

УДК 537.6; 537.9

Е. В. Еремин, Д. А. Смоляков, Р. М. Федорищев, А. О. Густайцев, И. А. Бондарев

ОСОБЕННОСТИ МАГНИТНОГО ПОВЕДЕНИЯ КРИСТАЛЛОВ $Pb_3Mn_7O_{15}$, ДОПИРОВАННЫХ ИОНАМИ Fe, Ga, Ge*

Методом спонтанной кристаллизации из раствора в расплаве были выращены монокристаллы $Pb_3(Mn_{1-x}Fe_x)_7O_{15}$ с $x = 0$, $x = 0,05$, $x = 0,1$, $x = 0,15$, $x = 0,2$ и $Pb_3(Mn_{0,95}Ge_{0,05})_7O_{15}$, $Pb_3(Mn_{0,95}Ga_{0,05})_7O_{15}$. Исследованы их структура и магнитные свойства. Все выращенные кристаллы принадлежат к гексагональной пространственной группе $P6_3/mc$. Обнаружено, что магнитные свойства $Pb_3Mn_7O_{15}$ сильно зависят от уровня допирования как диамагнитными ионами Ga и Ge, так и парамагнитными ионами Fe. Было обнаружено разрушение трехмерного магнитного упорядочения при допировании ионами Ga и ионами Fe в количестве $x > 0,1$.

Ключевые слова: рост кристаллов, мультиферроики, слоистые магнитные системы.

Среди оксидных соединений манганиты с переменной валентностью марганца продолжают оставаться интересными и привлекательными объектами для исследования на протяжении не одного десятилетия. Богатый набор физических свойств, вызванный взаимным влиянием зарядовыми, спиновыми и орбитальными степенями свободы, достаточно доступная возможность управлять их физическими свойствами делают эти материалы многообещающими объектами как для фундаментальных исследований, так и для широкого практического применения.

Систематическому исследованию в основном подвергнуты манганиты с перовскитоподобной структурой $R_{1-x}A_xMnO_3$ (R – редкая земля, A – Ca, Sr, Ba, Pb и др.). В структуре перовскита Mn^{3+} и Mn^{4+} катионы находятся в октаэдрах, которые соединены между собой вершинами. Это обстоятельство играет ключевую роль в картине обменных взаимодействий.

Разнообразие необычных физических явлений, наблюдаемых в примесных перовскитоподобных манганитах, механизмы которых во многом остаются непонятыми, стимулируют активный поиск и изучение других семейств оксидов, содержащих ионы марганца в смешанном валентном состоянии, но не обладающих перовскитоподобной структурой.

Одним из таких перспективных объектов является манганит $Pb_3Mn_7O_{15}$, который изначально содержит ионы марганца различной валентности. Обладая одновременно и магнитным порядком и антисегнетоэлектрической фазой он может дать дополнительную информацию о механизмах магнитоэлектрического взаимодействия.

Ранее были исследованы структурные [1], магнитные [2], калорические [3] транспортные и диэлектрические [4] свойства номинально чистого кристалла $Pb_3Mn_7O_{15}$. Было установлено, что при комнатной температуре он принадлежит к ромбической сингонии и обладает пространственной группой $Pnma$. А при нагревании орторомбическая структура $Pnma$ трансформируется сначала в пространственно моделированную структуру (при $T_1 = 400$ К), затем (при $T_2 = 560$ К) в гексагональную структуру $P6_3/mc$ [5].

Для того чтобы окончательно ответить на вопрос о магнитной структуре $Pb_3Mn_7O_{15}$, нами был выращен ряд кристаллов $Pb_3Mn_7O_{15}$, допированных ионами Fe^{3+} , Ga^{3+} и Ge^{4+} . Замещая ионы марганца парамагнитными и диамагнитными ионами, можно проследить за эволюцией магнитного состояния, что несомненно даст более полную информацию о магнитной структуре этого соединения.

В настоящей работе мы представляем исследование влияния замещения ионов марганца ионами железа, галлия и германия на магнитные и структурные свойства монокристаллов $Pb_3(Mn_{1-x}Me_x)_7O_{15}$ (Me = Fe, Ga и Ge).

Монокристаллы $Pb_3(Mn_{1-x}Me_x)_7O_{15}$ (Me = Fe, Ga и Ge) были выращены методом спонтанной кристаллизации из раствора в расплаве. Выращенные кристаллы имели форму гексагональных пластинок черного цвета с «диаметром», достигающим 40 мм, и толщиной ~ 1 мм. Рентгенографические исследования кристаллов показали, что они кристаллизуются в гексагональной сингонии, пространственная группа $P6_3/mc$. На элементарную ячейку приходится четыре формульные единицы. Кристаллическая структура $Pb_3Mn_7O_{15}$ оказалась изоморфной структуре минерала $Pb_3(Fe, Mn)_4Mn_3O_{15}$, известному как зензинит, она имеет ярко выраженный слоистый характер, и этот факт оказывает сильное влияние на ряд физических свойств. Каждый ион марганца находится в октаэдрическом окружении ионов кислорода. Ионы марганца Mn^{3+} (Fe^{3+} , Ga^{3+}) и Mn^{4+} (Ge^{4+}) содержатся в кристалле в соотношении 4:3 и распределены по неэквивалентным позициям – Me1(12i), Me(6f) и Me(2d), находятся в плоскостях, которые соединены «столбиками», состоящими из двух кислородных октаэдров, образующих позицию Me(8h) (здесь Me = Mn, Fe, Ge или Ga). Мессбауэровские измерения, проведенные на $Pb_3(Mn_{1-x}Fe_x)_7O_{15}$ с $x = 0,05$ и $x = 0,15$, показали, что ионы железа входят в матрицу кристалла только в трехвалентном состоянии. Из кристаллографических и рентгеновских данных следует, что ионы железа замещают в основном ионы марганца в позициях Me2(8h) и Me3(6f) и незначительно в позициях Mn1(12i).

*Исследование выполнено при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации, соглашение № 8365.

Поэтому мы предположили, что эти позиции должны содержать ионы Mn^{3+} . Наличие янтейлеровских ионов Mn^{3+} в этих позициях должно приводить к искажению кислородных октаэдров, в которых находятся эти ионы, что в принципе и наблюдается по кристаллографическим данным. И напротив, практически идеальный кислородный октаэдр позиции Mn4(2d) должен содержать ионы Mn^{4+} . Используя эмпирический метод «bond valence sums» [6], мы предложили следующую модель: позиции Mn1(12i) и Mn3(6f) содержат как ионы Mn^{3+} , так и ионы Mn^{4+} ; наиболее сильно искаженный кислородный октаэдр позиции Mn2(8h) целиком содержит ионы Mn^{3+} и позиция Mn4(2d), обладающая идеальным кислородным октаэдром, целиком содержит ионы Mn^{4+} .

Намагниченности, измеренные на монокристаллах $Pb_3(Mn_{1-x}Fe_x)_7O_{15}$ при направлении магнитного поля вдоль плоскости кристалла зависят от температуры (рис. 1). Для образцов с $x = 0$ низкотемпературное поведение намагниченности и изотермические кривые до 80 кЭ при разных направлениях магнитного поля относительно кристаллографических осей приведены и подробно описаны в работе [3].

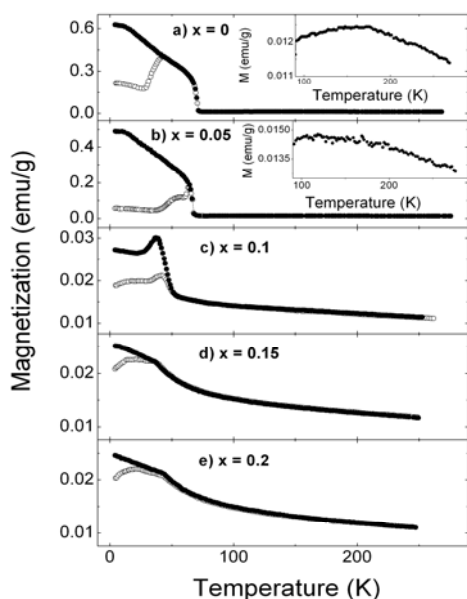


Рис. 1. Температурные зависимости намагниченности $Pb_3(Mn_{1-x}Fe_x)_7O_{15}$ в магнитном поле 500 Э, приложенном в плоскости кристалла

При понижении температуры в районе $T_1 = 160$ К на кривой температурной зависимости намагниченности наблюдается небольшой сильно уширенный пик (рис. 1, а). Природа данной аномалии все еще остается до конца невыясненной, скорее всего она связана с возникновением кластерного упорядочения. При дальнейшем понижении температуры при $T_2 = 70$ К в системе возникает дальний магнитный порядок со слабым спонтанным ферромагнитным моментом, лежащим в плоскости кристалла, который, вероятно, вызван неколлинеарностью магнитных подрешеток.

При $T_3 = 25$ К, по-видимому, имеет место спин-переориентационный переход. Допирование $Pb_3Mn_7O_{15}$ ионами Fe в малых концентрациях ($x = 0,05$) приводит к тому что, величина намагниченности и температура Нееля T_N уменьшаются незначительно, при этом широкий пик при $T_1 = 160$ К становится более размытым и менее четким (рис. 1, б). При дальнейшем увеличении x кардинальным образом изменяется вид кривых намагниченности (рис. 1, в, г, д) – исчезает широкий пик при $T_1 = 160$ К, дальний магнитный порядок не возникает, и температурные зависимости намагниченности с $x \geq 0,1$ проявляют при низких температурах признаки спинового стекла, с характерной дивергенцией намагниченности при различных режимах охлаждения образца (в магнитном поле или без поля).

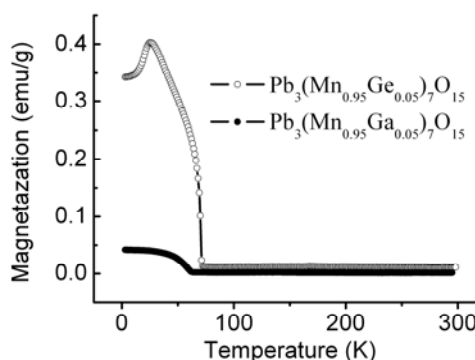


Рис. 2. Температурные зависимости намагниченности $Pb_3(Mn_{0.95}Ge_{0.05})_7O_{15}$ и $Pb_3(Mn_{0.95}Ga_{0.05})_7O_{15}$ в магнитном поле 500 Э, приложенном в плоскости кристалла

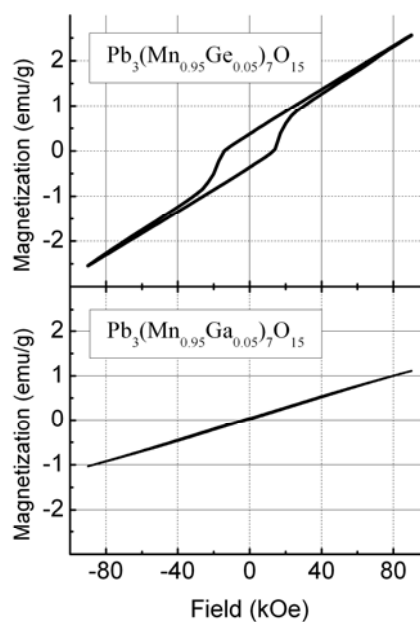


Рис. 3. Полевые зависимости намагниченности $Pb_3(Mn_{0.95}Ge_{0.05})_7O_{15}$ и $Pb_3(Mn_{0.95}Ga_{0.05})_7O_{15}$ в магнитном поле, приложенном в плоскости кристалла и температуре 4,2 К

Температурные зависимости намагниченности для $Pb_3(Mn_{0.95}Ge_{0.05})_7O_{15}$ и $Pb_3(Mn_{0.95}Ga_{0.05})_7O_{15}$, снятые в магнитном поле $H = 500$ Э при направлении магнитного поля вдоль плоскости кристалла представлены на рис. 2. Видно, что наибольшее влияние на магнитное состояние оказывают трехвалентные ионы Ga^{3+} . Температура Нееля $T_N = 64$ К (в противоположность $T_N = 72$ К для допирования германием), магнитный момент уменьшился на порядок, исчез уширенный пик при $T = 160$ К. Кроме того, измерения полевых зависимостей при $T = 2$ К (рис. 3), показывают, что магнитное состояние для $Pb_3Mn_7O_{15}$, допированное ионами Ge^{4+} , практически не отличается от номинально чистого $Pb_3Mn_7O_{15}$: наблюдается всего лишь уменьшение магнитного момента, вызванное обычным диамагнитным разбавлением. Для $Pb_3Mn_7O_{15}$, допированного ионами Ga^{3+} , ситуация меняется кардинальным образом, гистерезис в том виде, в котором наблюдался, отсутствует, и ситуация становится похожа на ту, которая наблюдается для $Pb_3(Mn_{1-x}Fe_x)_7O_{15}$ с $x > 0,1$. Наибольшее влияние на магнитный порядок можно оказать, заменив магнитные ионы диамагнитными в «столбиках», соединяющих ферримагнитно упорядоченные плоскости, а значит, по-нашему мнению, в этих позициях должен находиться трехвалентный марганец.

В заключении можно отметить, что методом спонтанной кристаллизации из раствора в расплаве были выращены монокристаллы $Pb_3(Mn_{1-x}Me_x)_7O_{15}$ ($Me = Fe, Ga$ и Ge). Рентгеноструктурные исследования показали, что все монокристаллы принадлежат к гексагональной пространственной группе Pb_3/mcm . Исследования, проведенные с помощью эффекта Мессбауэра, показали, что ионы железа входят в трехвалентное состояние Fe^{3+} . Магнитные свойства $Pb_3(Mn_{1-x}Fe_x)_7O_{15}$ существенно зависят от уровня допи-

рования ионами железа. Так, при малом допировании $x = 0,05$ вид температурной зависимости намагниченности качественно не изменился. Наблюдаются лишь небольшое уменьшение намагниченности по сравнению с $Pb_3Mn_7O_{15}$ при одном и том же внешнем магнитном поле и уменьшение температуры Нееля T_N . Ситуация меняется кардинальным образом при уровне допирования начиная с $x = 0,1$. Исчезает широкий пик при $T_1 = 160$ К, дальний магнитный порядок не возникает, и температурные зависимости намагниченности с $x \geq 0,1$ проявляют при низких температурах признаки спинового стекла с характерной дивергенцией намагниченности при различных режимах охлаждения образца (в магнитном поле или без поля).

Библиографические ссылки

1. Structural properties of $Pb_3Mn_7O_{15}$ determined from high-resolution synchrotron power diffraction / J.C.E. Rash [et al.] // Sol. St. Chem. Vol. 182. 2009. P. 1188–1192.
2. Magnetic properties of the mixed-valence manganese oxide $Pb_3Mn_7O_{15}$ / N. V. Volkov [et al.] // Phys.: Condens. Matter. Vol. 20. 2008. P. 055217.
3. Heat Capacity of a Mixed-Valence Manganese Oxide $Pb_3Mn_7O_{15}$ / N. V. Volkov [et al.] // Phys.: Condens. Matter. Vol. 20. 2008. P. 445214 (5pp).
4. Dielectric properties of a mixed-valence $Pb_3Mn_7O_{15}$ manganese oxide / N. V. Volkov [et al.] // Phys.: Condens. Matter. Vol. 22. 2008. P. 375901(6 pp).
5. Temperature-dependent features of $Pb_3Mn_7O_{15}$ crystal structure / N V Volkov [et al.] // Phys. 2012. Vol. 407. P. 689.
6. Simon A. J. Kimber. Charge and orbital order in frustrated $Pb_3Mn_7O_{15}$ // Phys.: Condens. Matter. 2012. Vol. 24. P. 186002.

E. V. Eremin, D. A. Smolyakov, R. M. Fedorischev, A. O. Gustaytsev, I. A. Bondarev

PECULIARITIES OF MAGNETIC BEHAVIOR OF CRYSTALS $Pb_3Mn_7O_{15}$ DOPED BY Fe, Ga, Ge IONS

Structure and magnetic properties of $Pb_3(Mn_{1-x}Fe_x)_7O_{15}$ with $x = 0$, $x = 0.05$, $x = 0.1$, $x = 0.15$ and $x = 0.2$ and $Pb_3(Mn_{0.95}Ge_{0.05})_7O_{15}$, $Pb_3(Mn_{0.95}Ga_{0.05})_7O_{15}$ single crystals, grown by spontaneous crystallization from solution in melt, are investigated. All grown crystals belong to the hexagonal space group $P6_3/mcm$. The magnetic properties appeared to be heavily dependent on the level of doping by diamagnetic Ga and Ge ions, as well as by paramagnetic Fe ions. The authors show also the revealed destruction of 3-D magnetic ordering during doping by Ga ions and by Fe ions in the quantity of $x > 0.1$.

Keywords: crystal growth, multiferroics, layered magnetic systems.

© Еремин Е. В., Смоляков Д. А., Федорищев Р. М., Густайцев А. О., Бондарев И. А., 2012