

12,05

## Синтез, структурные, магнитные и теплофизические свойства $Pb_3Mn_7O_{15}$ , допированного ионами титана

© С.Н. Софронова, Е.В. Еремин, М.С. Молокеев, Н.В. Михашенок, А.В. Карташев

Институт физики им. Л.В. Киренского Федерального исследовательского центра  
„Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук“  
Красноярск, Россия

E-mail: ssn@iph.krasn.ru

Поступила в Редакцию 4 декабря 2020 г.

В окончательной редакции 4 декабря 2020 г.

Принята к публикации 7 декабря 2020 г.

Синтезированы кристаллы  $Pb_3Mn_7O_{15}$ , допированные ионами титана. Исследование структурных свойств показало, что ионы титана занимают позиции в „столбиках“ между плоскостями, что приводит к ослаблению обменного взаимодействия между плоскостями. На температурных зависимостях намагниченности и теплоемкости обнаружены две аномалии при 62 и 35 К. При 62 К предположительно возникает дальний магнитный порядок, а при 35 К происходит спин-переориентационный переход, так же как и в  $Pb_3Mn_7O_{15}$ .

**Ключевые слова:** манганиты, магнитный фазовый переход, косвенные обменные взаимодействия.

DOI: 10.21883/FTT.2021.04.50722.252

### 1. Введение

Соединения, в которых один элемент входит в разном валентном состоянии, привлекают большое внимание исследователей, благодаря интересным физическим свойствам и практическим применениям. Среди манганитов такие соединения встречаются достаточно часто, поскольку марганец может реализовываться в различных валентных состояниях (2+, 3+, 4+).

Наиболее изучены соединения с перовскитоподобной структурой, однако существуют и другие семейства, в которых марганец встречается в разновалентных состояниях. Одним из таких соединений является  $Pb_3Mn_7O_{15}$  [1–4]. Марганец входит в состав этого соединения в двух валентных состояниях: 3+ и 4+ в соотношении 4:3. В течение некоторого времени обсуждалась структура этого соединения, которая по одним данным являлась ромбической ( $Pnma$ ) [2], по другим — гексагональной ( $P63/mcm$ ) [3]. Главной особенностью структуры этого соединения является наличие плоскостей, соединенных между собой столбиками (рис. 1). В работе [4] было показано, что существует структурный фазовый переход между гексагональной и ромбической структурами, который происходит благодаря зарядовому и орбитальному упорядочениям. На кривых намагниченности  $Pb_3Mn_7O_{15}$  обнаружено три аномалии. Первая — при 160 К связана с изотропным упорядочением кластерного типа, вторая — при 70 К связана с возникновением дальнего магнитного порядка и третья — при 20 К связана со спин-переориентационным переходом [3]. Не так давно была решена магнитная структура этого соединения, которая довольно сложна [5]. Магнитные моменты ионов марганца в разных симметричных позициях ориентированы неколлинеарно.

Частичное замещение ионов марганца различными магнитными и немагнитными ионами приводит к существенному изменению транспортных, магнитных и структурных свойств. Так включение  $Fe^{3+}$  и  $Rh^{3+}$  стабилизирует гексагональную структуру [6,7]. Включение  $Ga^{3+}$  и  $Ge^{4+}$  стабилизируют ромбическую структуру [1]. Включение ионов никеля понижает симметрию до  $P3c1$  [8].

Существенно изменяются магнитные свойства при допировании железом более чем на 10%: система переходит в состояние спинового стекла, исчезает дальний магнитный порядок [6]. При допировании никелем и галием, пропадает переход на 160 К, дальний магнитный порядок возникает при 65 и 60 К соответственно [1,8]. Допирование германием (5 at.%) практически не влияет на магнитные свойства [1].

В настоящей работе мы представляем исследование структурных, магнитных, теплофизических свойств  $Pb_3Mn_7O_{15}$ , допированного ионами титана.

### 2. Синтез кристаллов

Монокристаллы  $Pb_3Mn_{7-x}Ti_xO_{15}$  с  $x = 0.05$ , исследованные в настоящей работе, были выращены методом спонтанной кристаллизации из раствора-расплава. Наличие PbO в составе позволило использовать данный оксид в качестве растворителя. Это помогло избежать загрязнения кристалла посторонними примесями и получить кристаллы высокого качества. В качестве исходных компонентов были взяты оксиды высокого качества PbO,  $Mn_2O_3$  и  $TiO_2$  в нужном соотношении. Данная смесь компонентов помещалась в платиновый тигель, нагревалась до 1000°C и выдерживалась при этой температуре в течение 4 h до полной гомогенизации расплава.

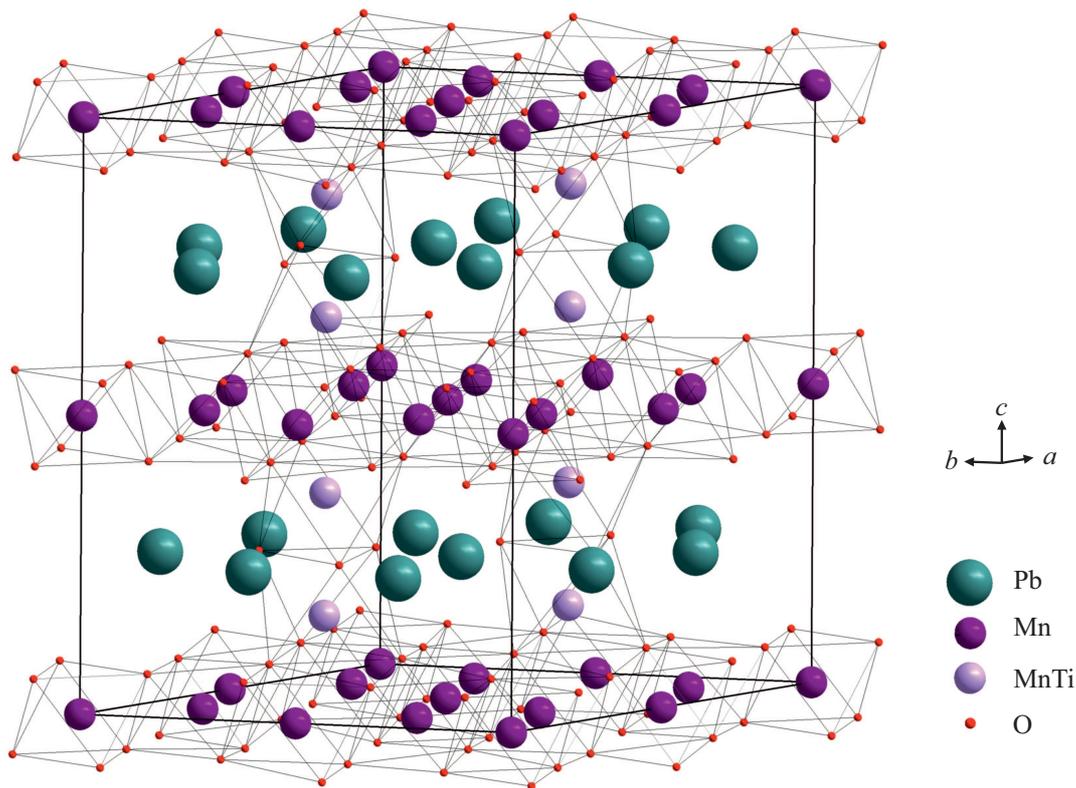


Рис. 1. Кристаллическая структура  $\text{Pb}_3(\text{Mn,Ti})_7\text{O}_{15}$ .

После этого тигель с шихтой охлаждался до  $900^\circ\text{C}$  со скоростью  $dT/dt = 2-5^\circ\text{C/h}$ . Далее печь выключалась и охлаждалась до комнатной температуры. Монокристаллы извлекались из тигля механическим путем. Полученные монокристаллы имели форму пластинок с черной гладкой поверхностью. Пластинки достигали размеров 2–4 mm.

### 3. Структурные свойства

Измерение рентгеновской дифракции на порошковом образце были выполнены с использованием дифрактометра D8 ADVANCE Bruker. Параметры эксперимента и параметры решетки приведены в табл. 1. Координаты атомов и распределение по позициям приведены в табл. 2. В табл. 3 приведены расстояния между металлическими ионами и кислородом.

Мы ожидали, что допирование титаном, так же как и допирование германием стабилизирует ромбоэдрическую структуру и ионы титана будут замещать ионы марганца в плоскостях [1]. Однако в отличие от  $\text{Pb}_3\text{Mn}_{7-x}\text{Ge}_x\text{O}_{15}$  замещение марганца на титан привело к стабилизации гексагональной структуры. Ионы титана заняли позицию в столбиках между плоскостями. Эти позиции в  $\text{Pb}_3\text{Mn}_7\text{O}_{15}$  преимущественно заняты трехвалентным марганцем. Ионы титана могут входить в состав кристалла как в четырехвалентном, так и

Таблица 1. Параметры эксперимента и параметры решетки  $\text{Pb}_3(\text{Mn,Ti})_7\text{O}_{15}$

|                                  |   |
|----------------------------------|---|
| $M_r = 1241$ (4)                 | $Z = 4$   |
| Hexagonal, $P6_3/mcm$            | $D_x = 6.978 \text{ Mg m}^{-3}$   |
| $a = 10.0140$ (2) Å              | Cu $K\alpha_{12}$ radiation, $\alpha = 1.5406$ ,<br>1.5443 Å  |
| $c = 13.6034$ (4) Å              | $T = 300 \text{ K}$   |
| $V = 1181.38$ (6) Å <sup>3</sup> |   |
| D8 ADVANCE Bruker diffractometer | Scan method: step   |
| Data collection mode: reflection | $2\theta_{\min} = 8.00^\circ$ , $2\theta_{\max} = 140.00^\circ$ ,<br>$2\theta_{\text{step}} = 0.02^\circ$ |
| $R_p = 2.985$                    | 8250.4545 data points   |
| $R_{\text{wp}} = 4.129$          | Profile function: PearsonVII  |
| $R_{\text{exp}} = 1.602$         | Preferred orientation correction:   |
| $R_{\text{Bragg}} = 1.97$        | Anisotropic model of PO. Spherical harmonics 2 order. [9]   |

в трехвалентном состоянии. Ионы четырехвалентного титана не являются магнитными ионами, в отличие от ионов трехвалентного титана. Определить валентное со-

**Таблица 2.** Координаты атомов и заселенность позиций  $Pb_3(Mn,Ti)_7O_{15}$ 

| Атом | $x$         | $y$         | $z$         | $B_{iso}^*/B_{eq}$ | Осс. (< 1)       |
|------|-------------|-------------|-------------|--------------------|------------------|
| Pb1  | 0.6114 (2)  | 0.6114 (2)  | 0.75        | 2.59 (7)           | 1                |
| Pb2  | 0.2644 (2)  | 0.2644 (2)  | 0.75        | 3.41 (9)           | 1                |
| Mn1  | 0.8322 (3)  | 0.1678 (3)  | 0.5         | 1.8 (2)            | 1.00 (13)        |
| Ti1  | 0.8322 (3)  | 0.1678 (3)  | 0.5         | 1.8 (2)            | 0.00 (13)        |
| Mn2  | 0.333333    | 0.666667    | 0.1472 (5)  | 0.71 (18)          | <b>0.64 (11)</b> |
| Ti2  | 0.333333    | 0.666667    | 0.1472 (5)  | 0.71 (18)          | <b>0.36 (11)</b> |
| Mn3  | 0.5         | 0.5         | 0.5         | 1.6 (3)            | 1.00 (21)        |
| Ti3  | 0.5         | 0.5         | 0.5         | 1.6 (3)            | 0.00 (21)        |
| Mn4  | 0           | 0           | 0           | 2.5 (5)            | 1.00 (28)        |
| Ti4  | 0           | 0           | 0           | 2.5 (5)            | 0.00 (28)        |
| O1   | 0.4847 (17) | 0.3319 (15) | 0.0808 (12) | 4.4 (3)            | 1                |
| O2   | 0.519 (3)   | 0.170 (2)   | 0.25        | 4.4 (3)            | 1                |
| O3   | 0.156 (2)   | 0.156 (2)   | 0.0719 (15) | 4.4 (3)            | 1                |
| O4   | 0.673 (2)   | 0.673 (2)   | 0.0658 (16) | 4.4 (3)            | 1                |

**Таблица 3.** Длины связей Me–O (Å)

|                       |            |                        |            |
|-----------------------|------------|------------------------|------------|
| Pb1–O1 <sup>i</sup>   | 2.663 (15) | Mn2–O1 <sup>vi</sup>   | 2.027 (13) |
| Pb1–O2 <sup>ii</sup>  | 2.30 (2)   | Mn2–O2 <sup>vii</sup>  | 2.099 (15) |
| Pb2–O2 <sup>ii</sup>  | 2.25 (2)   | Ti2–O1 <sup>vi</sup>   | 2.027 (13) |
| Pb2–O4 <sup>i</sup>   | 2.58 (2)   | Ti2–O2 <sup>vii</sup>  | 2.099 (15) |
| Mn1–O1 <sup>iii</sup> | 1.920 (14) | Mn3–O1 <sup>viii</sup> | 1.951 (14) |
| Mn1–O3 <sup>iv</sup>  | 2.000 (20) | Mn3–O4 <sup>viii</sup> | 1.950 (18) |
| Mn1–O4 <sup>v</sup>   | 1.867 (18) | Ti3–O1 <sup>viii</sup> | 1.951 (14) |
| Ti1–O1 <sup>iii</sup> | 1.920 (14) | Ti3–O4 <sup>viii</sup> | 1.950 (18) |
| Ti1–O3 <sup>iv</sup>  | 2.000 (20) | Mn4–O3                 | 1.840 (19) |
| Ti1–O4 <sup>v</sup>   | 1.867 (18) | Ti4–O3                 | 1.840 (19) |

Симметричные позиции: (i)  $-x + 1, -y + 1, -z + 1$ ; (ii)  $x - y, x, -z + 1$ ; (iii)  $-x + y + 1, y, z + 1/2$ ; (iv)  $x + 1, -x + y, -z + 1/2$ ; (v)  $-x + y + 1, -x + 1, -z + 1/2$ ; (vi)  $x + 1, -x + y + 1, z$ ; (vii)  $-x + 1, -x + y + 1, -z + 1/2$ ; (viii)  $x + 1, -y + 1, z + 1/2$ .

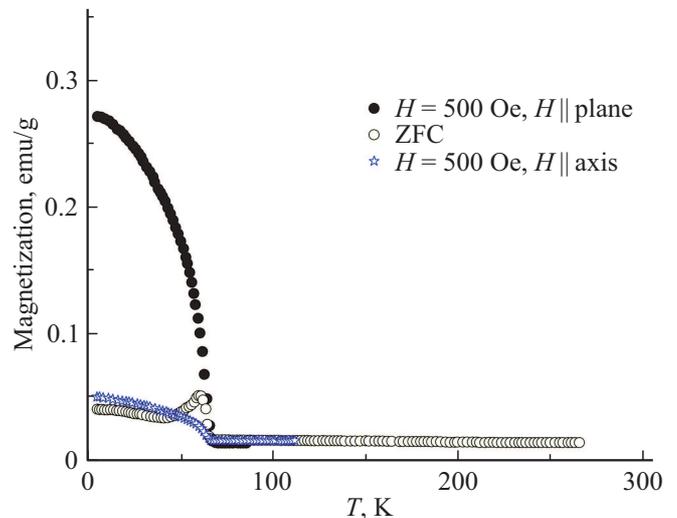
стояние иона в кристалле достаточно не просто, однако валентное состояние титана должно заметно влиять на магнитные свойства исследуемого соединения.

Вероятно, позиция, которую при замещении занимает ион, в большей степени определяется ионным радиусом допирующего иона, а не его валентным состоянием. Ионный радиус  $Ge^{4+}$  составляет всего 0.044 nm, тогда как ионные радиусы  $Ga^{3+}$ ,  $Ti^{4+}$ ,  $Fe^{3+}$  и  $Ni^{2+}$  составляют 0.062; 0.064; 0.067 и 0.078 nm соответственно. Ионные радиусы  $Mn^{3+}$  и  $Mn^{4+}$  составляют 0.052 и 0.07 nm соответственно. Поскольку кристаллографические позиции в плоскости заняты преимущественно четырехвалентным марганцем, ионный радиус которого меньше ионного радиуса трехвалентного марганца, то ион германия с наименьшим радиусом занимает позиции в плоскости, а более крупные ионы независимо от валентности засе-

ляют позиции между плоскостями, которые преимущественно заняты трехвалентным марганцем.

## 4. Результаты и обсуждение

Измерения намагниченности выполнялись на установке Physical Property Measurement System (PPMS Quantum design). На рис. 2 показаны температурные зависимости намагниченности в поле  $H = 500$  Oe когда поле приложено вдоль оси  $c$  (синие звезды) и в плоскости  $ab$  (черные и пустые круги). Измерения в плоскости выполнены в двух режимах: охлаждение в нулевом поле (ZFC) и охлаждение в поле (FC). На кривых намагниченности есть две особенности в области 62 и 35 К. В соединении  $Pb_3Mn_7O_{15}$  наблюдался широкий сглаженный пик в области 140 К, од-



**Рис. 2.** Температурные зависимости намагниченности в поле  $H = 500$  Oe, когда поле приложено вдоль оси  $c$  (синие звезды), и в плоскости  $ab$  (черные и пустые круги).

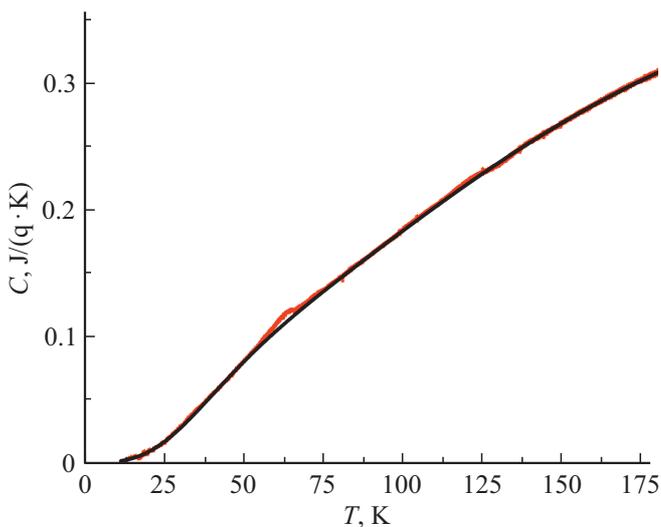


Рис. 3. Температурные зависимости теплоемкости: красная — образец, черная — решеточный вклад.

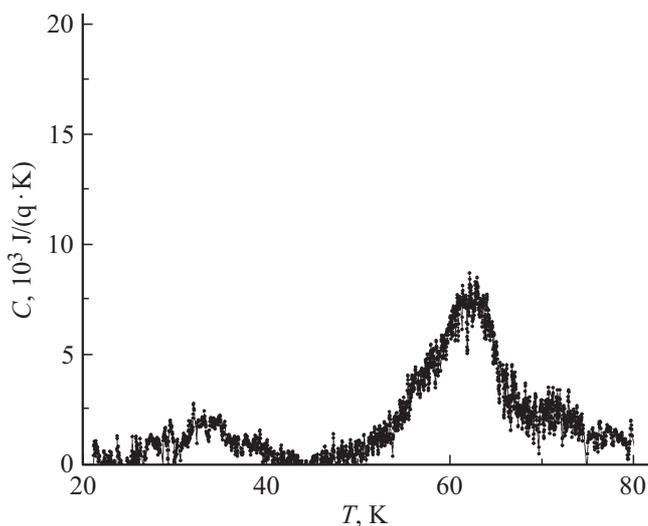


Рис. 4. Аномальная часть теплоемкости.

нако, в  $\text{Pb}_3(\text{Mn,Ti})_7\text{O}_{15}$  этот пик исчезает. При температуре 62 К происходит магнитное упорядочение, а при 35 К вероятно происходит спин-переориентационный переход. Поведение намагниченности соединения  $\text{Pb}_3(\text{Mn,Ti})_7\text{O}_{15}$  очень похоже на поведение намагниченности  $\text{Pb}_3(\text{Mn,Ga})_7\text{O}_{15}$ . В обоих соединениях температура магнитного упорядочения 62 К. В обоих соединениях ион замещает ионы марганца в столбиках между плоскостями. Ионы трехвалентного галлия немагнитные и это ослабляет обменное взаимодействие между слоями. Вероятно, что в исследуемом соединении ионы также немагнитные в четырехвалентном состоянии. Однако поскольку замещающие ионы имеют разную валентность в  $\text{Pb}_3(\text{Mn,Ga})_7\text{O}_{15}$  и  $\text{Pb}_3(\text{Mn,Ti})_7\text{O}_{15}$ , то в плоскостях должно происходить перераспределение  $\text{Mn}^{3+}$  и  $\text{Mn}^{4+}$ , и оно будет различным в этих двух составах.

Мы также провели измерения теплоемкости, которые были проведены на адиабатической установке, представляющей собой упрощенную версию адиабатического калориметра, детально описанную в [10], без внешнего термостатирующего экрана. Измерения были выполнены в диапазоне от 15 до 300 К. При температурах 15–100 К криостат помещался в ванну с жидким гелием, а выше 100 К — в ванну с жидким азотом.

Образец представлял собой прессованную таблетку, помещенную в алюминиевую ячейку массой 125.2 мг, тепловой контакт обеспечивался вакуумной смазкой ArizonN. Теплоемкость ячейки и вакуумной смазки определялись в отдельном эксперименте и учитывались при вычислении теплоемкости исследуемого образца.

На рис. 3 представлены температурные зависимости удельной теплоемкости образца и решетки. Теплоемкость решетки была определена линейной комбинацией функций Дебая и Эйнштейна методом наименьших квадратов, по данным теплоемкости без учета температурного интервала 50–90 К, содержащего аномальную часть. Температуры Дебая и Эйнштейна составили  $a_1 = 239$  К и  $a_3 = 574$  К, с весовыми коэффициентами  $a_0 = 0.61$  и  $a_2 = 0.27$  соответственно.

$$f(x, a) = a_0 \left(\frac{x}{a_1}\right)^3 \int_0^{\frac{a_1}{x}} t^4 \frac{\exp(t)}{(\exp(t) - 1)^2} dt + a_2 \left(\frac{a_3}{x}\right)^2 \frac{\exp\left(\frac{a_3}{x}\right)}{\left(\exp\left(\frac{a_3}{x}\right) - 1\right)^2}$$

Разность полной и решеточных теплоемкостей позволила получить аномальную теплоемкость, содержащую две размытые аномалии с максимумами при температурах 62 и 35 К (рис. 4). На основе аномальной теплоемкости была вычислена температурная зависимость энтропии. Энтропии фазовых превращений составили 1.5 мДж/(q·К) и 0.5 мДж/(q·К) при 62 и 35 К соответственно.

Основываясь на анализе обменной магнитной структуры  $\text{Pb}_3\text{Mn}_7\text{O}_{15}$  [5], мы оценили обменные взаимодействия в  $\text{Pb}_3(\text{Mn,Ti})_7\text{O}_{15}$ . Мы предполагали, что ионы титана вошли в соединение в четырехвалентном состоянии, а распределение трехвалентных и четырехвалентных ионов марганца по позициям было выполнено с учетом экспериментальной магнитной структуры  $\text{Pb}_3\text{Mn}_7\text{O}_{15}$ , а также с учетом длин связи Me–O в

Таблица 4. Заселенность позиций ионами  $\text{Mn}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{4+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$

| Позиция симметрии | $\text{Mn}^{3+}$ | $\text{Mn}^{4+}$ | $\text{Ti}^{4+}$ |
|-------------------|------------------|------------------|------------------|
| 6f                | 1.0              | —                | —                |
| 8h                | 0.64             | —                | 0.36             |
| 12i               | 0.445            | 0.555            | —                |
| 2b                | —                | 1.0              | —                |

Таблица 5. Сравнение обменных взаимодействий  $Pb_3(Mn,Ti)_7O_{15}$  и  $Pb_3Mn_7O_{15}$ 

| Positions                     | $12i-6f$ | $12i-12i$ | $12i-2b$ | $12i-8h$ | $6f-8h$ | $8h-8h$ |
|-------------------------------|----------|-----------|----------|----------|---------|---------|
| $Pb_3(Mn,Ti)_7O_{15}$<br>J(K) | -5.4     | -4.9      | -5.5     | -1.1     | -1.3    | -6.3    |
| $Pb_3Mn_7O_{15}$<br>J(K) [1]  | -8.5     | -6.9      | -3.9     | -1.2     | -3.4    | -15.4   |

соединении  $Pb_3(Mn,Ti)_7O_{15}$  (табл. 3) и приведено в табл. 4.

Для расчета обменных взаимодействий с учетом заселенности различных позиций ионами трех- и четырехвалентного марганца мы использовали величины обменных взаимодействий, полученные в работе [1]. Величины обменных взаимодействий приведены в табл. 5. Присутствие немагнитного иона в „столбиках“ между плоскостями (позиция  $8h$ ) значительно ослабляет обменное взаимодействие между плоскостями. Однако в плоскости все обменные взаимодействия остаются антиферромагнитными и сильно фрустрированы из-за того, что обменные пути формируют треугольные группы.

Вероятно упорядоченные области с ближним порядком, возникающие в районе 140 К, связаны с межплоскостными позициями, когда эти позиции занимают немагнитный ион или другой магнитный ион, формирование таких областей становится невозможным. Так в  $Pb_3(Mn,Ge)_7O_{15}$  сохраняется особенность в области 140–160 К, поскольку ионы германия заселяют позиции в плоскости, тогда как в  $Pb_3(Mn,Ga)_7O_{15}$ ,  $Pb_3(Mn,Ti)_7O_{15}$ ,  $Pb_3Mn_{5.5}Ni_{1.5}O_{15}$  она исчезает.

Расположение ионов в плоскости  $ab$  схоже со структурой Кагоме, а поскольку все обменные взаимодействия в плоскости антиферромагнитны и близки по значению, это приводит к возникновению сильных фрустраций. В результате фрустраций в  $Pb_3Mn_7O_{15}$  магнитные моменты в большинстве позиций ориентируются неколлинеарно, и углы между магнитными моментами близки к 60 и 120 градусам [5]. Поскольку температурные зависимости намагниченности  $Pb_3(Mn,Ti)_7O_{15}$ , измеренные при приложении поля в плоскости  $ab$  и вдоль оси  $c$  при температурах ниже 62 К, схожи с температурными зависимостями намагниченности  $Pb_3Mn_7O_{15}$ , мы предполагаем, что дальний магнитный порядок в  $Pb_3(Mn,Ti)_7O_{15}$  будет подобным магнитному порядку в  $Pb_3Mn_7O_{15}$ .

## 5. Заключение

Таким образом, в работе представлен синтез, исследование структурных, магнитных и теплофизических свойств  $Pb_3Mn_7O_{15}$ , допированного ионами титана. Обнаружено, что ионы титана занимают позиции в „столбиках“ между плоскостями, что приводит к ослаблению обменного взаимодействия между плоскостями. На температурных зависимостях намагниченности и теплоем-

кости обнаружены две аномалии — при 62 и 35 К. При 62 К предположительно возникает дальний магнитный порядок, а при 35 К происходит спин-переориентационный переход, так же как и в  $Pb_3Mn_7O_{15}$ .

## Финансирование работы

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ, Правительства Красноярского края и Красноярского краевого фонда науки в рамках научного проекта № 18-42-240007.

Работа выполнена на оборудовании Красноярского регионального центра коллективного пользования.

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] Е.В. Еремин, Н.В. Волков, К.А.Саблина, О.А. Баюков, М.С. Молокеев, В.Ю. Комаров. ЖЭТФ **151**, 5, 930 (2017).
- [2] J.C.E. Rash, D.V. Sheptyakov, J. Schefer, L. Keller, M. Boehm, F. Gozzo, N.V. Volkov, K.A. Sablina, G.A. Petrakovskii, H. Grimmer, K. Conder, J.F. Löffler. J. Solid State Chem. **182**, 1188 (2009).
- [3] N.V. Volkov, L.A. Solovyov, E.V. Eremin, K.A. Sablina, S.V. Misjul, M.S. Molokeev, A.I. Zaitsev, M.V. Gorev, A.F. Bovina, N.V. Mihashenok. Physica B **407**, 689 (2012).
- [4] S.A.J. Kimber. J. Phys.: Condens. Matter. **24**, 186002 (2012).
- [5] S.A. Ivanov, A.A. Bush, M. Hudl, A.I. Stash, G. Andre', R. Tellgren, V.M. Cherepanov, A.V. Stepanov, K.E. Kamentsev, Y. Tokunaga, Y. Taguchi, Y. Tokura, P. Nordblad, R. Mathieu. J. Mater. Sci.: Mater. Electron **2**, 12562 (2016).
- [6] N.V. Volkov, E.V. Eremin, O.A. Bayukov, K.A. Sablina, L.A. Solov'ev, D.A. Velikanov, N.V. Mikhashenok, E.I. Osetrov, J. Schefer, L. Keller, M. Boehm. J. Magn. Magn. Mater. **342**, 100 (2013).
- [7] A.J. Gatimu, H. Mizoguchi, A. Sleight, M.A. Subramanian. J. Solid State Chem. **183**, 866 (2010).
- [8] T.I. Milenov, P.M. Rafailov, V. Tomov, R.P. Nikolova, V. Skumryev, J.M. Igartua, G. Madariaga, G.A. López, E. Iturbe-Zabalo, M.M. Gospodinov. J. Phys.: Condens. Matter **23** 156001 (2011).
- [9] M. Jarvinen. J. Appl. Cryst. **26**, 525 (1993).
- [10] A.V. Kartashev, I.N. Flerov, N.V. Volkov, K.A. Sablina, Phys. Solid State **50**, 2115 (2008).

Редактор Д.В. Жуманов