

МАГНИТНЫЕ И СТРУКТУРНЫЕ КОРРЕЛЯЦИИ В КРИСТАЛЛАХ EuMn_2O_5 и BiMn_2O_5 В ПАРАМАГНИТНОЙ ОБЛАСТИ

Е. И. Головенци*, В. А. Санина, А. В. Бабинский

Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе Российской академии наук
194021, Санкт-Петербург, Россия

Поступила в редакцию 24 октября 1996 г.

Проведено экспериментальное исследование магнитных и диэлектрических свойств кристаллов EuMn_2O_5 и BiMn_2O_5 в широкой области температур 4.2–250 К, включая область $T \gg T_N \simeq 40$ К. В обоих кристаллах в парамагнитной области для магнитной восприимчивости наблюдаются существенные отклонения от закона Кюри–Вейса, которые мы связываем с наличием в широкой области температур скоррелированных областей магнитного порядка. В этой же области температур $T > T_N$ наблюдались особенности и в диэлектрических свойствах кристаллов, которые также, как и при $T < T_N$, скоррелированы с магнитными свойствами.

1. ВВЕДЕНИЕ

Кристаллы серии RMn_2O_5 ($\text{R}^{3+}\text{Mn}^{3+}\text{Mn}^{4+}\text{O}_5^{2-}$, R^{3+} — редкоземельный ион или Bi^{3+}) относятся к классу магнитоэлектрических кристаллов, для которых магнитный и структурный фазовые переходы происходят при одной и той же температуре $T \simeq 40$ К [1–6]. При комнатной температуре эти кристаллы имеют орторомбическую симметрию, описываемую пространственной группой $Pbam$ [7,8]. Нейтронографические исследования ряда кристаллов RMn_2O_5 [9–13] показали, что при температуре $T \leq 40$ К возникает магнитное упорядочение с несоизмерным вектором распространения $\mathbf{k} = (0.5, 0, \kappa)$, где $0.16 < \kappa < 0.37$ для кристаллов с различными редкоземельными ионами. Магнитные исследования RMn_2O_5 при температурах 16–22 К часто обнаруживали еще один магнитный фазовый переход. В ряде кристаллов RMn_2O_5 при температурах существования дальнего магнитного порядка наблюдался линейный магнитоэлектрический эффект и пирозэффект [3–6].

В данной работе исследуются магнитные и диэлектрические свойства кристаллов EuMn_2O_5 и BiMn_2O_5 в парамагнитной области температур. Ранее для EuMn_2O_5 было показано, что магнитные фазовые переходы при температурах 18 К и 40 К сопряжены со структурными фазовыми переходами [1, 2]. В [3] было также показано, что при $T < 40$ К в EuMn_2O_5 имеет место линейный магнитоэлектрический эффект, что позволило авторам заключить, что структурный фазовый переход при $T \simeq 35$ К является переходом в нецентросимметричную пространственную группу.

Согласно нейтронографическим данным [13] в EuMn_2O_5 при $T < T_N$ возникает магнитная несоизмерная структура с вектором распространения $\mathbf{k} = (0.5, 0, 0.33)$, а при температуре $T < 18$ К появляется магнитная сверхструктура с несоизмерным вектором

*E-mail: EGOL@golov.ioffe.rssi.ru

распространения, близким к вектору \mathbf{k} . Совместный анализ данных работ [2, 13] позволяет предположить, что возникновение сложной магнитной структуры и сопряженное с этим изменение кристаллической структуры, по-видимому, связаны с наличием множественных, практически эквивалентных магнитных обменных связей ионов Mn^{3+} и Mn^{4+} через ионы кислорода.

В данной работе будет продемонстрировано, что и в парамагнитной области температур ($T_N < T < 250$ К) также наблюдается корреляция магнитных и диэлектрических свойств исследуемых кристаллов, что, вероятно, обусловлено наличием при этих температурах ограниченных магнитных скоррелированных областей.

В работе проводится сравнительный анализ магнитных и диэлектрических свойств кристаллов EuMn_2O_5 и BiMn_2O_5 . В кристалле EuMn_2O_5 имеются две магнитные подсистемы — подсистема ионов марганца (Mn^{3+} и Mn^{4+}) и подсистема ионов Eu^{3+} . Ионы Eu^{3+} в основном состоянии 7F_0 немагнитны. Однако первое возбужденное состояние этих ионов (7F_1), отстоящее по энергии от основного состояния на величину ~ 300 см $^{-1}$, является магнитным (т. е. ионы Eu^{3+} образуют ван-флековскую парамагнитную подсистему). Мы полагаем, что магнитные подсистемы ионов Mn^{3+} и Mn^{4+} подобны для обоих исследуемых кристаллов. Таким образом, магнитные свойства кристалла BiMn_2O_5 позволяют судить о магнитных свойствах подсистемы ионов марганца и в кристалле EuMn_2O_5 (так как ионы Bi^{3+} немагнитны).

В парамагнитной области скоррелированные аномалии магнитной и диэлектрической восприимчивостей наблюдаются как в BiMn_2O_5 , так и в EuMn_2O_5 . Однако диэлектрические свойства EuMn_2O_5 имеют некоторые особенности, которые, видимо, обусловлены влиянием термовозбужденных ионов Eu^{3+} .

2. МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА BiMn_2O_5 И EuMn_2O_5

Статическая магнитная восприимчивость изучалась на вибрационном магнитометре в диапазоне температур 4.2–250 К вдоль трех главных осей кристаллов. Монокристаллы BiMn_2O_5 и EuMn_2O_5 выращивались по технологии, описанной в работе [1], и представляли собой блестящие, хорошо ограненные пирамиды размерами $5 \times 4 \times 4$ мм 3 . Проводился рентгеновский фазовый анализ, подтвердивший при комнатной температуре ромбическую симметрию с пространственной группой $Pbam$. Ориентировка кристаллов проводилась рентгенографическим способом с точностью порядка 1°.

Низкотемпературные магнитные свойства EuMn_2O_5 изучались в работе [2], а кристалла BiMn_2O_5 — в работе [14]. В данной работе нас интересовали главным образом магнитные свойства этих кристаллов в парамагнитной области температур. На рис. 1 видны особенности на температурных зависимостях обратной восприимчивости при температурах вблизи 40 К и 20 К (последняя для EuMn_2O_5). Как отмечалось во Введении, особенность вблизи 40 К во всех кристаллах класса RMn_2O_5 вызывается обычно возникновением дальнего магнитного порядка, что для ряда кристаллов, включая EuMn_2O_5 [13] и BiMn_2O_5 [14], подтверждено нейтронографическими исследованиями.

Парамагнитная восприимчивость для BiMn_2O_5 является изотропной, в то время как для EuMn_2O_5 восприимчивость вдоль оси c (χ_c) отличается от близких между собой значений для осей a и b ($\chi_{a,b}$) (см. рис. 1). Из рис. 1 видно также, что величины парамагнитной восприимчивости при $T > 40$ К для обоих кристаллов близки и, следовательно, характеризуют главным образом вклад от ионов Mn^{3+} и Mn^{4+} . Обычно

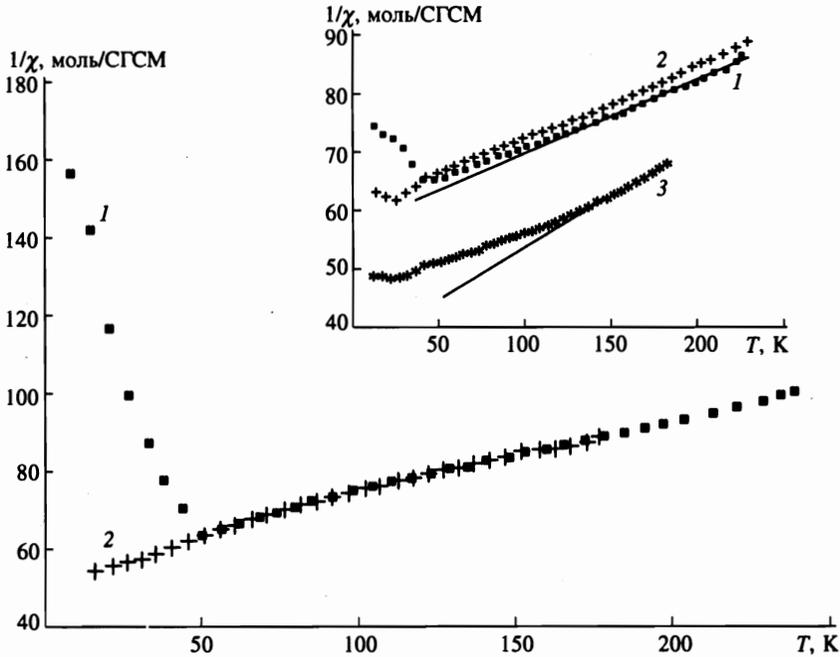


Рис. 1. Температурная зависимость обратной магнитной восприимчивости для кристалла BiMn_2O_5 . Зависимость 1 относится к случаю, когда внешнее постоянное магнитное поле ориентировано вдоль оси a кристалла ($H \parallel a$), 2 — $H \parallel c$. На вставке — та же самая зависимость для EuMn_2O_5 : 1 соответствует случаю $H \parallel a$, 2 — $H \parallel b$, 3 — $H \parallel c$

для парамагнетиков с ионами Eu^{3+} величина ван-флековской восприимчивости порядка 10^{-2} CGSM/моль (см. [15]), т. е., вообще говоря, того же порядка, что и измеряемая нами суммарная парамагнитная восприимчивость кристалла EuMn_2O_5 . Кроме того, ван-флековская парамагнитная восприимчивость может быть анизотропной. Согласно [16], редкоземельные ионы с целочисленным полным моментом J (для состояния 7F_1 величина $J = 1$), как правило, обладают изинговской анизотропией и именно такого типа анизотропию мы вправе ожидать от ван-флековской парамагнитной восприимчивости ионов Eu^{3+} . В результате из анализа рис. 1 можно сделать заключение, что вклад ван-флековской восприимчивости ионов Eu^{3+} приводит к анизотропии парамагнитной восприимчивости кристалла EuMn_2O_5 и обуславливает отличие величины χ_c от значений $\chi_{a,b}$.

Из рис. 1 видно также, что парамагнитная восприимчивость для обоих кристаллов существенно отклоняется от закона Кюри–Вейса. При температуре $T \approx 130$ К угол наклона зависимости обратной восприимчивости от температуры изменяется для обоих кристаллов, что особенно отчетливо проявляется для EuMn_2O_5 вдоль оси c кристалла. Если попытаться обработать зависимость обратной восприимчивости от температуры по парамагнитному закону $\chi = C/(T + \Theta_N)$ для антиферромагнетиков в двух температурных интервалах $40 \text{ К} < T < 130 \text{ К}$ и $T > 130 \text{ К}$, то для EuMn_2O_5 вдоль оси c оказывается, что величины парамагнитной температуры Нееля Θ_N значительно превышают реальное значение $T_N \approx 40 \text{ К}$ и составляют соответственно -430 К и -270 К . При этом величины эффективных моментов для указанных выше интервалов темпера-

тур равны соответственно $\mu_{eff}^c = 8.7\mu_B$ и $\mu_{eff}^c = 7.3\mu_B$. Эти моменты приблизительно равны сумме эффективных моментов двух ионов Mn^{3+} и Mn^{4+} (см., например, [17]). Отметим, что для ориентаций вдоль осей **a** и **b** в кристалле $EuMn_2O_5$, а также для всех ориентаций в кристалле $ViMn_2O_5$ получены аналогичные соотношения для величин Θ_N и T_N и близкие значения для величин μ_{eff} .

3. ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА $ViMn_2O_5$ И $EuMn_2O_5$

Из монокристаллов $ViMn_2O_5$ и $EuMn_2O_5$ были вырезаны пластинки толщиной 150–200 мкм), перпендикулярные главным осям кристаллов (**a**, **b**, **c**). На основе этих пластинок были изготовлены конденсаторы путем напыления контактов из золота площадью 2×2 мм². Проводились измерения действительной части диэлектрической восприимчивости (ϵ') и диэлектрических потерь ($tg \delta$) в диапазонах температур 4.2–250 К и частот 100 Гц–20 кГц.

Для $EuMn_2O_5$ диэлектрические исследования, когда переменное электрическое поле прикладывалось вдоль осей **a**, **b** и направления $[110]$ ($e \parallel a, b, [110]$), выполнены в работе [1]. В данной работе подобные исследования проведены для $ViMn_2O_5$ (для всех главных осей кристалла) и для $EuMn_2O_5$ в случае $e \parallel c$. Для парамагнитной области диэлектрические исследования вдоль оси **c** являются наиболее информативными, так как только при ориентации $e \parallel c$ в области температур $T_N < T < 250$ К наблюдаются

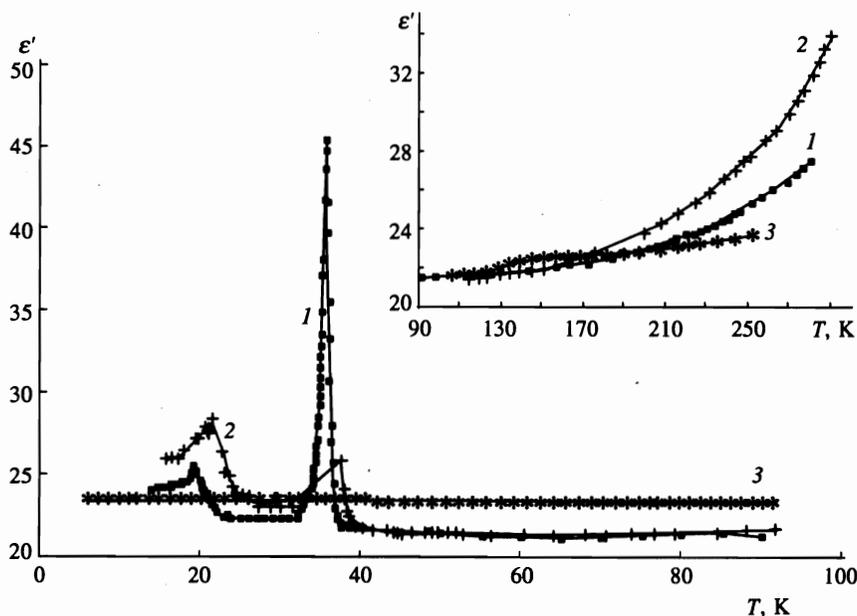


Рис. 2. Температурная зависимость действительной части диэлектрической восприимчивости $EuMn_2O_5$ для трех ориентаций переменного электрического поля относительно главных осей кристалла: кривая 1 — случай $e \parallel a$, кривая 2 — $e \parallel b$, кривая 3 — $e \parallel c$. Частота 1 кГц. На вставке — та же зависимость для другого интервала температур и в более крупном масштабе по ϵ'

диэлектрические аномалии. Отметим, что и излом на зависимости обратной магнитной восприимчивости от температуры (см. рис. 1) наиболее четко проявляется для ориентации вдоль оси c . В то же время в низкотемпературной области (при $T < T_N$) аномалии магнитной восприимчивости сопровождаются особенностями диэлектрических восприимчивости и потерь для направлений в плоскости ab (см. рис. 2 для EuMn_2O_5).

На вставке рис. 2 видно, что для EuMn_2O_5 при ориентации $e \parallel c$ наблюдается довольно слабая аномалия зависимости $\epsilon'(T)$ при температуре $T \sim 140\text{--}150$ К. Сильный рост ϵ' начинается при более высокой температуре ($T > 250$ К). Этот рост для ориентаций $e \parallel a, b, [110]$ изучался в работе [1], и было показано, что он обусловлен структурно скоррелированными состояниями, возникающими при достаточном термозаселении первого возбужденного уровня ионами Eu^{3+} .

На рис. 3 и 4 показаны диэлектрические аномалии, которые наблюдаются в кристалле EuMn_2O_5 при ориентации $e \parallel c$, и их частотная дисперсия. Как видно, ступенчатая аномалия $\Delta(\epsilon')/\epsilon'$ имеет наибольшую относительную величину ($\approx 5\%$), но проявляется вполне отчетливо.

Наблюдаемая для EuMn_2O_5 низкочастотная дисперсия диэлектрических свойств характерна для структурных стекол [18] и обычно обусловлена сосуществованием релаксаторов с широким набором времен релаксации $\tau_{\min} \ll \tau \ll \tau_{\max}$. Полагая, что для EuMn_2O_5 реализуется структурное стекловое состояние, проведем анализ диэлектрической восприимчивости в аномальной дисперсионной области, направленный на определение характерных величин такого состояния.

Пусть значение температуры $T = T_{\max}$ соответствует температуре максимума тангенса угла потерь на фиксированной частоте ω_1 (рис. 4). Можно убедиться, что зависимость времени релаксации τ от температуры, соответствующего $T = T_{\max}$, удовлетворяет закону Аррениуса и $\tau = 1/\omega_1 = \tau_0 \exp(E_A/k_B T)$. При этом, как видно из рис. 5, для EuMn_2O_5 имеются два линейных участка зависимости $\ln \tau$ от T с изломом при значениях $T_{\max} = T_{cr} \approx 130$ К и $\tau = \tau_{cr} \approx 1.5 \cdot 10^{-4}$ с. Значения характерных величин активационного барьера E_A и τ_0 для высокотемпературного (и одновременно высокочастотного) участка отличаются существенным образом от значений этих величин для низкотемпературного (и низкочастотного) линейного участка. Для области температур $T < 130$ К имеем $E_A \approx 0.04$ эВ, $\tau_0 \approx 4 \cdot 10^{-6}$ с. Для области температур $T > 130$ К $E_A \approx 0.17$ эВ, $\tau_0 \approx 10^{-11}$ с. Видно, что значения активационных барьеров сильно различаются. При этом более низкой температуре соответствует меньшая величина E_A . Величины же характеристических времен релаксации τ_0 при этом отличаются на пять порядков.

Итак, для структурного стекловое состояние в EuMn_2O_5 имеются критическая температура $T \approx 130$ К и критическое время релаксации $\tau = \tau_{cr} \approx 1.5 \cdot 10^{-4}$ с (т.е. критический масштаб области скоррелированных состояний), при которых свойства стекловое состояние изменяются скачком. В области температур $T_N < T \leq 130$ К в кристалле EuMn_2O_5 имеется сильная дисперсия, обусловленная наличием широкого набора состояний с малым активационным барьером и длинными характерными временами релаксации, т.е. в этой области температур имеются достаточно крупные структурно скоррелированные, но слабо связанные с решеткой области. В то же время для $T \geq 130$ К имеются более мелкие по масштабу (с малыми характерными временами релаксации τ_0) структурно скоррелированные области, имеющие большую величину активационного барьера. При $T \approx 130$ К характер структурно скоррелированных областей в кристалле изменяется довольно резко. Напомним, что при этой же температуре так-

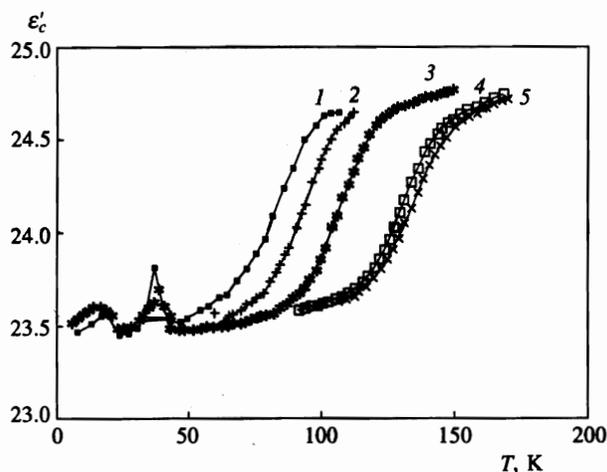


Рис. 3. Температурные зависимости действительной части диэлектрической восприимчивости кристалла EuMn_2O_5 для ряда частот. Переменное электрическое поле ориентировано вдоль оси c кристалла. Кривая 1 соответствует частоте 230 Гц, кривая 2 — 500 Гц, кривая 3 — 1 кГц, кривая 4 — 5 кГц, кривая 5 — 20 кГц

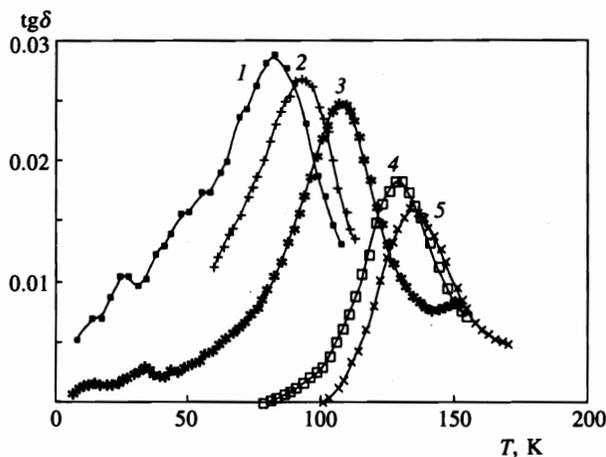


Рис. 4. Температурные зависимости тангенса диэлектрических потерь кристалла EuMn_2O_5 для ряда частот. Переменное электрическое поле ориентировано вдоль оси c кристалла. Кривая 1 соответствует частоте 200 Гц, кривая 2 — 500 Гц, кривая 3 — 1 кГц, кривая 4 — 10 кГц, кривая 5 — 20 кГц

же наблюдалось изменение и магнитных свойств кристалла EuMn_2O_5 . Таким образом, при температурах $T > T_N$, когда дальний магнитный порядок отсутствует, экспериментально обнаруживаются корреляции магнитных и структурных свойств в кристаллах EuMn_2O_5 .

Как уже отмечалось выше, вклад термовозбужденных ионов Eu^{3+} приводит к кооперативным структурным корреляциям в кристалле EuMn_2O_5 лишь при $T > 250$ К [1]. Поэтому наблюдаемые аномалии диэлектрической восприимчивости и корреляции в магнитных и структурных свойствах при $T_N < T < 250$ К естественно связать с подси-

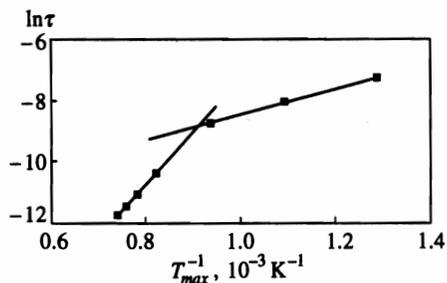


Рис. 5. Зависимость $\ln \tau$ от T_{max}^{-1} для EuMn_2O_5 . Остальные пояснения в тексте

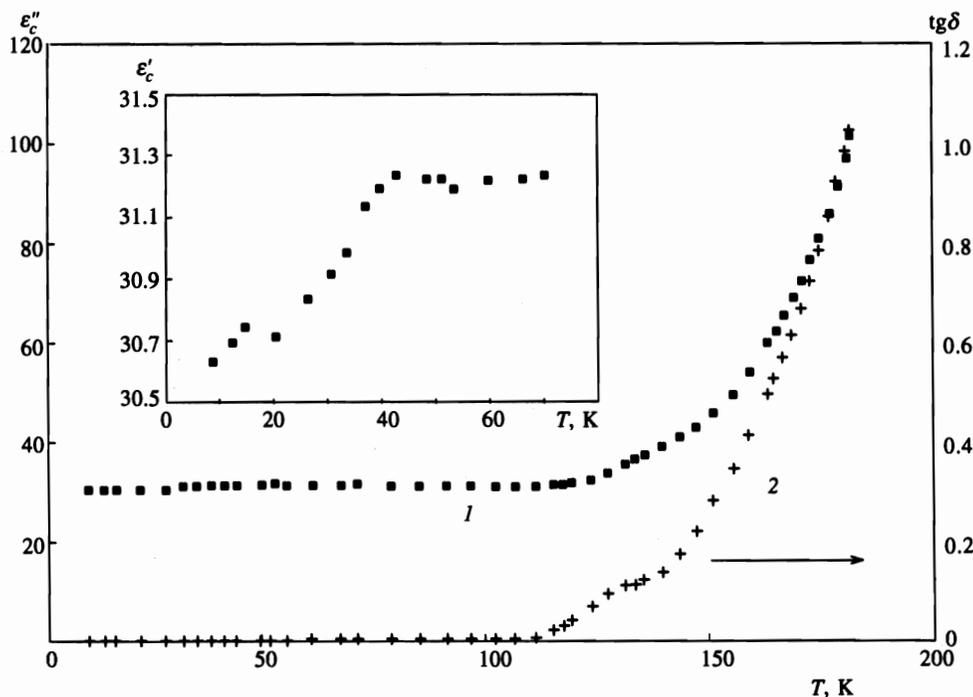


Рис. 6. Температурная зависимость действительной части диэлектрической восприимчивости (1) и тангенса диэлектрических потерь (2) для кристалла BiMn_2O_5 . Частота 140 Гц. Переменное электрическое поле ориентировано вдоль оси c кристалла. На вставке — зависимость ϵ'_c от T в тех же условиях, но для области низких температур

стемой ионов Mn^{3+} и Mn^{4+} . В этой связи представляло интерес провести исследование диэлектрической восприимчивости и в кристаллах BiMn_2O_5 (рис. 6, 7). Из рис. 6 видно, что при температурах ниже 120–130 К величина ϵ'_c не зависит от температуры и близка к фоновой ϵ'_c для EuMn_2O_5 (рис. 3). При температуре $T \sim 130$ К (на фоне высокотемпературного роста величин ϵ'_c и $\text{tg } \delta$) для BiMn_2O_5 наблюдаются намечающийся максимум $\text{tg } \delta$ и рост величины ϵ'_c , который предшествует основному высокотемпературному росту (рис. 6, 7). К сожалению, высокотемпературный рост диэлектрической восприимчивости в BiMn_2O_5 начинается при более низких температурах ($T > 180$ К), чем в EuMn_2O_5 .

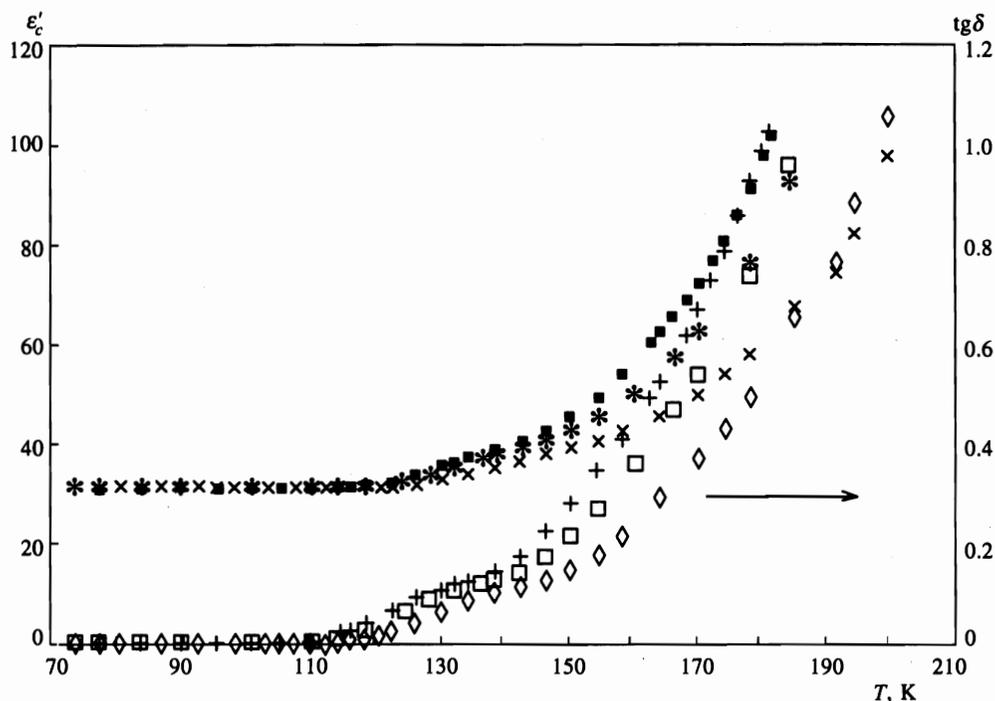


Рис. 7. Температурные зависимости действительной части диэлектрической восприимчивости и тангенса диэлектрических потерь BiMn_2O_5 для ряда частот: точки \bullet и $+$ соответствуют ϵ' и $\text{tg } \delta$ на частоте 140 Гц, $*$ и \square — 230 Гц, \times и \diamond — 700 Гц. Переменное электрическое поле ориентировано вдоль оси c кристалла

Как видно из рис. 7, в BiMn_2O_5 нет той сильной частотной дисперсии, которая наблюдалась в кристалле EuMn_2O_5 при температурах $T_N < T < 130$ К (рис. 3, 4). Имеется лишь слабая дисперсия вблизи температуры 130 К, и она может быть связана с обычными релаксационными процессами. Как видно из сравнения рис. 4 и рис. 6 и 7, диэлектрические потери в BiMn_2O_5 значительно больше, чем в EuMn_2O_5 . Релаксационные процессы в BiMn_2O_5 изучались в работе [19], в которой оценена величина характерного активационного барьера для релаксатора $E_A \sim 0.15$ эВ. Близкая величина получена и в наших экспериментах. Отметим также, что величина E_A для BiMn_2O_5 близка к значению E_A для высокотемпературного (высокочастотного) участка для EuMn_2O_5 .

Таким образом, и в BiMn_2O_5 при температуре $T \sim 130$ К, которая значительно превышает $T_N \simeq 40$ К, возникают скоррелированные особенности в диэлектрических и магнитных свойствах. Эти особенности менее ярко выражены чем в EuMn_2O_5 , тем не менее проявляются в эксперименте и при той же температуре, при которой изменяются свойства EuMn_2O_5 . В результате можно считать, что обсуждаемые особенности в магнитных и структурных свойствах кристаллов EuMn_2O_5 и BiMn_2O_5 обусловлены главным образом ионами марганца.

4. МАГНИТНЫЕ И СТРУКТУРНЫЕ КОРРЕЛЯЦИИ. ИНТЕРПРЕТАЦИЯ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ

Рассматриваемые в данной работе кристаллы содержат ян-теллеровский магнитный ион Mn^{3+} . Мы полагаем, что наблюдаемая корреляция магнитных и структурных свойств в этих кристаллах обусловлена именно ян-теллеровской природой этих ионов.

Обращает на себя внимание тот факт, что особенности структурного стеклового состояния в $EuMn_2O_5$ аналогичны особенностям орбитального стеклового состояния, наблюдавшегося ранее в кристалле Eu_2CuO_4 , содержащем ян-теллеровский ион Cu^{2+} [20]. В температурном интервале $120\text{ K} \leq T < 250\text{ K}$ в Eu_2CuO_4 также наблюдалась аномальная дисперсия диэлектрической восприимчивости с малым активационным барьером и длинными временами релаксации, которая при $T > 250\text{ K}$ резко изменяла свой характер. Аномалии диэлектрической восприимчивости Eu_2CuO_4 , так же как и в анализируемых нами кристаллах, коррелировали с особенностями антиферромагнитного состояния.

В работе [20] полагалось, что аномальные диэлектрические свойства Eu_2CuO_4 обусловлены состоянием орбитального стекла, индуцированного двумерными антиферромагнитными спиновыми флуктуациями с большими корреляционными радиусами. В данной работе мы попытаемся применить модель орбитального стекла [20] к исследуемым кристаллам и понять, почему в $EuMn_2O_5$ имеет место аналогичное стекловое состояние, а в родственном кристалле $BiMn_2O_5$ такое состояние не наблюдается.

В основе модели орбитального стекла [20] заложены два главных предположения: 1) вырожденное основное орбитальное состояние ионов Cu^{2+} (тетрагональный дублет $l_z = \pm 1$ с волновыми функциями d_{xz}, d_{yz}); 2) орбиталь-орбитальное взаимодействие через спиновые флуктуации превышает орбиталь-орбитальное взаимодействие через фононы. В [20] речь шла об эффекте Яна-Теллера, в котором роль вибронных взаимодействий играли взаимодействия через спиновые флуктуации. Особенностью орбиталь-орбитального взаимодействия через спиновые флуктуации в Eu_2CuO_4 являлось дальное действие и изменение знака на каждой постоянной решетки. Дальное действие определялось радиусом корреляции спиновых флуктуаций и значительно усиливало взаимодействие.

Основное орбитальное состояние иона Mn^{3+} в изучаемых кристаллах не установлено в настоящее время. Ион Mn^{3+} имеет нестандартное ближайшее окружение — находится внутри искаженной квадратной пирамиды (см. [2, 8]). Будем полагать, что основным орбитальным состоянием ионов Mn^{3+} в кристаллах $EuMn_2O_5$ и $BiMn_2O_5$ является тетрагональный дублет, возникающий при расщеплении основного орбитального триплета $\Gamma_5^4(t_{2g})$ в кубической решетке (обозначения состояний, как в [21]).

Из анализа магнитных свойств кристаллов $EuMn_2O_5$ и $BiMn_2O_5$ следует (см. разд. 2), что в парамагнитной области имеется существенное различие между величинами парамагнитной Θ_N и реальной температуры T_N . Такое различие может быть обусловлено существованием при $T > T_N$ скоррелированных ограниченных областей магнитного порядка. Известно, что в изучаемых кристаллах имеется несколько обменных интегралов различной величины и знака между соседними парами магнитных ионов [2, 9].

В работе [2] были рассмотрены обменные связи между ионами $Mn^{3+}-Mn^{3+}$, $Mn^{4+}-Mn^{4+}$ и $Mn^{3+}-Mn^{4+}$ через ионы O^{2-} в решетке кристаллов RMn_2O_5 . Подсистема ионов Mn^{4+} образует квазиодномерные цепочки, вытянутые вдоль оси c . Для ионов Mn^{3+} имеются близко расположенные пары в плоскостях ab с координатой $c = 1/2$. Видимо,

связь между ионами Mn^{3+} – Mn^{4+} и определяет температуру Нееля кристалла. Однако при температурах $T > T_N \simeq 40$ К могут сохраняться области скоррелированного магнитного порядка, обусловленные обменными связями Mn^{3+} – Mn^{3+} и Mn^{4+} – Mn^{4+} . Отметим также, что термозаселение ионами Eu^{3+} низкорасположенного магнитного возбужденного уровня 7F_1 также может способствовать возникновению (или укрупнению уже имеющихся) скоррелированных областей магнитного порядка в кристаллах $EuMn_2O_5$ за счет включения обменных связей Eu^{3+} – Mn^{3+} , Mn^{4+} . Последняя возможность отсутствует в кристаллах $BiMn_2O_5$, так что в кристаллах $EuMn_2O_5$ скоррелированные области магнитного порядка могут превышать такие же области в кристаллах $BiMn_2O_5$.

Таким образом, в кристаллах $EuMn_2O_5$ и $BiMn_2O_5$ при температурах $T > T_N$ имеются собственные (не обусловленные дефектами или примесями и не замороженные ими) ограниченные области магнитного порядка, т.е. при $T > T_N$ существуют спиновые флуктуации с корреляционными радиусами масштаба размера этих областей. Изменение наклона зависимости обратной магнитной восприимчивости от температуры при $T \simeq 130$ К для обоих кристаллов $EuMn_2O_5$ и $BiMn_2O_5$ говорит о том, что при этой температуре в подсистеме ионов Mn^{3+} и Mn^{4+} происходит изменение магнитного состояния. Естественно предположить, что при этой температуре резко уменьшается корреляционный радиус магнитных флуктуаций.

Таким образом, предполагаемое вырожденное орбитальное состояние для ионов Mn^{3+} и наличие при температурах $T > T_N$ спиновых флуктуаций обеспечивают возможность существования в кристаллах $EuMn_2O_5$ и $BiMn_2O_5$ орбиталь-орбитального взаимодействия через спиновые флуктуации. Это взаимодействие существует наряду с обычным вибронным ян-теллеровским взаимодействием для ионов Mn^{3+} (орбиталь-орбитальным взаимодействием через фононы). Если преобладает взаимодействие через спиновые флуктуации, то реализуется магнетонный аналог эффекта Яна–Теллера и может возникнуть состояние орбитального стекла. Если же преобладает вибронное ян-теллеровское взаимодействие, то имеет место обычный вибронный эффект Яна–Теллера для ионов Mn^{3+} . При магнетонном характере эффекта Яна–Теллера расщепление тетрагонального дублета происходит, главным образом, за счет спиновых флуктуаций при малом искажении решетки. Для обычного вибронного эффекта Яна–Теллера расщепление орбитального дублета сопровождается, главным образом, локальным искажением решетки.

Как уже отмечалось выше (см. также [20]), орбиталь-орбитальное взаимодействие через спиновые флуктуации является дальнедействующим, и его величина определяется корреляционным радиусом спиновых флуктуаций. Поэтому в кристаллах $EuMn_2O_5$, в которых могут существовать спиновые флуктуации с большими корреляционными радиусами по сравнению с $BiMn_2O_5$, орбиталь-орбитальное взаимодействие через спиновые флуктуации может превышать такое же взаимодействие для $BiMn_2O_5$. В результате мы можем понять различие в диэлектрических свойствах, наблюдаемое в кристаллах $EuMn_2O_5$ и $BiMn_2O_5$, если принять, что для $EuMn_2O_5$ при температурах $T_N < T < T_{cr} \sim 130$ К преобладает орбиталь-орбитальное взаимодействие через спиновые флуктуации, а при $T > T_{cr}$ и для $BiMn_2O_5$ во всей области температур преобладает орбиталь-орбитальное взаимодействие через фононы. Такая картина согласуется с экспериментально полученными значениями величин активационных барьеров и характерных времен жизни и объясняет причину довольно резкого изменения этих параметров при $T = T_{cr}$ и $\tau = \tau_{cr}$. Для скоррелированных областей, обладающих критическим размером, величины орбиталь-орбитального взаимодействия через магноты

и через фононы равны между собой при всех температурах. При $T = T_{cr} \simeq 130$ К наиболее вероятный размер скоррелированной области (соответствующий максимуму плотности состояний) является одновременно и критическим.

Таким образом, для обоих изучаемых кристаллов корреляции магнитных и структурных свойств обусловлены ян-теллеровской природой ионов Mn^{3+} . Различие в диэлектрических свойствах кристаллов $EuMn_2O_5$ и $BiMn_2O_5$ связано с вкладом термовозбужденных ионов Eu^{3+} . В $EuMn_2O_5$ благодаря наличию магнитных термовозбужденных ионов Eu^{3+} при $T > T_N$ имеются магнитные флуктуации с большими корреляционными радиусами. Именно это приводит к появлению аномальной диэлектрической дисперсии, наблюдаемой в $EuMn_2O_5$ в интервале температур $40 \text{ К} < T \leq 130 \text{ К}$. При этом ограничение интервала температур сверху и снизу обусловлено следующими обстоятельствами. При $T > 130 \text{ К}$, хотя концентрация термовозбужденных ионов Eu^{3+} нарастает, разрываются обменные связи в марганцевой подсистеме, обеспечивающие существование магнитных флуктуаций с достаточно большими корреляционными радиусами. При температурах же $T \leq 40 \text{ К}$ в области дальнего магнитного порядка, во-первых, магнитные флуктуации подавлены средним молекулярным полем, и, во-вторых, в результате структурного фазового перехода понижается симметрия кристалла [1, 3] и не может сохраниться вырождение основного орбитального состояния.

Итак, в магнитоэлектрических кристаллах $EuMn_2O_5$ и $BiMn_2O_5$ в парамагнитной области (при $T \gg T_N$) имеется корреляция магнитных и структурных свойств. Особенно интересная физическая ситуация возникает в кристалле $EuMn_2O_5$, в котором, как мы полагаем, при достаточно низких температурах реализуется эффект Яна-Теллера, обусловленный орбиталь-орбитальным взаимодействием через спиновые флуктуации, и возникает состояние орбитального стекла. Ранее [20] сообщалось об обнаружении такого состояния в кристалле Eu_2CuO_4 .

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты 94-02-05025 и 97-02-18061).

Литература

1. В. А. Санина, Л. М. Сапожникова, Е. И. Головенциц, Н. В. Морозов, ФТТ **30**, 3015 (1988).
2. Е. И. Головенциц, Н. В. Морозов, В. А. Санина, Л. М. Сапожникова, ФТТ **34**, 108 (1992).
3. T. Doi and K. Kohn, Phase Trans. **38**, 273 (1992).
4. H. Tsujino and K. Kohn, Sol. St. Comm. **83**, 639 (1992).
5. Y. Tanaka, K. Saito, H. Tsujino, and K. Kohn, Ferroelectrics **161**, 125 (1994).
6. K. Saito and K. Kohn, J. Phys.: Condens. Matter **7**, 2855 (1995).
7. В. А. Боков, Г. А. Смоленский, С. А. Кижяев, И. Е. Мыльникова, ФТТ **5**, 3607 (1963).
8. N. Niizeki and M. Wachi, Z. Kristal. **127**, 173 (1968).
9. G. Buisson, Phys. St. Sol. (a) **16**, 533 (1973).
10. G. Buisson, Phys. St. Sol. (a) **17**, 191 (1973).
11. P. P. Gardner, C. Wilkinson, J. B. Forsyght, and B. M. Wanklyn, J. Phys. C **21**, 5653 (1968).
12. C. Wilkinson, F. Sinliar, P. Gardner et al., J. Phys. C **14**, 1671 (1981).
13. И. А. Зобкало, В. А. Поляков, О. П. Смирнов и др., ФТТ **38**, 1307 (1996).
14. E. F. Bertaut, G. Buisson, S. Quezel-Ambunaz, and G. Quezel, Sol. St. Comm. **5**, 25 (1967).
15. А. В. Бабинский, Е. И. Головенциц, Н. В. Морозов и др., ФТТ **34**, 60 (1992).

16. Ф. К. Звездин, В. М. Матвеев, А. А. Мухин, А. И. Попов, *Редкоземельные ионы в магнитоупорядоченных кристаллах*, Наука, Москва (1985).
17. Дж. Смарт, *Эффективное поле в теории магнетизма*, Мир, Москва (1968).
18. С. Л. Гинзбург, *Необратимые явления в спиновых стеклах*, Наука, Москва (1989).
19. И. Д. Житомирский, Н. Е. Скороходов, А. А. Буш и др., ФТТ 25, 953 (1983).
20. А. В. Бабинский, С. Л. Гинзбург, Е. И. Головенциц, В. А. Санина, *Письма в ЖЭТФ* 57, 289 (1993).
21. А. Абрагам, Б. Блини, *Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов*, т. 2, Мир, Москва (1972).