

# АНАЛИЗ ОБМЕННОЙ МАГНИТНОЙ СТРУКТУРЫ $\text{Pb}_3\text{Mn}_7\text{O}_{15}$

*Е. В. Еремин*<sup>a,b\*</sup>, *Н. В. Волков*<sup>a,b</sup>, *К. А. Саблина*<sup>a</sup>,  
*О. А. Баяков*<sup>a</sup>, *М. С. Моложеев*<sup>a</sup>, *В. Ю. Комаров*<sup>c,d</sup>

<sup>a</sup> *Институт физики им. Л. В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук  
660036, Красноярск, Россия*

<sup>b</sup> *Сибирский федеральный университет  
660041, Красноярск, Россия*

<sup>c</sup> *ФГБУН Институт неорганической химии Сибирского отделения Российской академии наук  
630090, Новосибирск, Россия*

<sup>d</sup> *ФГБОУ ВПО «Новосибирский национальный исследовательский государственный университет»  
630090, Новосибирск, Россия*

Поступила в редакцию 9 ноября 2016 г.

В рамках модели косвенной связи проведен анализ обменной магнитной структуры  $\text{Pb}_3\text{Mn}_7\text{O}_{15}$  в гексагональной установке. Определено соотношение ионов марганца  $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$  в каждой неэквивалентной позиции. С целью проверки справедливости модели были выращены раствор-расплавным методом монокристаллы  $\text{Pb}_3(\text{Mn}_{0.95}\text{Ge}_{0.05})_7\text{O}_{15}$  и  $\text{Pb}_3(\text{Mn}_{0.95}\text{Ga}_{0.05})_7\text{O}_{15}$ . Исследованы их структурные и магнитные свойства. Проведен сравнительный анализ магнитных свойств выращенных кристаллов с номинально чистым  $\text{Pb}_3\text{Mn}_7\text{O}_{15}$ .

DOI: 10.7868/S0044451017050157

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Среди оксидных соединений манганиты с переменной валентностью ионов марганца продолжают оставаться интересными и привлекательными объектами для исследования на протяжении не одного десятилетия. Богатый набор физических свойств, вызванный наличием зарядовых, спиновых и орбитальных степеней свободы, возможность управлять их физическими свойствами делают эти материалы перспективными объектами как для фундаментальных исследований, так и для широкого практического применения [1].

Систематическому исследованию, в основном, подвергаются манганиты с перовскитоподобной структурой  $\text{R}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$  (R — редкоземельный элемент, A — Ca, Sr, Ba, Pb и др.). Разнообразие необычных физических явлений, наблюдаемых в примесных перовскитоподобных манганитах, механизмы которых во многом остаются непонятыми, стимулирует активный поиск и изучение других

семейств оксидов, содержащих ионы марганца в смешанном валентном состоянии, но не обладающих перовскитоподобной структурой.

В последнее время активно исследуется соединение  $\text{Pb}_3\text{Mn}_7\text{O}_{15}$ , содержащее ионы марганца в нескольких степенях окисления. В настоящее время уже исследованы его термодинамические [2, 3], диэлектрические [4] и структурные свойства [5, 6]. Обнаружены особенности на температурной зависимости намагниченности при  $T_1 = 160$  К,  $T_2 = 70$  К и  $T_3 = 25$  К [2], и они хорошо согласуются с аномалиями на температурной зависимости теплоемкости [3]. Считается, что при температуре  $T_1$  возникает какое-то изотропное упорядочение кластерного типа с характерным широким пиком на температурной зависимости намагниченности, при  $T_2$  в системе возникает дальний магнитный порядок, а при  $T_3$  имеет место спин-переориентационный переход. При понижении температуры в области 150–210 К происходит зарядовое упорядочение. На это указывают аномалии на температурных зависимостях комплексной диэлектрической проницаемости [4].

Структурные исследования на синхротроне в интервале температур 15–295 К показали,

\* E-mail: eev@iph.krasn.ru

что  $\text{Pb}_3\text{Mn}_7\text{O}_{15}$  имеет ромбическую структуру с пространственной группой  $Pnma$  [5]. Позже было обнаружено, что при нагревании  $\text{Pb}_3\text{Mn}_7\text{O}_{15}$  ромбическая структура пространственной группы  $Pnma$ , которая имеет место при комнатной температуре, трансформируется сначала в пространственно-модулированную структуру (при  $T_{s1} = 400$  К), а затем (при  $T_{s2} = 560$  К) в гексагональную структуру с пространственной группой  $P6_3/mcm$  [6]. В работе [7] показано, что структурный переход из гексагональной в ромбическую фазу при понижении происходит благодаря орбитальному и зарядовому упорядочению.

Несмотря на множество работ, посвященных этому соединению, все еще до конца не понятна его магнитная структура. К сожалению, до сих пор не определена магнитная структура методом нейтронографии. Но даже если эти исследования будут сделаны, то расшифровка потребует значительных усилий. В ромбической фазе  $Pnma$  элементарная ячейка содержит восемь формульных единиц, а ионы марганца находятся в девяти неэквивалентных позициях. Кроме того, магнитная структура предрасположена к геометрическим фрустрациям и поэтому, скорее всего, должна иметь сложную магнитную структуру.

Выращивание кристаллов  $\text{Pb}_3\text{Mn}_7\text{O}_{15}$  с добавлением различных магнитных ионов приводит к существенному изменению их транспортных, магнитных и структурных свойств. Так, при замещении ионов марганца ионами железа в  $\text{Pb}_3(\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x)_7\text{O}_{15}$  при уровне допирования  $x > 0.1$  магнитные свойства претерпевают значительные изменения [8]. Исчезает широкий пик при  $T_1 = 160$  К, дальний магнитный порядок не возникает, и температурные зависимости намагниченности проявляют при низких температурах признаки спинового стекла с характерной дивергенцией намагниченности при различных режимах охлаждения образца (в магнитном поле или без поля). В отличие от образцов  $\text{Pb}_3\text{Mn}_7\text{O}_{15}$ , где гистерезисные явления кривых намагничивания наблюдаются только для направления магнитного поля, лежащего в плоскости, в образцах с  $x > 0.1$  левые зависимости имеют один и тот же вид независимо от направления приложенного магнитного поля, т. е. в этих образцах магнитные характеристики носят изотропный характер. При этом фаза кристаллизуется в гексагональной сингонии и имеет пространственную группу  $P6_3/mcm$  [8].

Похожее поведение наблюдается при замещении ионов марганца  $4d$ -ионами  $\text{Rh}^{3+}$  [9]. Кристаллическая структура также имеет пространствен-

ную группу  $P6_3/mcm$ , а магнитный порядок в  $\text{Pb}_3(\text{Mn}_{1-x}\text{Rh}_x)_7\text{O}_{15}$  исчезает при уровне допирования  $x > 0.5$ .

Другая ситуация наблюдается при замещении ионов марганца ионами никеля. Обнаружено, что для  $\text{Pb}_3\text{Mn}_{5.5}\text{Ni}_{1.5}\text{O}_{15}$  кристаллическая структура также изменяется. Данное соединение имеет пространственную группу  $P3c1$ . При этом температура магнитного упорядочения существенно не изменилась ( $T_2 = 65$  К), но исчез широкий пик на температурной зависимости намагниченности при  $T_1 = 560$  К [10].

Очевидно, что допирование  $\text{Pb}_3\text{Mn}_7\text{O}_{15}$  магнитными ионами приводит к двум эффектам. Во-первых, благодаря пространственным деформациям, изменяются величины интегралов обменных взаимодействий между магнитными ионами, а во-вторых, возможно изменение соотношения ионов марганца  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ , что должно приводить к еще большему усложнению магнитной структуры.

Таким образом, в данной работе для лучшего понимания обменной магнитной структуры  $\text{Pb}_3\text{Mn}_7\text{O}_{15}$  проводилось последовательное замещение ионов марганца немагнитными ионами  $\text{Ga}^{3+}$  и  $\text{Ge}^{4+}$ . Такой тип замещений позволяет частично исключить из рассмотрения вначале ионы  $\text{Mn}^{3+}$ , а затем ионы  $\text{Mn}^{4+}$ .

## 2. МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЯ И ОБРАЗЦЫ

$\text{Pb}_3(\text{Mn}_{0.95}\text{Ga}_{0.05})_7\text{O}_{15}$  и  $\text{Pb}_3(\text{Mn}_{0.95}\text{Ge}_{0.05})_7\text{O}_{15}$  — монокристаллы манганитов — были выращены методом кристаллизации из раствора в расплаве. В качестве раствора использовался  $\text{PbO}$ , известный как эффективный растворитель для многих оксидных соединений и позволяющий исключить вхождение неконтролируемых примесей в матрицу решетки. Синтез монокристаллов начинался с нагрева в платиновом тигле смеси оксидов  $\text{PbO}$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  и  $\text{Ga}_2\text{O}_3(\text{GeO}_2)$  до температуры  $T \approx 1000$  °С за 4 ч. Затем тигель медленно охлаждался до 900 °С со скоростью 2 °С в час. Потом печь отключалась и остывала до комнатной температуры. Выращенные кристаллы извлекались механическим способом, они имели форму гексагональных пластинок черного цвета с «диаметром», достигающим 20 мм, и толщиной около 1 мм.

Рентгенографические эксперименты были проведены на монокристалльном дифрактометре Bruker x8 АРЕХП с использованием монохроматизированного

Таблица 1. Основные кристаллографические характеристики и параметры эксперимента

Соединение	Кристаллографические данные		
	Pb <sub>3</sub> Mn <sub>7</sub> O <sub>15</sub>	Pb <sub>3</sub> Mn <sub>7</sub> O <sub>15</sub> :Ge <sup>4+</sup>	Pb <sub>3</sub> Mn <sub>7</sub> O <sub>15</sub> :Ga <sup>3+</sup>
Пространственная группа, <i>Z</i>	<i>Pnma</i> , 8	<i>Pnma</i> , 8	<i>Pnma</i> , 8
<i>a</i> , Å	13.610(1)	13.6115(9)	13.6006(3)
<i>b</i> , Å	17.325(1)	17.350(1)	17.3368(4)
<i>c</i> , Å	10.0290(8)	10.0172(6)	10.0118(3)
<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	2364.7(3)	2365.7(3)	2360.7(1)
<i>D<sub>x</sub></i> , мг/м <sup>3</sup>	7.001	6.998	7.012
<i>μ</i> , мм <sup>-1</sup>	49.842	49.821	49.927
	Параметры сбора данных		
Число измеренных рефлексов	8552	43215	25171
Число независимых рефлексов, <i>N</i> <sub>1</sub>	4417	4860	3856
Число рефлексов с <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> ), <i>N</i> <sub>2</sub>	3340	3653	2895
Учет поглощения	Мультисканирование		
<i>R</i> <sub>int</sub>	0.0276	0.0386	0.0773
2θ <sub>max</sub>	65.16°	69.09°	62.07°
<i>H</i> , <i>K</i> , <i>L</i>	{ -20 → 20, -26 → 26, -15 → 15	{ -20 → 17, -27 → 22, -15 → 14	{ -16 → 19, -24 → 25, -14 → 14
	Результаты уточнения		
<i>R</i> [по <i>N</i> <sub>2</sub> рефлексам]	0.0839	0.0891	0.0736
<i>R</i> [по <i>N</i> <sub>1</sub> рефлексам]	0.1042	0.1088	0.0921

MoK<sub>α</sub>-излучения, λ = 0.7106 Å при комнатной температуре.

Магнитные свойства выращенных монокристаллов были исследованы на вибрационном магнитометре PPMS-9 (QuantumDesign) в диапазоне температур 4.2–300 К и магнитных полях до 9 Тл.

### 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

#### 3.1. Структурные свойства

Рентгенографические эксперименты были проведены на Pb<sub>3</sub>Mn<sub>7</sub>O<sub>15</sub>, Pb<sub>3</sub>Mn<sub>7</sub>O<sub>15</sub>:Ga<sup>3+</sup> и Pb<sub>3</sub>Mn<sub>7</sub>O<sub>15</sub>:Ge<sup>4+</sup>. Матрица ориентации и параметры ячейки определены и уточнены по всем сильным

(*I* > 2σ(*I*)) отражениям. Ячейки соответствовали ромбической сингонии пространственной группы *Pnma*, как и было обнаружено ранее [6]. Основные кристаллографические характеристики и параметры съемки эксперимента представлены в табл. 1. Координаты атомов представлены в табл. 2.

Поиск модели проводился с помощью программы SHELXS [11] прямым методом. В результате найдены координаты всех атомов. Полученная структурная модель уточнялась методом наименьших квадратов с помощью программы SHELXL97.

Поскольку предполагаемая концентрация ионов Ge<sup>4+</sup> в Pb<sub>3</sub>Mn<sub>7</sub>O<sub>15</sub>:Ge<sup>4+</sup> и Ga<sup>3+</sup> в Pb<sub>3</sub>Mn<sub>7</sub>O<sub>15</sub>:Ga<sup>3+</sup> мала, уточнение его заселенности позиций по девяти независимым атомам Mn было бы крайне нестабиль-

Таблица 2. Координаты атомов и изотропные/эквивалентные тепловые параметры

Атом	$x$	$y$	$z$	$U_{iso}^*/U_{eq}$
Pb <sub>3</sub> Mn <sub>7</sub> O <sub>15</sub>				
Pb1	0.24319(8)	0.25	0.3571(1)	0.0128(3)
Pb2	0.2319(1)	0.25	0.0114(1)	0.0158(3)
Pb3	0.24375(6)	0.38203(5)	0.6124(1)	0.0144(3)
Pb4	0.25057(5)	0.44395(5)	-0.0592(1)	0.0134(3)
Mn1	-0.0066(3)	0.25	-0.2463(5)	0.0111(9)
Mn2	0.3490(2)	0.4171(2)	0.2452(3)	0.0062(6)
Mn3	0.1433(2)	0.4168(2)	0.2494(3)	0.0058(6)
Mn4	0.4902(3)	0.25	0.2416(4)	0.0076(8)
Mn5	0.5	0.5	0	0.0076(8)
Mn6	-0.0074(2)	0.3338(2)	0.5013(3)	0.0070(6)
Mn7	0	0.5	0	0.0081(8)
Mn8	0.50248(19)	0.5814(2)	0.2533(3)	0.0074(6)
Mn9	0.0077(3)	0.6648(2)	0.0083(3)	0.0083(6)
O1	0.066(1)	0.25	-0.414(2)	0.002(3)*
O2	-0.087(1)	0.4130(9)	0.429(2)	0.013(3)*
O3	0.416(2)	0.25	0.072(2)	0.009(4)*
O4	0.430(1)	0.589(1)	0.081(2)	0.015(3)*
O5	0.079(1)	0.584(1)	0.076(2)	0.019(4)*
O6	0.424(1)	0.509(1)	0.344(2)	0.015(3)*
O7	-0.079(2)	0.25	-0.083(2)	0.009(4)*
O8	0.076(1)	0.418(1)	0.077(2)	0.016(3)*
O9	0.568(1)	0.3261(8)	0.154(2)	0.008(3)*
O10	0.412(1)	0.3288(9)	0.328(2)	0.013(3)*
O11	-0.081(1)	0.3317(9)	0.672(2)	0.009(3)*
O12	0.579(1)	0.505(1)	0.167(2)	0.016(3)*
O13	0.072(1)	0.329(1)	-0.172(2)	0.018(3)*
O14	0.2472(8)	0.4246(9)	0.401(2)	0.004(2)*
O15	0.233(1)	0.336(1)	0.184(2)	0.016(3)*
O16	0.257(1)	0.493(1)	0.164(2)	0.010(3)*
O17	-0.064(2)	0.75	-0.087(2)	0.013(4)*
Pb <sub>3</sub> Mn <sub>7</sub> O <sub>15</sub> :Ge <sup>4+</sup>				
Pb1	0.2452(1)	0.25	0.3615(1)	0.0146(3)
Pb2	0.2397(1)	0.25	0.0149(1)	0.0180(3)
Pb3	0.24513(8)	0.38272(6)	0.6170(1)	0.0207(3)
Pb4	0.25034(7)	0.44419(6)	-0.0558(1)	0.0154(3)
Mn1	-0.0047(4)	0.25	-0.2477(5)	0.0109(9)
Mn2	0.3508(2)	0.4168(2)	0.2485(4)	0.0076(6)
Mn3	0.1445(2)	0.4165(2)	0.2513(3)	0.0066(6)
Mn4	0.4947(3)	0.25	0.2455(5)	0.0072(8)

Таблица 2. Продолжение

Атом	$x$	$y$	$z$	$U_{iso}^*/U_{eq}$
Mn5	0.5	0.5	0	0.0088 (8)
Mn6	-0.0048(3)	0.3338(2)	0.4997(4)	0.0092(6)
Mn7	0	0.5	0	0.0084(8)
Mn8	0.5020(2)	0.5813(2)	0.2523(3)	0.0109(6)
Mn9	0.0052(3)	0.6652(2)	-0.0057(4)	0.0103(6)
O1	0.068(2)	0.25	-0.412(3)	0.018(5)*
O2	-0.083(1)	0.415(1)	0.428(2)	0.015(3)*
O3	0.420(2)	0.25	0.076(3)	0.019(5)*
O4	0.431(1)	0.585(1)	0.084(2)	0.017(3)*
O5	0.075(2)	0.581(1)	0.081(2)	0.020(4)*
O6	0.423(1)	0.507(1)	0.338(2)	0.016(3)*
O7	-0.080(2)	0.25	-0.084(3)	0.022(6)*
O8	0.077(1)	0.418(1)	0.074(2)	0.014(3)*
O9	0.571(1)	0.328(1)	0.157(2)	0.013(3)*
O10	0.416(1)	0.329(1)	0.334(2)	0.016(3)*
O11	-0.079(1)	0.332(1)	0.670(2)	0.015(3)*
O12	0.580(2)	0.504(1)	0.166(2)	0.018(4)*
O13	0.072(2)	0.331(1)	-0.168(2)	0.018(4)*
O14	0.248(1)	0.424(1)	0.403(2)	0.019(4)*
O15	0.239(1)	0.336(1)	0.185(2)	0.016(3)*
O16	0.255(1)	0.490(1)	0.165(2)	0.017(4)*
O17	-0.066(2)	0.75	-0.085(3)	0.019(5)*
$Pb_3Mn_7O_{15}:Ga^{3+}$				
Pb1	0.24385(9)	0.2500	0.35980(12)	0.0141(3)
Pb2	0.23600(11)	0.2500	0.01351(12)	0.0167(3)
Pb3	0.24445(7)	0.38239(5)	0.61510(9)	0.0170(2)
Pb4	0.25054(7)	0.44407(5)	-0.05718(9)	0.0145(2)
Mn1	-0.0057(3)	0.2500	-0.2468(5)	0.0114(9)
Mn2	0.3498(2)	0.41688(19)	0.2469(3)	0.0074(6)
Mn3	0.1443(2)	0.41645(18)	0.2505(3)	0.0066(6)
Mn4	0.4927(3)	0.2500	0.2438(5)	0.0077(8)
Mn5	0.5000	0.5000	0.0000	0.0079(8)
Mn6	-0.0059(2)	0.33363(18)	0.5004(3)	0.0077(6)
Mn7	0.0000	0.5000	0.0000	0.0081(8)
Mn8	0.5025(2)	0.58136(19)	0.2530(3)	0.0087(6)
Mn9	0.0066 (3)	0.66520(18)	-0.0070(3)	0.0094(6)
O1	0.0670(18)	0.2500	-0.411(3)	0.015(5)*
O2	-0.0845(12)	0.4142(10)	0.4300(18)	0.015(3)*
O3	0.4180(18)	0.2500	0.074(3)	0.015(5)*

Таблица 2. Продолжение

Атом	$x$	$y$	$z$	$U_{iso}^*/U_{eq}$
O4	0.4304(12)	0.5855(10)	0.0823(18)	0.016(3)*
O5	0.0775(13)	0.5813(11)	0.0792(19)	0.019(4)*
O6	0.4216(13)	0.5071(10)	0.3403(18)	0.017(3)*
O7	-0.080(2)	0.2500	-0.084(3)	0.022(5)*
O8	0.0761(12)	0.4182(10)	0.0751(18)	0.015(3)*
O9	0.5715(12)	0.3266(10)	0.1545(17)	0.013(3)*
O10	0.4138(12)	0.3284(10)	0.3319(17)	0.014(3)*
O11	-0.0772(13)	0.3340(10)	0.6714(18)	0.016(3)*
O12	0.5810(13)	0.5033(10)	0.1681(19)	0.018(4)*
O13	0.0680(13)	0.3319(10)	-0.1674(19)	0.018(3)*
O14	0.2470(12)	0.4238(11)	0.4012(19)	0.018(4)*
O15	0.2363(12)	0.3360(10)	0.1856(17)	0.014(3)*
O16	0.2570(12)	0.4894(11)	0.1656(19)	0.017(3)*
O17	-0.0659(18)	0.7500	-0.087(3)	0.017(5)*

но и поэтому наличие  $Ge^{4+}$  и  $Ga^{3+}$  никак в модели не учитывалось. Ввиду того, что ионные радиусы  $IR(Ge^{4+}, CN=6) = 0.53 \text{ \AA}$  и  $IR(Mn^{4+}, CN=6) = 0.53 \text{ \AA}$  одинаковы, а  $IR(Ga^{3+}, CN=6) = 0.62 \text{ \AA}$  и  $IR(Mn^{3+}, CN=6) = 0.58-0.645 \text{ \AA}$  очень близки [12], анализ длин связей  $d(Mn-O)$  также никак не поможет определить, какие позиции занял и ионы  $Ge^{4+}$  и  $Ga^{3+}$  в структурах. Однако можно предположить, что скорее всего  $Ge^{4+}$  будет замещать именно  $Mn^{4+}$ , а не  $Mn^{3+}$ , поскольку в последнем случае необходимо компенсировать избыточный положительный заряд вакансиями для того, чтобы суммарный заряд ячейки оставался равным нулю. Аналогичная ситуация с  $Ga^{3+}$ , который будет предпочтительно занимать позиции  $Mn^{3+}$ , а не  $Mn^{4+}$ .

Для того чтобы установить, какие позиции могут занимать ионы  $Mn^{3+}$  и  $Mn^{4+}$  в соединениях  $Pb_3Mn_7O_{15}:Ge^{4+}$  и  $Pb_3Mn_7O_{15}:Ga^{3+}$ , были вычислены средние длины связей  $d(Mn-O)$  для каждой позиции (рис. 1а,б) и сумма валентных усилий (рис. 1в,г) с использованием табличных данных из работы [13]. Согласно этим данным можно утверждать, что в структуре есть как минимум две позиции (Mn2 и Mn3), заселенные преимущественно ионами  $Mn^{3+}$ , и три позиции (Mn1, Mn6, Mn7), заселенные преимущественно ионами  $Mn^{4+}$ . Остальные четыре позиции (Mn4, Mn5, Mn8, Mn9), скорее всего, заселены обоими ионами. Поскольку мы предположили, что ионы  $Ge^{4+}$  будут замещать ио-

ны  $Mn^{4+}$ , они предпочтительно должны находиться в слоях (рис. 1д). Напротив, ионы  $Ga^{3+}$  должны предпочтительно находиться в столбцах между слоями (рис. 1е).

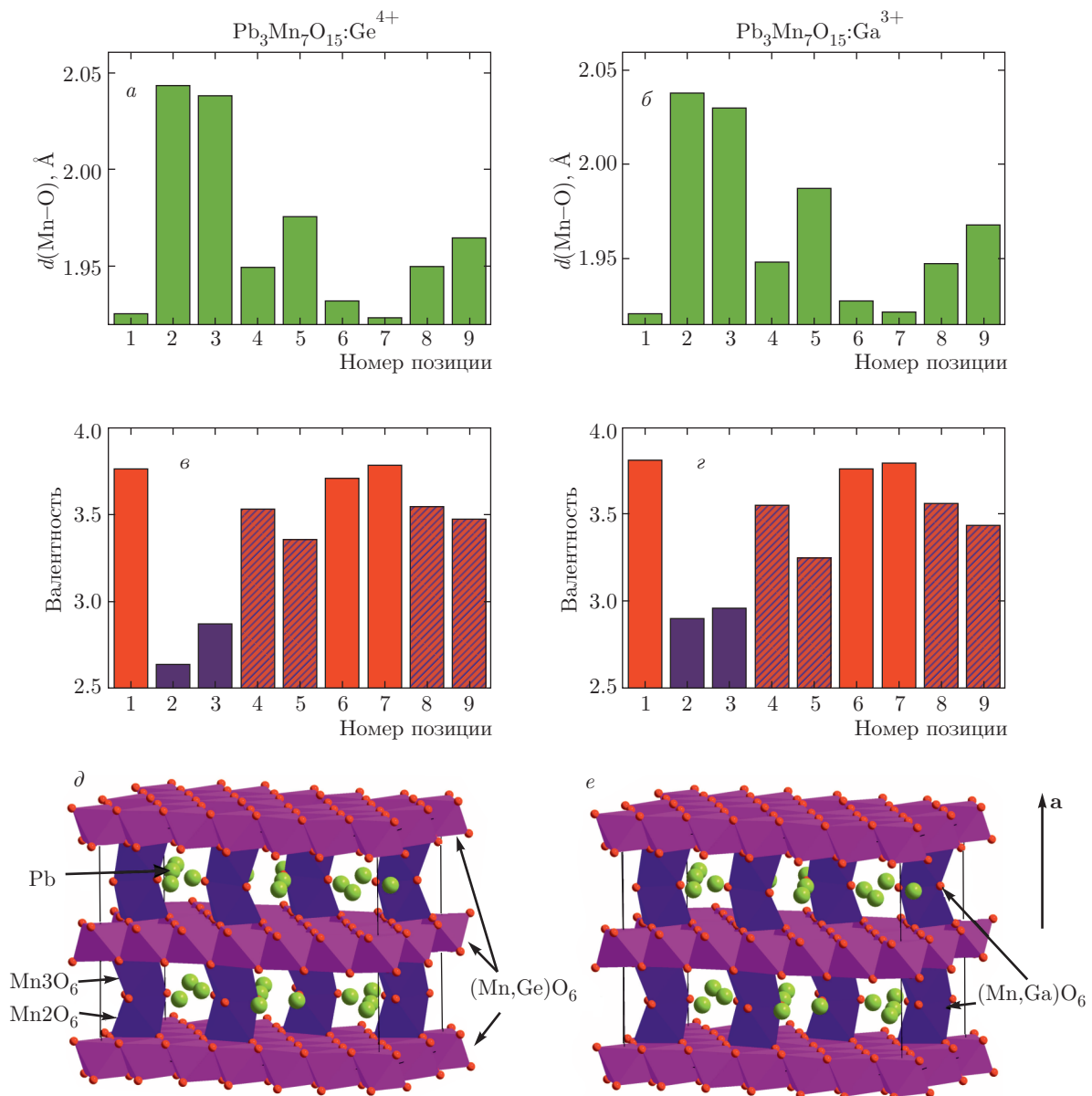
### 3.2. Магнитные свойства

Как следует из рентгеновских исследований, добавление в  $Pb_3Mn_7O_{15}$  ионов  $Ga^{3+}$  и  $Ge^{4+}$  не приводит к значительным изменениям структуры, поэтому можно предположить, что при замещениях все ионы марганца  $Mn^{3+}$  и  $Mn^{4+}$  останутся в тех же позициях, что и до замещения, за исключением ионов, вытесненных ионами галлия и германия.

На рис. 2 представлены температурные зависимости намагниченности монокристаллов  $Pb_3(Mn_{0.95}Ge_{0.05})_7O_{15}$  и  $Pb_3(Mn_{0.95}Ga_{0.05})_7O_{15}$  в сравнении с  $Pb_3Mn_7O_{15}$ . Измерения проводились в режиме охлаждения в магнитном поле  $B = 0.05 \text{ Тл}$  в направлении магнитного поля вдоль оси  $a$  (направление перпендикулярное слоям кислородных октаэдров (рис. 1)) и в плоскости  $bc$ .

Для  $Pb_3Mn_7O_{15}$  при понижении температуры в районе  $T_1 = 160 \text{ К}$  на кривой температурной зависимости намагниченности наблюдается небольшой сильно уширенный пик (рис. 2а на вставке). Природа данной аномалии все еще остается до конца не выясненной, предположительно, она связана с возникновением упорядочения кластерного типа.





**Рис. 1.** (В цвете онлайн) Средние длины связей  $d(\text{Mn}-\text{O})$  для каждой из позиций в  $\text{Pb}_3\text{Mn}_7\text{O}_{15}:\text{Ge}^{4+}$  (а) и  $\text{Pb}_3\text{Mn}_7\text{O}_{15}:\text{Ga}^{3+}$  (б). Вычисленные суммы валентных усилий (в,г) показывают наличие двух позиций, заселенных ионами  $\text{Mn}^{3+}$  (низкие синие прямоугольники), три позиции, заселенные  $\text{Mn}^{4+}$  (высокие красные прямоугольники), и остальные смешанные позиции  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$  (заштрихованные прямоугольники). Соответственно, ионы  $\text{Ge}^{4+}$  в  $\text{Pb}_3\text{Mn}_7\text{O}_{15}:\text{Ge}^{4+}$  преимущественно занимают позиции в слоях (д), а ионы  $\text{Ga}^{3+}$  — в столбцах между слоями (е)

При дальнейшем понижении температуры при  $T_2 = 72$  К в системе возникает дальний магнитный порядок со слабым спонтанным магнитным моментом, лежащим в плоскости кристалла (видно, что максимальное значение равно  $0.14\mu_B/\text{форм. ед.}$  при  $T = 4.2$  К (рис. 2а)). В области  $T_3 = 25$  К, по-видимому, имеет место спин-переориентационный переход, но в данной работе мы не будем касать-

ся его природы. Парамагнитная температура Кюри, определенная из обратной зависимости восприимчивости, равна  $\theta = -590$  К, и эффективный магнитный момент равен  $13.3\mu_B/\text{форм. ед.}$  [2]. Теоретически рассчитанное значение ( $11.9\mu_B/\text{форм. ед.}$  из расчета, что  $g_J = 2$ ) чуть меньше экспериментально полученного. Параметры, полученные из температурной зависимости магнитной восприим-

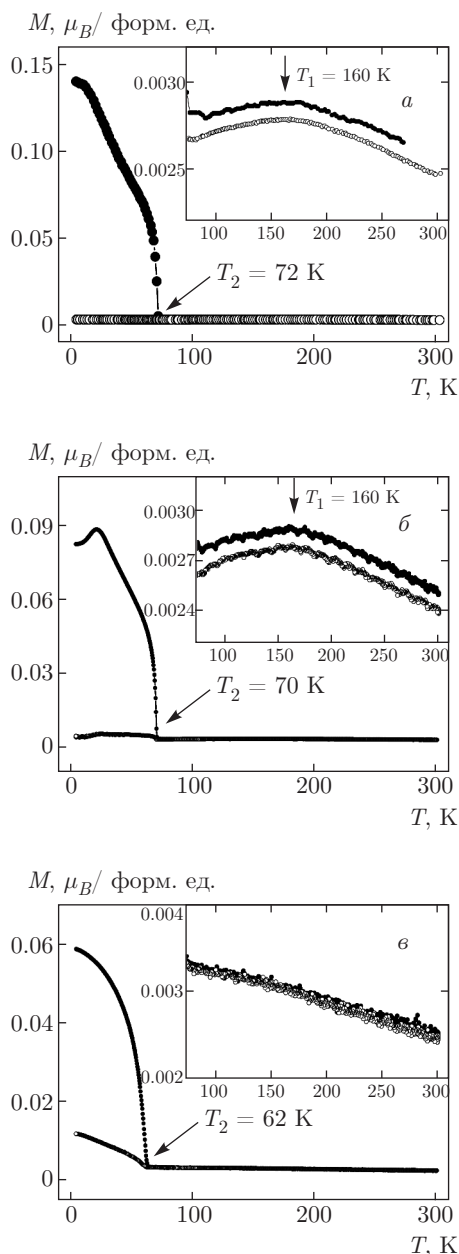


Рис. 2. Температурные зависимости намагниченности, снятые в режиме охлаждения в магнитном поле  $B = 0.05$  Тл для  $Pb_3Mn_7O_{15}$  (а),  $Pb_3(Mn_{0.95}Ge_{0.05})_7O_{15}$  (б) и  $Pb_3(Mn_{0.95}Ga_{0.05})_7O_{15}$  (в). Темные кружки — для направления магнитного поля в плоскости  $bc$ , светлые — для направления магнитного поля вдоль оси  $a$ . На вставке — то же самое в увеличенном масштабе

чивости для  $Pb_3Mn_7O_{15}$ ,  $Pb_3(Mn_{0.95}Ge_{0.05})_7O_{15}$  и  $Pb_3(Mn_{0.95}Ga_{0.05})_7O_{15}$  с учетом закона Кюри – Вейса, представлены в табл. 3.

Изотермические кривые намагниченности для  $Pb_3Mn_7O_{15}$  при разных температурах представлены

Таблица 3. Магнитные параметры исследуемых кристаллов

	$T_N$ , К	$\theta$ , К	$\mu_{eff}, \mu_B$	$\mu_{theor}, \mu_B$
$Pb_3Mn_7O_{15}$	72	-590	13.3	11.9
$Pb_3(Mn_{0.95}Ge_{0.05})_7O_{15}$	70	-380	12	11.7
$Pb_3(Mn_{0.95}Ga_{0.05})_7O_{15}$	62	-290	11.3	11.5

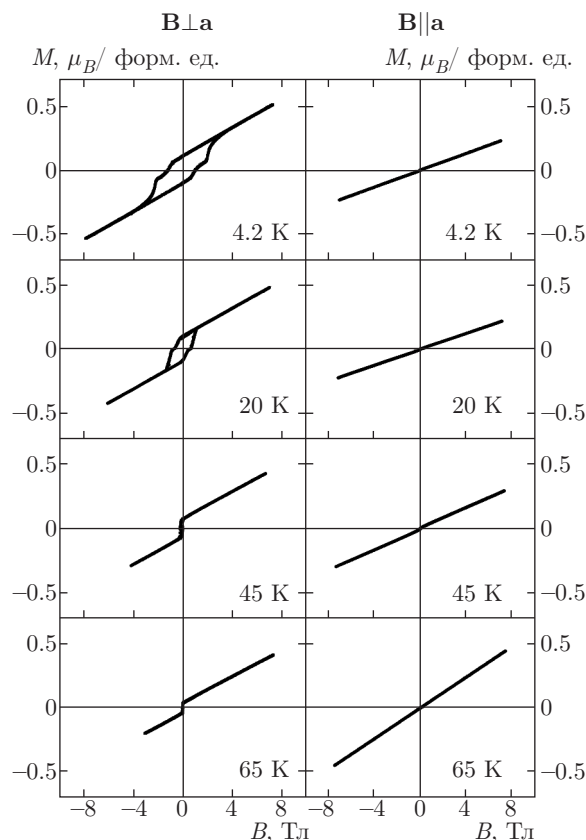


Рис. 3. Полевые зависимости намагниченности для  $Pb_3Mn_7O_{15}$  в ориентации  $B \perp a$  и  $B \parallel a$  при различных температурах

на рис. 3. На рисунке видны гистерезисные кривые для направления  $B \perp a$  с коэрцитивной силой около 2 Тл для  $T = 4.2$  К. Гистерезис исчезает задолго до температуры Нееля и при  $T > 60$  К уже практически отсутствует. Вплоть до значения 8 Тл не наблюдается даже тенденции к насыщению ни при каких температурах. Для направления магнитного поля  $B \parallel a$  зависимость намагниченности от поля носит линейный характер.

Замещение ионов марганца  $Mn^{4+}$  ионами германия  $Ge^{4+}$  в небольших концентрациях не приводит



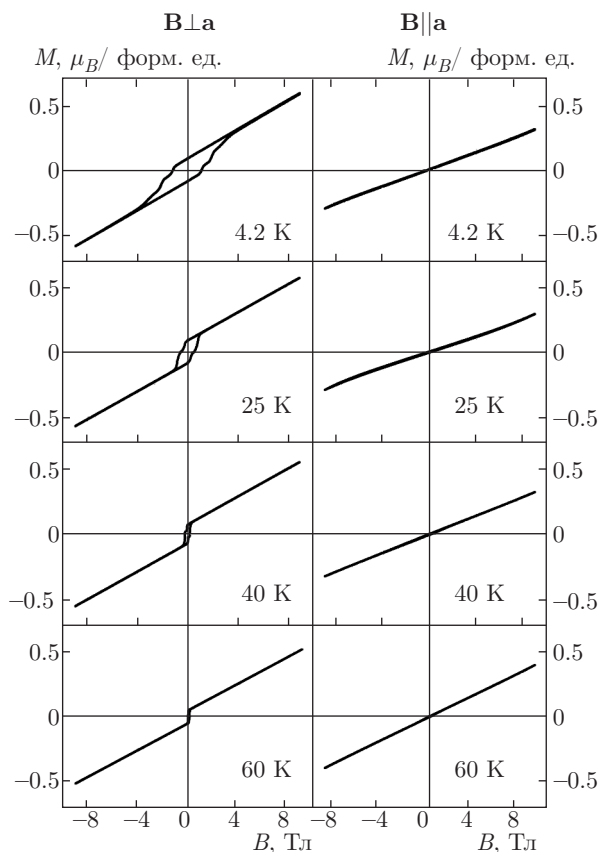


Рис. 4. Полевые зависимости намагниченности для  $\text{Pb}_3(\text{Mn}_{0.95}\text{Ge}_{0.05})_7\text{O}_{15}$  в ориентациях  $\mathbf{B} \perp \mathbf{a}$  и  $\mathbf{B} \parallel \mathbf{a}$  при различных температурах

к существенному изменению магнитных свойств. Немного уменьшаются эффективный магнитный момент и температура Нееля (рис. 2б), при этом парамагнитная температура Кюри уменьшается примерно в полтора раза (табл. 3). Сильно уширенный пик на температурной зависимости намагниченности при  $T_1 = 160$  К также наблюдается (вставка на рис. 2б). Кривые намагниченности мало отличаются от кривых для незамещенного состава. Можно только отметить, что полевые зависимости намагниченности для направления  $\mathbf{B} \parallel \mathbf{a}$  уже не носят линейный характер, а для направления  $\mathbf{B} \perp \mathbf{a}$  гистерезис имеет место вплоть до температуры магнитного упорядочения (рис. 4).

Магнитные свойства  $\text{Pb}_3\text{Mn}_7\text{O}_{15}$  изменяются более существенно при замещении ионов марганца  $\text{Mn}^{3+}$  ионами галлия  $\text{Ga}^{3+}$  даже в малых дозах. Температура Нееля уменьшается на 10 К, а парамагнитная температура Кюри — почти в два раза по сравнению с номинально чистым  $\text{Pb}_3\text{Mn}_7\text{O}_{15}$  (табл. 3). На температурной зависимости намагни-

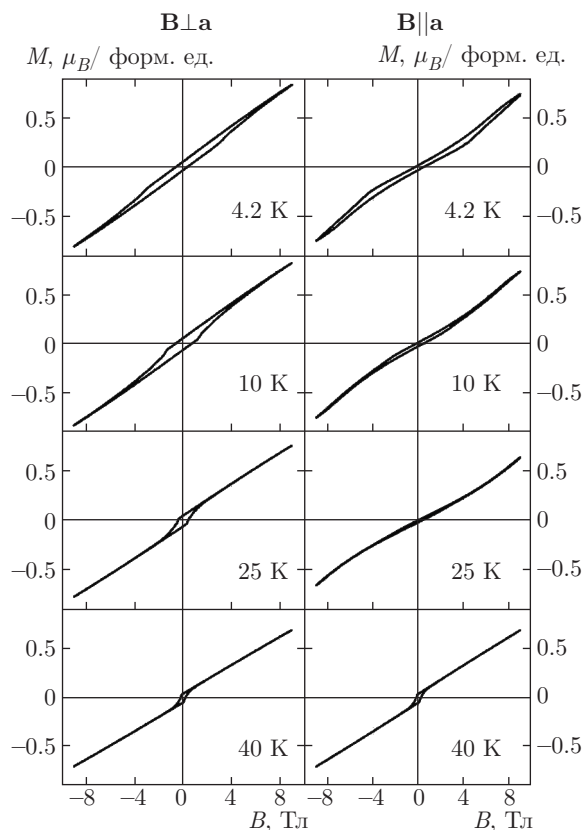


Рис. 5. Полевые зависимости намагниченности для  $\text{Pb}_3(\text{Mn}_{0.95}\text{Ga}_{0.05})_7\text{O}_{15}$  в ориентациях  $\mathbf{B} \perp \mathbf{a}$  и  $\mathbf{B} \parallel \mathbf{a}$  при различных температурах

ченности исчезает широкий пик при  $T_1 = 160$  К (вставка на рис. 2б). В слабых магнитных полях появляется составляющая магнитного поля вдоль оси  $a$ , и теперь уже нельзя утверждать однозначно, что магнитный момент лежит в плоскости  $bc$  (рис. 2б). Форма гистерезиса на полевых зависимостях намагниченности в том виде, в котором она наблюдалась для  $\text{Pb}_3\text{Mn}_7\text{O}_{15}$  и  $\text{Pb}_3(\text{Mn}_{0.95}\text{Ge}_{0.05})_7\text{O}_{15}$ , отсутствует в  $\text{Pb}_3(\text{Mn}_{0.95}\text{Ga}_{0.05})_7\text{O}_{15}$  (рис. 5). При этом полевые зависимости, измеренные в направлении магнитного поля  $\mathbf{B} \perp \mathbf{a}$  и  $\mathbf{B} \parallel \mathbf{a}$ , стали близки по форме и по значению, т. е. добавление всего 5 ат. % ионов  $\text{Ga}^{3+}$  приводит к значительной трансформации магнитных свойств  $\text{Pb}_3\text{Mn}_7\text{O}_{15}$ .

Для того чтобы понять представленные результаты, необходимо учесть, что кристаллическая структура  $\text{Pb}_3\text{Mn}_7\text{O}_{15}$  имеет ярко выраженный слоистый характер. Ионы марганца, находящиеся в октаэдрическом кислородном окружении, образуют слои в плоскости  $bc$ , которые соединяются между собой «мостиками», состоящими из двух кислородных октаэдров (рис. 1). И если теперь немагнитный

**Таблица 4.** Соответствие неэквивалентных позиций ромбической  $Pnma$  и гексагональной  $P6_3/mcm$  структур. Координаты ионов Mn в структуре  $P6_3/mcm$  взяты из структурного банка данных ICSD (номер структуры 183992)

$Pnma$		$P6_3/mcm$				
Атом	Позиция	Атом	Позиция	$x$	$y$	$z$
Mn6	$8d$	Mn1	$12i$	0.8314(1)	0.1686(1)	1/2
Mn8	$8d$					
Mn9	$8d$					
Mn2	$8d$	Mn2	$8h$	1/3	2/3	0.1468(2)
Mn3	$8d$					
Mn4	$4c$	Mn3	$6f$	1/2	1/2	1/2
Mn5	$4b$					
Mn7	$4a$					
Mn1	$4c$	Mn4	$2b$	0	0	0

ион попадает вместо иона марганца в такой столбик, то обменная связь между слоями должна разорваться, что, в свою очередь, должно привести к уменьшению магнитного параметра порядка (эквивалентно уменьшению  $T_N$ ), величины обменного взаимодействия (определяемого парамагнитной температурой Кюри  $\theta$ ) и изменению величины магнитной анизотропии при изменении локальной симметрии электрического поля. Конечно, все это должно проявляться и при расположении немагнитного иона в плоскости  $bc$ , но именно разрыв обменной связи в «столбиках» приведет к большему эффекту. Из представленных выше данных можно сделать однозначный вывод о том, что в столбиках находятся только ионы марганца в трехвалентном состоянии  $Mn^{3+}$ , которые замещаются ионами галлия  $Ga^{3+}$ . Ионы  $Ge^{4+}$  замещают ионы  $Mn^{4+}$ , располагающиеся в слоях  $bc$ .

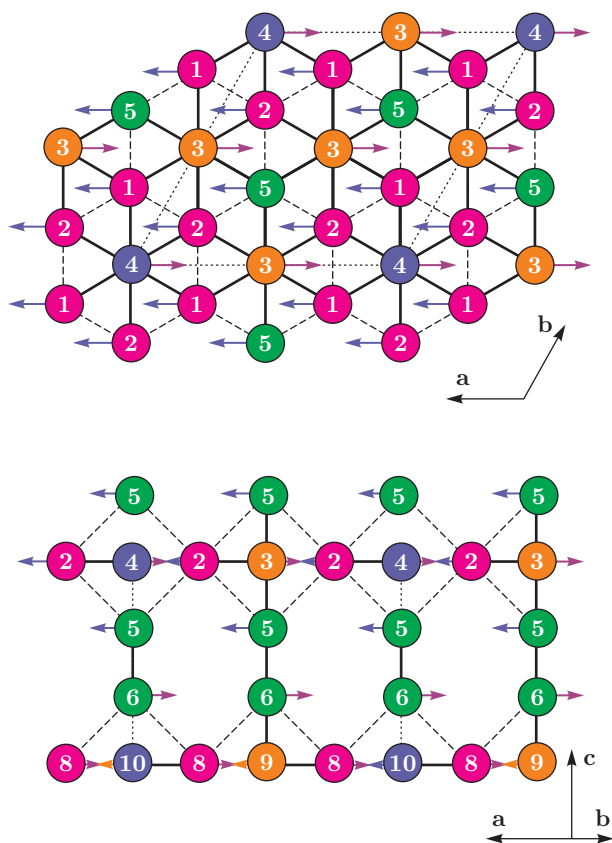
#### 4. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Прежде чем перейти к анализу обменной магнитной структуры  $Pb_3Mn_7O_{15}$ , примем следующие упрощения. Как было отмечено выше, при комнатной температуре и ниже кристалл  $Pb_3Mn_7O_{15}$  имеет ромбическую симметрию  $Pnma$ , ионы марганца находятся в девяти неэквивалентных позициях, элементарная ячейка содержит 56 ионов марганца (восемь формульных единиц) [5]. Эта структура отличается от гексагональной  $P6_3/mcm$  лишь малыми сдвигами катионов и анионов [6]. Интеграл межкатионного обменного взаимодействия (его знак и величина) в первую очередь определяется заселенно-

стью индивидуальных орбиталей. Межионные расстояния и углы связей играют при этом второстепенную роль, лишь в малой степени изменяя величину интеграла, при этом не изменяя определяемую магнитную структуру. Поэтому для соединения  $Pb_3Mn_7O_{15}$  мы провели анализ магнитного состояния, исходя из более простой для анализа гексагональной структуры  $P6_3/mcm$  (четыре формульные единицы), которую это соединение имеет при температурах больше 560 К. В этом случае неэквивалентные позиции в ромбической структуре  $Pnma$  трансформируются в неэквивалентные позиции в гексагональной структуре так, как показано в табл. 4.

Схематическое изображение гексагональной структуры  $P6_3/mcm$ , где показаны только ионы марганца, представлено на рис. 6. Отметим, что выделенной осью теперь является ось  $c$  (вместо оси  $a$  в пространственной группе  $Pnma$ ), а плоскостью легкого намагничивания — плоскость  $ab$ .

Для корректного расчета мы должны, прежде всего, определить, какой валентности ионы Mn находятся в каждой неэквивалентной позиции. Задача не представляется тривиальной, так как, теоретически, в любой неэквивалентной позиции ионы Mn могут находиться как в состоянии  $Mn^{3+}$ , так и в состоянии  $Mn^{4+}$  или же иметь смешанную валентность. В гексагональной упаковке  $Pb_3Mn_7O_{15}$  имеет четыре неэквивалентные позиции ионов марганца —  $Mn1(12i)$ ,  $Mn3(6f)$  и  $Mn4(2b)$  находятся в плоскостях  $ab$ , которые соединены столбиками, состоящими из двух кислородных октаэдров, образующих позицию  $Mn2(8h)$  [2] (рис. 6). Используя данные работы [8], где было показано, что ионы трех-



**Рис. 6.** (В цвете онлайн) Схематическое изображение магнитной структуры  $\text{Pb}_3\text{Mn}_7\text{O}_{15}$ . Магнитные подрешетки №№ 1, 2, 3, 4 (красные кружки) соответствуют позиции  $12i$ ; №№ 3, 9 (желтые кружки) —  $8f$ ; №№ 4, 10 (синие кружки) —  $2b$ ; №№ 5, 6 (зеленые кружки) —  $8h$ . Сплошные линии соответствуют определяющему магнитную структуру обменному взаимодействию, штриховые линии — фрустрированному обменному взаимодействию. Пунктиром отмечена элементарная ячейка

валентного железа  $\text{Fe}^{3+}$  могут занимать позиции  $\text{Mn}1(12i)$ ,  $\text{Mn}2(8h)$  и  $\text{Mn}3(6f)$ , мы предположили, что ионы  $\text{Mn}^{3+}$  занимают эти же места. Наличие ян-теллеровских ионов  $\text{Mn}^{3+}$  в этих позициях должно приводить к искажению кислородных октаэдров, в которых находятся эти ионы, что, в принципе, и следует из кристаллографических данных [6]. И, напротив, ионы  $\text{Mn}^{4+}$  должны формировать вокруг себя практически идеальный кислородный октаэдр. Такие октаэдры имеют позиции  $\text{Mn}4(2b)$ . Распределение ионов Mn разной валентности по различным неэквивалентным позициям попытался дать Кимбер [7], используя эмпирический метод сумм валентных усилий. Принимая в расчет приведенные выше данные, а также данные работ [7, 8], мы выбрали сле-

дующую модель — позиции  $\text{Mn}1(12i)$  и  $\text{Mn}3(6f)$  содержат как ионы  $\text{Mn}^{3+}$ , так и ионы  $\text{Mn}^{4+}$ , позиция  $\text{Mn}4(2b)$ , обладающая идеальным кислородным октаэдром, целиком содержит ионы  $\text{Mn}^{4+}$  и наиболее сильно искаженный кислородный октаэдр позиции  $\text{Mn}2(8h)$  целиком содержит ионы  $\text{Mn}^{3+}$ . Последнее предположение полностью согласуется с приведенными выше результатами магнитных исследований на замещенных составах  $\text{Pb}_3\text{Mn}_7\text{O}_{15}$ . В итоге, окончательную формулу для  $\text{Pb}_3\text{Mn}_7\text{O}_{15}$  в гексагональном представлении в расчете на формульную единицу можно записать в следующем виде:

$$\text{Pb}_3 [\text{Mn}_x^3 \text{Mn}_{3-x}^{4+} \text{Mn}_2^{3+} \text{Mn}_3^{3+} \text{Mn}_{1.5-y}^{4+} \text{Mn}_{0.5}^{4+}] \text{O}_{15}, \quad (1)$$

где (учитывая электронейтральность формулы)  $x$  и  $y$  связаны соотношением  $x = 2 - y$ . Из данных работы [8] следует, что количество  $\text{Mn}^{3+}$  должно быть, по крайней мере, больше, чем  $1/4$  от общего количества ионов Mn в позиции  $\text{Mn}3(6f)$  (так как не менее четверти в этой позиции занимают ионы  $\text{Fe}^{3+}$  в соединении  $\text{Pb}_3(\text{Mn}_{0.85}\text{Fe}_{0.15})_7\text{O}_{15}$ ) или  $y > 0.375$ . Таким образом, получается, что значение  $y$  может меняться в пределах  $\{0.375; 1.5\}$ , откуда следует, что отношение  $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$  в позиции  $\text{Mn}3(6f)$  может меняться в пределах  $\{3; 0\}$ . Значение  $x$  может изменяться в пределах  $\{1.625; 0.5\}$ , т. е. отношение  $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$  может варьироваться в диапазоне  $\{11/13; 5\}$  в позиции  $\text{Mn}1(12i)$ .

Оценка величин обменных взаимодействий была проведена в рамках модели косвенной связи [14–16]. Данная модель позволяет оценить весь набор катион-катионных взаимодействий в кристалле. Знание обменных взаимодействий, в свою очередь, позволяет предсказать магнитную структуру и температуру магнитного упорядочения. Учтем взаимодействие только с ближайшими соседями, т. е. короткие связи Mn–O–Mn. Протяженными связями типа Mn–O–V(Pb)–O–Mn пренебрегаем. В этом приближении магнитная система  $\text{Pb}_3\text{Mn}_7\text{O}_{15}$  описывается следующим набором параметров косвенного обмена.

Параметры, характеризующие внутрислоевые обменные взаимодействия:

$$J_{4d-4d}^{12i12i}(90) = -\frac{1}{8}c \left[ 2(b+c)U_4 - \frac{5}{3}bJ_4 \right] = -5.9 \text{ K},$$

$$J_{4d-3d}^{12i12i}(90) = -\frac{1}{12}c \left[ (b+2c)(U_3+U_4) - \frac{1}{3}b(8J_3+5J_4) \right] = -4.7 \text{ K},$$

$$J_{3d-3d}^{12i12i}(90) = -\frac{4}{9}c \left[ cU_3 - \frac{4}{3}bJ_3 \right] = -1.6 \text{ К},$$

$$J_{4d-4d}^{12i6f}(90) = -\frac{1}{4}c \left[ \left( \frac{4}{3}b+c \right) U_4 - \frac{2}{3}bJ_4 \right] = -7.9 \text{ К},$$

$$J_{4d-3d}^{12i6f}(90) = -\frac{1}{12}c \left[ 2 \left( \frac{4}{3}b+c \right) (U_3+U_4) - b \left( J_3 + \frac{5}{3}J_4 \right) \right] = -11 \text{ К},$$

$$J_{3d-4d}^{12i6f}(90) = -\frac{1}{12}c \left[ \left( \frac{5}{3}b+2c \right) (U_3+U_4) - b \left( \frac{8}{3}J_3+J_4 \right) \right] = -7.3 \text{ К},$$

$$J_{3d-3d}^{12i6f}(90) = -\frac{1}{9}c \left[ 2 \left( \frac{5}{3}b+2c \right) U_3 - \frac{11}{3}bJ_3 \right] = -10.3 \text{ К},$$

$$J_{4d-3d}^{12i2d}(90) = -\frac{1}{6}c \left[ (b+c)(U_3+U_4) - \frac{1}{3}b(4J_3+J_4) \right] = -8.6 \text{ К},$$

$$J_{3d-3d}^{12i2d}(90) = -\frac{4}{9}c \left[ cU_3 - \frac{4}{3}bJ_3 \right] = -1.6 \text{ К}.$$

Параметры, характеризующие межслоевые обменные взаимодействия:

$$J_{4d-4d}^{12i8h}(128) = -\frac{1}{16} \left( 4c^2U_4 - \frac{4}{3}b^2J_4 \right) |\cos 128^\circ| = -0.8 \text{ К},$$

$$J_{3d-4d}^{12i8h}(128) = -\frac{1}{6} \left( c^2(U_3+U_4) - \frac{2}{3}b^2J_3 \right) |\cos 128^\circ| = -1.4 \text{ К},$$

$$J_{4d-4d}^{8h8h}(135) = -\frac{1}{16}c \left( (8c+14b)U_4 - bJ_4 \right) |\cos 135^\circ| = -15.4 \text{ К},$$

$$J_{4d-4d}^{8h6f}(125) = -\frac{1}{4} \left( \left( c^2 + \frac{2}{9}b^2 \right) U_4 - \frac{1}{3}b^2J_4 \right) \times |\cos 125^\circ| = -2 \text{ К},$$

$$J_{4d-3d}^{8h6f}(125) = -\frac{1}{6} \left( c^2(U_3+U_4) - \frac{8}{9}b^2J_3 \right) \times |\cos 125^\circ| = -1.1 \text{ К}.$$

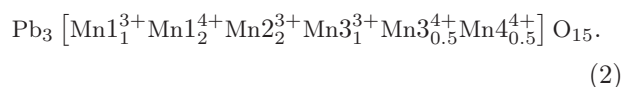
В этих формулах нижние индексы у интегралов обменного взаимодействия означают состояние электронной оболочки взаимодействующих катионов (4d для  $Mn^{3+}$ , 3d для  $Mn^{4+}$ ), а верхние — позиции, которые они занимают. В скобках рядом с интегралами обмена указан угол косвенной связи;  $b$  и  $c$  — параметры электронного переноса соответ-

ственно по  $\sigma$ - и  $\pi$ -связям,  $U_3$  и  $U_4$  — энергии электронного возбуждения лиганд-катион,  $J_3$  и  $J_4$  — интегралы внутриатомного обмена. В качестве базисных параметров мы приняли параметры, характерные для многоподрешеточных оксидных соединений типа шпинели [13]:

$$b \sim 0.02, \quad U_3 \sim 9 \text{ эВ}, \quad J_3 \sim 2.2 \text{ эВ},$$

$$c \sim 0.01, \quad U_4 \sim 8.5 \text{ эВ}, \quad J_4 \sim 3 \text{ эВ}.$$

В принципе, зная значения межподрешеточных взаимодействий, можно вычислить температуру Нееля. При оценке межподрешеточных взаимодействий необходимо знание распределения разновалентных катионов по кристаллографическим позициям, т. е.  $x$  или  $y$  в выражении (1). Варьируя параметр  $y$ , мы определили, что согласие теоретически вычисленной температуры Нееля с экспериментально найденной  $T_N = 72 \text{ К}$  достигается при  $y = 1$  (это попадает в определенный нами выше диапазон возможных значений  $y$  {0.375; 1.5}). При этом для упрощения расчета мы свели число магнитных подрешеток к числу кристаллографических подрешеток. В результате формулу (1) для  $Pb_3Mn_7O_{15}$  в гексагональном представлении в расчете на формульную единицу можно записать в следующем виде:



Видно, что в позиции  $Mn1(12i)$  соотношение  $Mn^{4+}/Mn^{3+}$  равно 2:1, а в позиции  $Mn3(6f)$  равно 1:2. Параметры межподрешеточных обменных взаимодействий для  $Pb_3Mn_7O_{15}$  с распределением ионов марганца  $Mn^{4+}/Mn^{3+}$ , взятым из выражения (2), представлены в табл. 5.

Теперь, зная распределение ионов марганца  $Mn^{3+}/Mn^{4+}$  в каждой неэквивалентной позиции, проанализируем магнитную структуру  $Pb_3Mn_7O_{15}$ . Для этого разобьем магнитные ионы на подрешетки, как показано на рис. 6. Подрешетки №№ 1, 2, 7, 8 занимают позиции 12i; №№ 3, 9 — 6f; №№ 4, 10 — 2b; №№ 5, 6 — 8h. Магнитные подрешетки №№ 1, 2, 3, 4 расположены в одной плоскости  $ab$ , в соседних плоскостях  $ab$  расположены подрешетки №№ 7, 8, 9, 10, и они отличаются только противоположным направлением магнитного момента. Далее рассчитаем энергии межподрешеточных обменных взаимодействий, учитывая числа связей и заселенности позиций катионами  $Mn^{3+}$  и  $Mn^{4+}$  (табл. 6). Соотношения этих взаимодействий позволяют определить взаимную ориентацию магнитных

Таблица 5. Параметры междоузельного обменного взаимодействия в  $\text{Pb}_3\text{Mn}_7\text{O}_{15}$

	$Z_{ij}J_{ij}$ , К			
	$M_1(12i)$ $\langle S_1 \rangle = 5/3$	$M_2(6f)$ $\langle S_2 \rangle = 11/6$	$M_3(2d)$ $\langle S_3 \rangle = 3/2$	$M_4(8h)$ $\langle S_4 \rangle = 2$
$M_1(12i), \langle S_1 \rangle = 5/3$	-6.91	-17.02	-3.93	-1.2
$M_2(6f), \langle S_2 \rangle = 11/6$	-34.04	0	0	-3.4
$M_3(2d), \langle S_3 \rangle = 3/2$	-23.6	0	0	0
$M_4(8h), \langle S_4 \rangle = 2$	-3.6	-5.1	0	-15.4

Таблица 6. Величины обменных взаимодействий в  $\text{Pb}_3\text{Mn}_7\text{O}_{15}$ . Упорядочивающие взаимодействия выделены жирным шрифтом, фрустрированные — наклонным

$J_{ij}$ , К	№ 1 ↑	№ 2 ↑	№ 3 ↓	№ 4 ↓	№ 5 ↑	№ 6 ↓	№ 7 ↓	№ 8 ↓	№ 9 ↑	№ 10 ↑
№ 1, ↑	0	-6.9	<b>-17</b>	<b>-3.9</b>	-1.2	0	0	0	0	0
№ 2, ↑	-6.9	0	<b>-17</b>	<b>-3.9</b>	-1.2	0	0	0	0	0
№ 3, ↓	<b>-34</b>	<b>-34</b>	0	0	<b>-3.4</b>	0	0	0	0	0
№ 4, ↓	<b>-23.6</b>	<b>-23.6</b>	0	0	0	0	0	0	0	0
№ 5, ↑	-3.6	-3.6	<b>-5.1</b>	0	0	<b>-15.4</b>	0	0	0	0
№ 6, ↓	0	0	0	0	<b>-15.4</b>	0	-3.6	-3.6	<b>-5.1</b>	0
№ 7, ↓	0	0	0	0	0	-1.2	0	-6.9	<b>-17</b>	<b>-3.9</b>
№ 8, ↓	0	0	0	0	0	-1.2	-6.9	0	<b>-17</b>	<b>-3.9</b>
№ 9, ↑	0	0	0	0	0	<b>-3.4</b>	<b>-34</b>	<b>-34</b>	0	0
№ 10, ↑	0	0	0	0	0	0	<b>-23.6</b>	<b>-23.6</b>	0	0

моментов различных позиций. Эти ориентации в таблице показаны стрелками.

Видно, что все обменные взаимодействия между катионами являются антиферромагнитными. Отметим, что сильными геометрическими фрустрациями объясняется относительно низкая температура упорядочения ( $T_N = 72$  К) при наличии сильного обменного взаимодействия ( $\theta = -590$  К). Фрустрирующими взаимодействиями выступают взаимодействия между магнитными подрешетками № 1 и № 2 (№ 7 и № 8), а также между №№ 1, 2 и № 5 (№№ 7, 8 и № 6), тогда как остальные взаимодействия являются определяющими данную магнитную структуру.

Суммарный магнитный момент в плоскости  $ab$  кристалла на формульную единицу из расчета только спинового момента ионов Mn ( $S_{\text{Mn}^{3+}} = 2\mu_B$ ,  $S_{\text{Mn}^{4+}} = 3/2\mu_B$ ) определяется следующим образом:

$$M_{plane} = (1S_{\text{Mn}^{3+}} + 2S_{\text{Mn}^{4+}}) - \left( 1S_{\text{Mn}^{3+}} + \frac{1}{2}S_{\text{Mn}^{4+}} + \frac{1}{2}S_{\text{Mn}^{4+}} \right) = 3\mu_B. \quad (3)$$

Таким образом, магнитную структуру  $\text{Pb}_3\text{Mn}_7\text{O}_{15}$  можно понять следующим образом. Магнитные слои, содержащие ионы марганца в позициях  $12i$ ,  $6f$  и  $2b$ , соединяются с такими же слоями через не взаимодействующие друг с другом столбики, содержащие два иона марганца в позиции  $8h$  (подрешетки № 5 и № 6). Поскольку обменное взаимодействие между двумя соседними ионами марганца в этих позициях отрицательно ( $J_{4d-4d}^{8h8h} = -15.4$  К), очевидно, что суммарные магнитные моменты соседних плоскостей будут антипараллельны. Окончательно можно сказать, что  $\text{Pb}_3\text{Mn}_7\text{O}_{15}$  является антиферромагнетиком с фрустрированной магнитной структурой.



## 5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом спонтанной кристаллизации из раствора в расплаве были выращены монокристаллы  $Pb_3(Mn_{0.95}Ge_{0.05})_7O_{15}$  и  $Pb_3(Mn_{0.95}Ga_{0.05})_7O_{15}$ . Рентгеноструктурными методами определены параметры решетки и кристаллическая структура выращенных кристаллов. Оба соединения имеют ромбическую структуру с пространственной группой  $R\bar{3}m$ . Исследованы магнитные свойства выращенных монокристаллов. Проведен сравнительный анализ с номинально чистым  $Pb_3Mn_7O_{15}$ .

Установлено, что замещение ионов марганца  $Mn^{4+}$  ионами германия  $Ge^{4+}$  в небольших концентрациях (5 ат. %) не приводит к существенному изменению магнитных свойств. Немного уменьшаются эффективный магнитный момент и температура Нееля, остается сильно уширенный пик на температурной зависимости намагниченности при  $T_1 = 160$  К. Кривые намагниченности мало отличаются от кривых для незамещенного состава.

В результате замещения марганца ионов  $Mn^{3+}$  ионами  $Ga^{3+}$  в количестве 5 ат. % происходит существенная трансформация магнитных свойств. Температура Нееля уменьшается на 10 К, а парамагнитная температура Кюри — почти в два раза. На температурной зависимости намагниченности исчезает широкий пик при  $T_1 = 160$  К, существенно изменяется магнитная анизотропия.

Анализ обменных взаимодействий для  $Pb_3Mn_7O_{15}$  в гексагональной установке был проведен в рамках модели косвенной связи. Данная модель позволила качественно объяснить изменение магнитных свойств монокристалла  $Pb_3Mn_7O_{15}$  при допировании его ионами галлия и германия. Так, основной причиной кардинального изменения магнитной структуры в  $Pb_3(Mn_{0.95}Ga_{0.05})_7O_{15}$  является наличие ионов галлия в позиции  $8h$ , что приводит к разрыву связи межплоскостного обменного взаимодействия через столбики, соединяющие ферромагнитно упорядоченные плоскости. Определено соотношение ионов марганца  $Mn^{4+}/Mn^{3+}$  в каждой неэквивалентной позиции  $Pb_3Mn_7O_{15}$ .

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства образования и науки РФ Си-

бирскому федеральному университету на выполнение НИР в 2014 г. (задание № 3.2534.2014/К).

## ЛИТЕРАТУРА

1. K. H. Kim, M. Uehara, V. Kiryukhin, and S. W. Cheong, *Colossal Magnetoresistive Manganites*, ed. by T. Chatterji, Kluwer-Academic, Dordrecht (2004).
2. N. V. Volkov, K. A. Sablina, O. A. Bayukov et al., *J. Phys.: Cond. Mat.* **20**, 055217 (2008).
3. N. V. Volkov, K. A. Sablina, E. V. Eremin et al., *J. Phys.: Cond. Mat.* **20**, 445214 (2008).
4. N. V. Volkov, E. V. Eremin, K. A. Sablina et al., *J. Phys.: Cond. Mat.* **22**, 375901 (2010).
5. J. C. E. Rash, D. V. Sheptyakov, J. Schefer et al., *J. Sol. St. Chem.* **182**, 1188 (2009).
6. N. V. Volkov, L. A. Solovyov, E. V. Eremin et al., *Physica B* **407**, 689 (2012).
7. S. A. J. Kimber, *J. Phys.: Condens. Matter.* **24**, 186002 (2012).
8. N. V. Volkov, E. V. Eremin, O. A. Bayukov et al., *J. Magn. Magn. Mater.* **342**, 100 (2013).
9. A. J. Gatimu, H. Mizoguchi, A. Sleight et al., *J. Sol. St. Chem.* **183**, 866 (2010).
10. T. I. Milenov, P. M. Rafailov, V. Tomov et al., *J. Phys.: Cond. Mat.* **23**, 156001 (2011).
11. G. M. Sheldrick, *Acta Cryst. A* **64**, 112 (2008).
12. R. D. Shannon, *Acta Cryst. A* **32**, 751 (1976).
13. I. D. Brown and D. Altermatt, *Acta Cryst. B* **41**, 244 (1985).
14. P. W. Anderson, *Phys. Rev.* **115**, 1 (1959).
15. М. В. Еремин, *ФТТ* **24**, 423 (1982).
16. А. Баюков, А. Ф. Савицкий, *ФТТ* **36**, 1923 (1994).