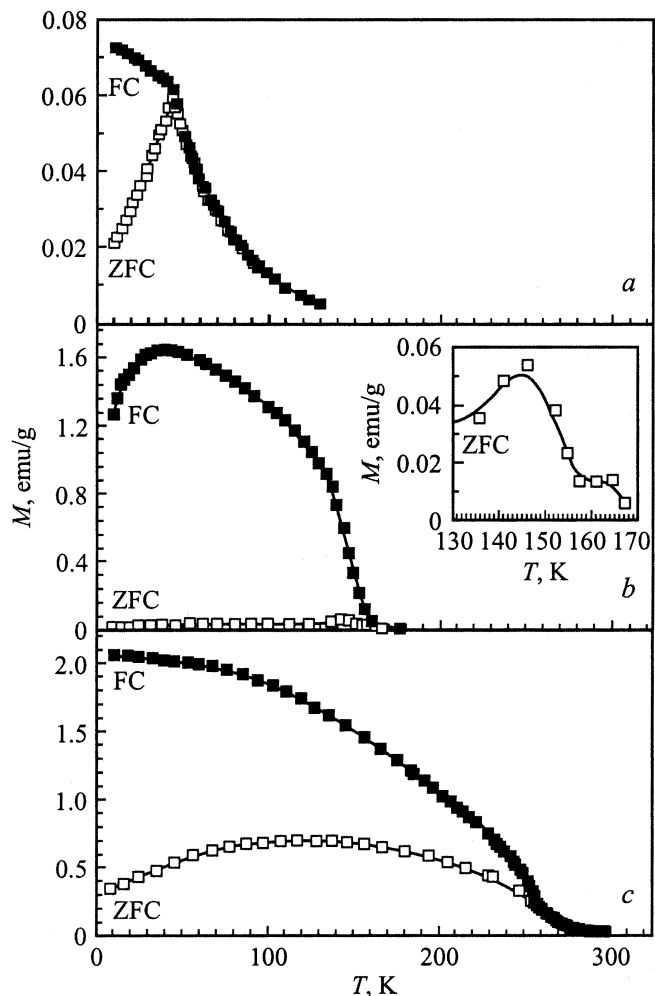
**Рис. 2.** Модель кристаллической структуры для исходного, кристаллографически разупорядоченного состава  $\text{Eu}_{0.50}\text{Ba}_{0.50}\text{MnO}_3$  (a), анион-дефицитного, кристаллографически упорядоченного  $\text{EuBaMn}_2\text{O}_5$  (b) и стехиометрического по кислороду, отожженного на воздухе при  $900^\circ\text{C}$ , кристаллографически упорядоченного  $\text{EuBaMn}_2\text{O}_6$  (c). Светлые и темные кружки для (b) и (c) обозначают ионы  $\text{Eu}^{3+}$  и  $\text{Ba}^{2+}$  соответственно. Штриховой линией показаны элементарные ячейки составов.

если отжиг проведен при температурах ниже  $1200^\circ\text{C}$ , то наблюдаются сильные отклонения от кубической симметрии. Например, элементарная ячейка соединения

$\text{EuBaMn}_2\text{O}_6$ , отожженного при  $900^\circ\text{C}$  в течение 5 часов, имеет сильные орторомбические искажения (рис. 1, c). Параметры ячейки являются следующими:  $a = 3.917$ ,  $b = 3.835$  и  $c = 7.764 \text{ \AA}$  ( $V = 116.63 \text{ \AA}^3$ ). Примечательно, что приведенные объемы образца, полученного на воздухе при  $1560^\circ\text{C}$  и отожженного при  $900^\circ\text{C}$  в течение 5 часов после восстановления, приблизительно одинаковы, хотя немного меньше во втором случае. Этот факт говорит о том, что отожженный упорядоченный состав  $\text{EuBaMn}_2\text{O}_6$  характеризуется более короткими длинами связей Mn–O, нежели разупорядоченный  $\text{Eu}_{0.50}\text{Ba}_{0.50}\text{MnO}_3$ .

Проведенные исследования позволяют полагать, что структура исходного разупорядоченного состава  $\text{Eu}_{0.50}^{3+}\text{Ba}_{0.50}^{2+}\text{Mn}_{0.50}^{3+}\text{Mn}_{0.50}^{4+}\text{O}_3^{2-}$ , полученного на воздухе, представляет собой совокупность кислородных октаэдров  $\text{MnO}_6$ , которые соединяются вершинами и распространяются во всех трех пространственных направлениях (рис. 2, a). Ионы  $\text{Mn}^{3+}$  и  $\text{Mn}^{4+}$  располагаются в кислородных октаэдрах  $\text{MnO}_6$ . Распределение катионов носит статистический характер. Структура восстановленного состава выглядит следующим образом: катионы  $\text{Eu}^{3+}$  и  $\text{Ba}^{2+}$  группируются попеременно в разных плоскостях, чередующихся вдоль направления  $c$  (рис. 2, b). Вакансии кислорода располагаются в плоскостях на уровне иона  $\text{Eu}^{3+}$ . Ионы  $\text{Mn}^{3+}$  и  $\text{Mn}^{2+}$  располагаются в кислородных пентаэдрах  $\text{MnO}_5$ , которые также соединяются вершинами и распространяются во всех трех пространственных направлениях. Вдоль направления  $c$  цепочка пентаэдров испытывает разрыв. В результате упорядочения катионов и вакансий кислорода элементарная ячейка является удвоенной. Упорядочение катионов  $\text{Eu}^{3+}$  и  $\text{Ba}^{2+}$  и вакансий кислорода позволяет рассматривать анион-дефицитные составы  $\text{Eu}_{0.50}^{3+}\text{Ba}_{0.50}^{2+}\text{Mn}_{0.50}^{3+}\text{Mn}_{0.50}^{2+}\text{O}_{2.50}^{2-}$  как самостоятельные соединения с удвоенной химической формулой  $\text{EuBaMnO}_5$ . Структура упорядоченного стехиометрического по кислороду состава  $\text{Eu}^{3+}\text{Ba}^{2+}\text{Mn}^{3+}\text{Mn}^{4+}\text{O}_6^{2-}$  сохраняет упорядоченное распределение катионов  $\text{Eu}^{3+}$  и  $\text{Ba}^{2+}$ , вследствие чего элементарная ячейка также является удвоенной. Однако тип симметрии элементарной ячейки изменяется с тетрагонального на орторомбический.

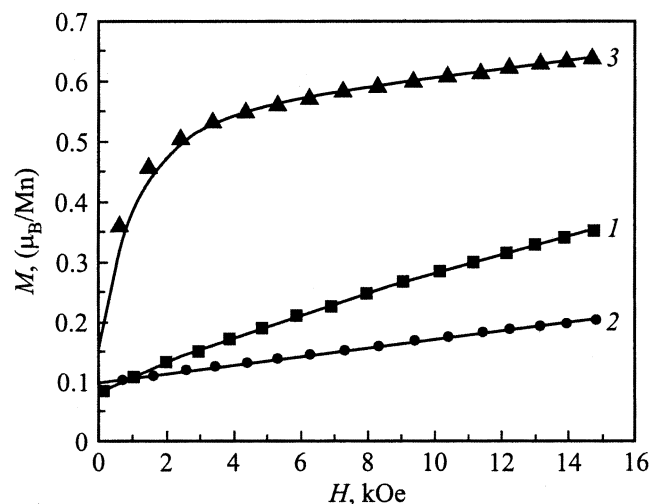
Измерения температурных зависимостей намагниченности выполнены в режиме нагрева в поле  $100 \text{ Oe}$  после охлаждения в поле (FC) и без поля (ZFC). Для образца  $\text{Eu}_{0.50}\text{Ba}_{0.50}\text{MnO}_3$ , синтезированного на воздухе при  $1560^\circ\text{C}$ , кривая ZFC-намагниченности имеет резкий максимум около  $T_f = 40 \text{ K}$ . Ниже этой температуры ZFC- и FC-кривые расходятся (рис. 3, a). Зависимость намагниченности от внешнего магнитного поля не имеет линейных участков вплоть до величины поля  $H = 15 \text{ kOe}$  (рис. 4). Величина намагниченности в поле  $15 \text{ kOe}$  составляет  $0.36 \mu_B$ , что в несколько раз меньше ожидаемого значения в случае чисто ферромагнитного упорядочения ( $3.5 \mu_B$ ). Следует отметить, что температура  $T_f = 40 \text{ K}$  типична для состояния типа спинового стекла в манганитах [14]. На рис. 3, b представлены результаты



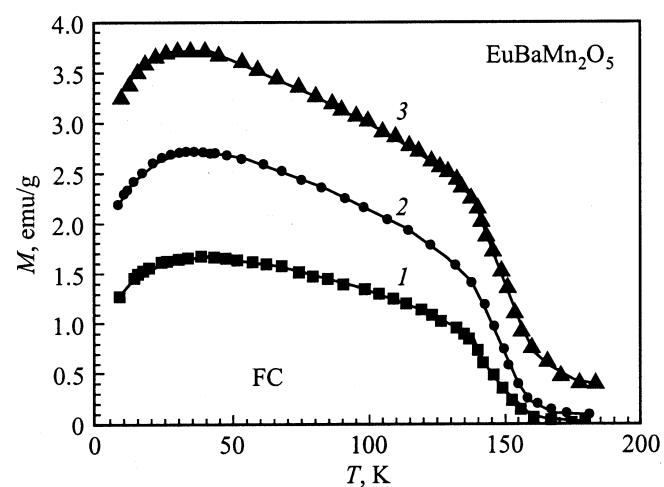
**Рис. 3.** Зависимость намагниченности от температуры во внешнем магнитном поле  $H = 100$  Oe после охлаждения в нулевом поле (ZFC) (светлые символы) и после охлаждения в поле (FC) (темные символы) для составов: исходного, кристаллографически разупорядоченного  $\text{Eu}_{0.50}\text{Ba}_{0.50}\text{MnO}_3$  (a), анион-дефицитного, кристаллографически упорядоченного  $\text{EuBaMn}_2\text{O}_5$  (b) и стехиометрического по кислороду, отожженного на воздухе при  $900^\circ\text{C}$ , кристаллографически упорядоченного  $\text{EuBaMn}_2\text{O}_6$  (c). Вставка демонстрирует пик ZFC-намагниченности для (b).

исследования ZFC- и FC-намагниченностей в зависимости от температуры для восстановленного состава  $\text{EuBaMn}_2\text{O}_5$ . FC-намагниченность начинает резко возрастать ниже  $T_N = 160$  K. Практически сразу ниже этой температуры кривые ZFC и FC расходятся. Величина ZFC- намагниченности слабо зависит от температуры ниже 140 K и намного меньше FC-намагниченности. Вблизи 145 K наблюдается максимум на зависимости FC-намагниченности от температуры. Такое поведение ZFC- и FC-намагниченностей можно ожидать в случае сильно анизотропного ферро- или ферримагнетика. Интересной особенностью кривых FC является падение намагниченности с понижением температуры в интерва-

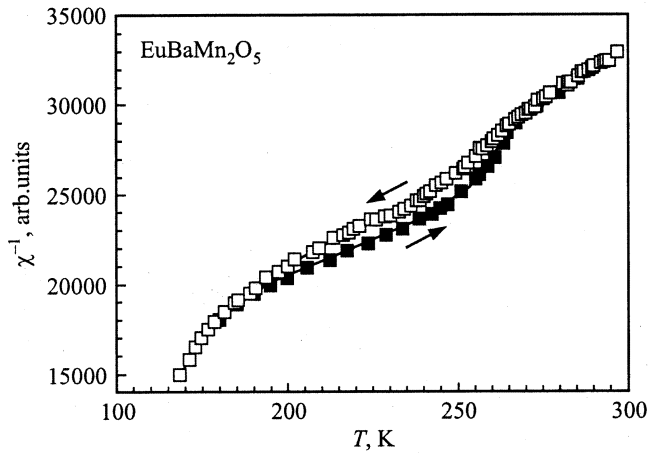
ле 40–50 K. Этот эффект довольно хорошо выражен и в больших полях, что не характерно для явлений, обусловленных вкладом от редкоземельной подрешетки или спиновой переориентации (рис. 5). Возможно, это явление обусловлено изменениями в кристаллической структуре или появлением спин-стекольной компоненты. Из зависимости намагниченности от внешнего магнитного поля трудно оценить спонтанный магнитный момент вследствие большой магнитной анизотропии. Однако можно предположить, что он имеет величину не более  $0.3 \mu_B$  на одну формульную единицу  $\text{EuBaMn}_2\text{O}_5$  (рис. 4).



**Рис. 4.** Зависимость намагниченности от внешнего магнитного поля при  $T = 15$  K для составов: исходного, кристаллографически разупорядоченного  $\text{Eu}_{0.50}\text{Ba}_{0.50}\text{MnO}_3$  (1), анион-дефицитного, кристаллографически упорядоченного  $\text{EuBaMn}_2\text{O}_5$  (2) и стехиометрического по кислороду, отожженного на воздухе при  $900^\circ\text{C}$ , кристаллографически упорядоченного  $\text{EuBaMn}_2\text{O}_6$  (3).



**Рис. 5.** Температурная зависимость намагниченности в различных магнитных полях  $H$ , kOe: 0.1 (1), 2.5 (2) и 10 (3) для анион-дефицитного, кристаллографически упорядоченного состава  $\text{EuBaMn}_2\text{O}_6$ .



**Рис. 6.** Зависимость обратной магнитной восприимчивости от температуры в парамагнитной области для анион-дефицитного, кристаллографически упорядоченного состава  $\text{EuBaMn}_2\text{O}_6$ . Стрелки указывают направление измерения.

Дополнительная информация о магнитном состоянии получена из температурной зависимости измеренной парамагнитной восприимчивости (рис. 6). Оказалось, что эта зависимость имеет размытое по температуре аномальное поведение с гистерезисом, что характерно для фазовых превращений 1-го рода.

Резкое увеличение критической температуры, связанной с магнитным упорядочением, обнаружено в отожженном на воздухе орторомбическом  $\text{EuBaMn}_2\text{O}_6$ . Если кубический  $\text{Eu}_{0.50}\text{Ba}_{0.50}\text{MnO}_3$  показывает критическую температуру  $T_f = 40$  К, то образец того же состава с орторомбической структурой магнитоупорядочивается при температуре 260 К (рис. 3, *c*). Однако спонтанная намагниченность, близкая к  $1 \mu_B$  на формульную единицу  $\text{EuBaMn}_2\text{O}_6$ , значительно меньше значения  $7 \mu_B/\text{f.u.}$ , которое можно ожидать в случае чисто ферромагнитного упорядочения.

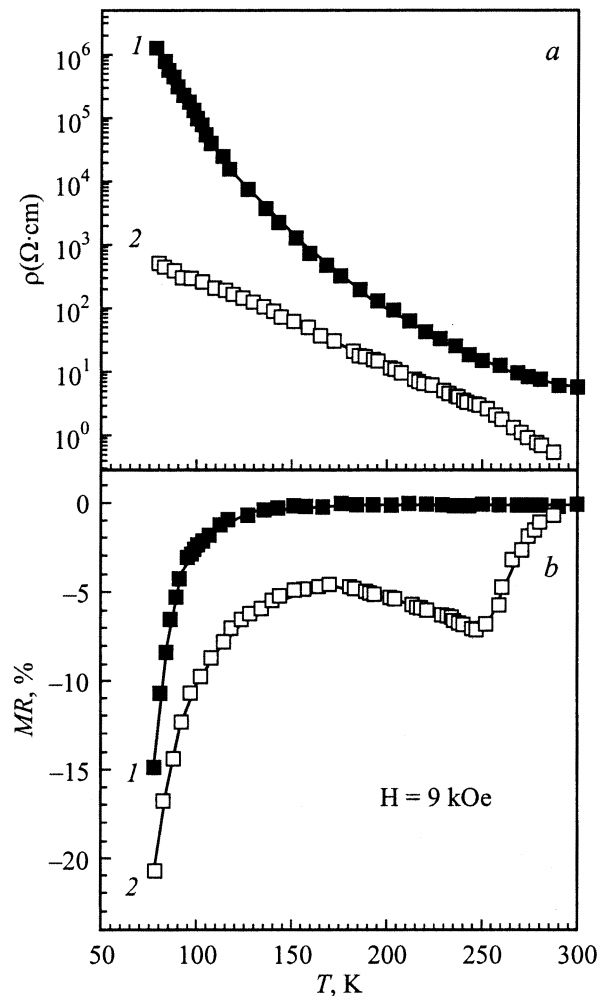
Согласно исследованию электрических свойств, все рассматриваемые соединения являются полупроводниками как выше, так и ниже температуры магнитного упорядочения. Наиболее высокое удельное сопротивление при комнатной температуре зафиксировано у восстановленного образца  $\text{EuBaMn}_2\text{O}_5$ , наиболее низкое — у орторомбически искаженного перекисленного  $\text{EuBaMn}_2\text{O}_6$ . Последний является единственным из образцов, у которого обнаружена хорошо выраженная связь между магнитными и электрическими свойствами. Вблизи температуры магнитного упорядочения наблюдался излом на температурной зависимости электропроводности и максимум магнитосопротивления (рис. 7). Следует отметить, что такое поведение типично для слабелегированных ферромагнитных диэлектрических образцов манганитов, например  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  ( $0.10 \leq x \leq 0.20$ ) [15].

Хорошо известно, что магнитное состояние стехиометрических манганитов  $\text{Ln}_{1-x}\text{D}_x\text{MnO}_3$  определяется соотношением  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$  в В-подрешетке перовски-

та  $\text{ABO}_3$ , средними ионными радиусами лантаноида и щелочноземельного иона  $\langle r_A \rangle$ , а также величиной несоответствия размеров катионов в А-подрешетке

$$\sigma^2 = \sum x_i r_i^2 - \langle r_A \rangle^2, \quad (2)$$

где  $x_i$  — доля заполнения А-подрешетки  $i$ -типом катиона с соответствующим ионным радиусом  $r_i$  [16]. Чем меньше средний ионный радиус А-подрешетки и чем больше разброс между радиусами Ln и D, тем, как правило, ниже температура магнитного упорядочения [17,18]. Магнитные свойства системы  $\text{Ln}_{0.50}\text{Ba}_{0.50}\text{MnO}_3$  по мере уменьшения радиуса Ln можно объяснить исходя из этой схемы. Соединения  $\text{Ln}_{0.50}\text{Ba}_{0.50}\text{MnO}_3$  (Ln = La, Pt, Nd) ниже  $T_C$  являются ферромагнитными металлами, причем температура магнитного упорядочения резко падает с уменьшением радиуса редкоземельного иона [19–21]. В системе  $\text{Sm}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$  переход в состояние спинового стекла происходит уже при  $x > 0.12$ , причем фер-



**Рис. 7.** Температурная зависимость удельного электрического сопротивления (*a*) и магнитосопротивления (*b*) в магнитном поле 9 кОе для исходного, кристаллографически разупорядоченного состава  $\text{Eu}_{0.50}\text{Ba}_{0.50}\text{MnO}_3$  (1) и стехиометрического по кислороду, отожженного на воздухе при  $900^\circ\text{C}$ , кристаллографически упорядоченного  $\text{EuBaMn}_2\text{O}_6$  (2).

ромагнитное состояние в концентрационном интервале  $0 \leq x \leq 0.50$  не реализуется [20]. Такое поведение обусловлено тем, что ионный радиус в 12-кратной координации кислорода для иона бария  $R(\text{Ba}^{2+}) = 1.61 \text{ \AA}$  намного больше ионного радиуса  $R(\text{Sr}^{2+}) = 1.44 \text{ \AA}$  и тем более  $R(\text{Ca}^{2+}) = 1.34 \text{ \AA}$  [22]. Вследствие этого, несоответствия между ионными радиусами редкоземельных ионов и ионов бария очень велики. Состояние спинового стекла возникает из-за большой разницы в углах связи  $\text{Mn-O-Mn}$  вблизи ионов  $\text{Ba}^{2+}$  и отсутствия трансляционной симметрии для связей  $\text{Mn-O}$  вследствие статистического распределения ионов  $\text{Ba}^{2+}$  по  $A$ -подрешетке. Известно, что чем ближе угол связи  $\text{Mn-O-Mn}$  к  $180^\circ$ , тем больше величина положительного обменного взаимодействия [23]. С уменьшением угла связи  $\text{Mn-O-Mn}$  доля антиферромагнитных обменных взаимодействий может стать преобладающей [24]. Поскольку ионы бария статистически распределены по  $A$ -подрешетке, углы связи  $\text{Mn-O-Mn}$  с разным знаком обменных взаимодействий также статистически распределены, что может привести к состоянию типа спинового стекла.

При восстановлении  $\text{Eu}_{0.50}\text{Ba}_{0.50}\text{MnO}_3$  до  $\text{EuBaMn}_2\text{O}_5$  происходит кристаллографическое упорядочение ионов  $\text{Eu}^{3+}$  и  $\text{Ba}^{2+}$  и вакансий кислорода, как это установлено для  $\text{YBaMn}_2\text{O}_5$  [8]. Плоскости, заполненные ионами  $\text{Eu}^{3+}$  и  $\text{Ba}^{2+}$ , попеременно чередуются вдоль  $c$  направления тетрагональной элементарной ячейки. Вакансии по кислороду упорядочиваются в плоскости, содержащей ионы  $\text{Eu}^{3+}$ . Четкий переход в парамагнитное состояние свидетельствует о хорошо сформированном дальнем магнитном порядке. Согласно [19], магнитная структура  $\text{YBaMn}_2\text{O}_5$  определяется антипараллельной ориентацией магнитных моментов ионов  $\text{Mn}^{2+}$  и  $\text{Mn}^{3+}$ . В случае антипараллельной ориентации магнитных моментов ионов  $\text{Mn}^{2+}$  и  $\text{Mn}^{3+}$  магнитный момент на формульную единицу ( $\text{EuBaMn}_2\text{O}_5$ ) должен быть близок к  $2\mu_B$ , тогда как магнитные измерения фиксируют меньшее значение  $0.5\mu_B$ . Из нейтронографических исследований  $\text{YBaMn}_2\text{O}_5$  следует, что магнитная структура  $G$ -типа, т.е. ионы  $\text{Mn}^{2+}$  и  $\text{Mn}^{3+}$  упорядочены в шахматном порядке (каждый ион  $\text{Mn}^{3+}$  окружен пятью ионами  $\text{Mn}^{2+}$  и наоборот). Мы полагаем, что порядок в расположении ионов  $\text{Mn}^{2+}$  и  $\text{Mn}^{3+}$  неполный, что должно привести к понижению среднего магнитного момента. Основанием для этого утверждения также служат данные исследования парамагнитной восприимчивости (рис. 6). Мы связываем аномальное поведение парамагнитной восприимчивости с процессом упорядочения ионов  $\text{Mn}^{3+}$  и  $\text{Mn}^{2+}$ . Переход сильно размыт по температуре, что может быть обусловлено постепенным процессом упорядочения ионов, который, однако, не приводит к установлению полного порядка.

Рассмотрим природу обменных взаимодействий в  $\text{EuBaMn}_2\text{O}_5$ . Согласно данным исследования  $\text{YBaMn}_2\text{O}_5$  [8], углы связи  $\text{Mn-O-Mn}$  делятся на два типа —  $180^\circ$  и  $160^\circ$ .  $180^\circ$  связь направлена вдоль оси  $c$  элементарной ячейки, тогда как две  $160^\circ$  связи лежат

в плоскости  $a-c$ . Вдоль оси  $c$  должны перекрываться наполовину заполненные  $d_{z^2}$ -орбитали ионов  $\text{Mn}^{2+}$  и  $\text{Mn}^{3+}$ , что соответствует сильному антиферромагнитному обмену, согласно правилам Гуденафа–Канамори [23]. Для оснований квадратных пирамид должно происходить перекрытие наполовину заполненных  $d_{x^2-y^2}$  (ионы  $\text{Mn}^{2+}$ ) и пустых  $d_{x^2-y^2}$  (ионы  $\text{Mn}^{3+}$ ) орбиталей. В случае  $180^\circ$  конфигурации это соответствует ферромагнитному обменному взаимодействию и общей антиферромагнитной структуре  $A$ -типа, тогда как обнаружена структура  $G$ -типа. По-видимому, уменьшение угла  $\text{Mn-O-Mn}$  до  $160^\circ$  ведет к смене знака обменного взаимодействия, кроме того, надо учесть существенный антиферромагнитный вклад от  $t_{2g}$  орбиталей.

Основываясь на результатах кристаллоструктурных и магнитных исследований, мы полагаем, что дальний порядок в расположении ионов  $\text{Eu}^{3+}$  и  $\text{Ba}^{2+}$  снимается после отжига на воздухе при  $1300^\circ\text{C}$ . При более низких температурах дальний порядок сохраняется, хотя химическая формула  $\text{EuBaMn}_2\text{O}_6$  соответствует полному окислению. Упорядочение ионов  $\text{Eu}^{3+}$  и  $\text{Ba}^{2+}$ , по-видимому влечет за собой увеличение среднего угла связи  $\langle \text{Mn-O-Mn} \rangle$  и установление трансляционной симметрии в их расположении. Эти факторы должны стабилизировать ферромагнитную составляющую обменных взаимодействий. И действительно, температура магнитного упорядочения резко увеличивается до  $260 \text{ K}$ , однако величина спонтанного момента не соответствует чисто ферромагнитному состоянию. Можно предположить, что ионы  $\text{Mn}^{3+}$  и  $\text{Mn}^{4+}$  упорядочены, и магнитная структура соответствует антипараллельному упорядочению магнитных моментов этих ионов. Однако магнитный момент довольно высок для такой структуры (рис. 4), кроме того, измерение электропроводности показывает весьма высокую проводимость. Пик магнитосопротивления также характерен скорее для ферромагнитного состояния, чем ферримагнитного. Малая величина магнитного момента может быть также обусловлена неколлинеарной магнитной структурой, однако непонятна природа такого явления. Мы полагаем, что имеем дело с неоднородной магнитной системой, для которой характерно наличие ферромагнитных и антиферромагнитных областей довольно больших размеров. По-видимому, в упорядоченном  $\text{EuBaMn}_2\text{O}_6$  возможно сосуществование разных кристаллоструктурных модификаций, для которых характерны различные магнитные структуры, как например в  $\text{BiSrMn}_2\text{O}_6$  [25]. Однако для выяснения этих особенностей необходимы нейтронографические исследования.

## Список литературы

- [1] K.Chahara, T. Ohno, M. Kasai, Y. Kozono. Appl. Phys. Lett. **63**, 1990 (1993).
- [2] R. von Helmholt, J. Wecker, B. Holzapfel, L. Schultz, K. Samwer. Phys. Rev. Lett. **71**, 2331 (1993).

- [3] S. Jin, T.H. Tiefel, M. McCormack, R. Fastnacht, R. Ramesh, L.H. Chen. *Science* **264**, 413 (1994).
- [4] M. Verelst, N. Rangavittal, C.N.R. Rao, A. Rousset. *J. Solid State Chem.* **104**, 74 (1993).
- [5] J. Töpfer, J.B. Goodenough. *J. Solid State Chem.* **130**, 117 (1997).
- [6] R.A. DeSouza, M.S. Islamb, E. Ivers-Tiffée. *J. Mater. Chem.* **9**, 1621 (1999).
- [7] C.R. Wiebe, J.E. Greedan, J.S. Gardner, Z. Zeng, N. Greenblatt. *Phys. Rev. B* **64**, 064421 (2001).
- [8] T.P. Beales, M. Mölgg, J. Jutson, C.M. Friend. *Phys. Stat. Sol.* **161**, 271 (1997).
- [9] J.A. McAllister, J.P. Attfield. *J. Mater. Chem.* **8**, 1291 (1998).
- [10] J.W. Lynn, R.W. Erwin, J.A. Borchers, A. Huang, A. Santoro, J.-L. Peng, Z.Y. Li. *Phys. Rev. Lett.* **76**, 4046 (1996).
- [11] J.M. De Teresa, M.R. Ibarra, J. Garcia, J. Blasco, C. Ritter, P.A. Algarabel, C. Marquina, A. del Moral. *Phys. Rev. Lett.* **76**, 3392 (1996).
- [12] P. Schiffer, A.P. Ramirez, W. Bao, S.-W. Cheong. *Phys. Rev. Lett.* **75**, 3336 (1995).
- [13] E. Suard, F. Fauth, V. Caignaert, I. Mirebeau, G. Baldinozzi. *Phys. Rev. B* **61**, R11871 (2000).
- [14] J. Blasco, J.M. de Teresa, M.R. Ibarra, P.A. Algarabel, C. Marquina. *J. Phys.: Condens. Matter* **8**, 7427 (1996).
- [15] И.О. Троянчук. *ЖЭТФ* **75**, 132 (1992).
- [16] P.V. Vanitha, P.N. Santoch, R.S. Sing, C.N.R. Rao, J.P. Attfield. *Phys. Rev. B* **59**, 13 539 (1999).
- [17] Y. Moritomo. *Phys. Rev. B* **60**, 10 374 (1999).
- [18] L.M. Rodriguez-Martinez, J.P. Attfield. *Phys. Rev. B* **58**, 2426 (1998).
- [19] A. Barnabé, F. Millange, A. Maignan, M. Hervieu, B. Raveau, G. Van Tendeloo, P. Laffez. *Chem. Matter.* **10**, 252 (1998).
- [20] I.O. Troyanchuk, D.D. Khalyavin, S.V. Trukhanov, H. Szymczak. *J. Phys.: Condens. Matter* **11**, 8707 (1999).
- [21] I.O. Troyanchuk, S.V. Trukhanov, H. Szymczak, K. Bärner. *J. Phys.: Condens. Matter* **12**, L155 (2000).
- [22] R.D. Shannon. *Acta Crystallogr* **A32**, 751 (1976).
- [23] J.B. Goodenough, A. Wold, R.J. Arnott, N. Menyuk. *Phys. Rev.* **124**, 373 (1961).
- [24] R. von Helmholt, L. Haupt, R. Bärner, U. Sondermann. *Solid Stat. Commun.* **82**, 693 (1992).
- [25] C. Frontera, J.L. García-Muñoz, A. Llobet, M.A.G. Aranda, C. Ritter, M. Respaud, J. Vanacken. *J. Phys.: Condens. Matter* **13**, 1071 (2001).