

СТРУКТУРА И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА МАНГАНИТОВ $\text{Eu}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.0, 0.25$)

© 2024 г. О. М. Федорова^{1, *}, Л. Б. Ведмидь^{1,2}, С. А. Упоров¹¹Институт металлургии УрО Российской академии наук, Россия, 620016 Екатеринбург, ул. Амундсена, 101²Уральский федеральный университет, Россия, 620002 Екатеринбург, ул. Мира, 19

*e-mail: fom55@mail.ru

Поступила в редакцию 29.12.2023 г.

После доработки 24.04.2024 г.

Принята к публикации 25.04.2024 г.

Методами рентгеновской дифракции, термического анализа и магнитометрии исследованы манганиты $\text{Eu}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.0, 0.25$). При комнатной температуре они имеют перовскитоподобную структуру, описываемую пр. гр. *Pbnm*. Частичное гетеровалентное замещение катионов Eu^{3+} на Sr^{2+} приводит к снижению ян-теллеровского (Я-Т) искажения кристаллической структуры манганитов за счет уменьшения количества ионов Mn^{3+} , участвующих в механизме искажения. При повышении температуры манганиты европия демонстрируют переход из упорядоченного состояния в неупорядоченное (Я-Т-переход), причем замещение 25% катионов европия стронцием снижает температуру структурного Я-Т-перехода более чем в 4 раза. Исследованные манганиты проявляют магнитный переход парамагнетик–антиферромагнетик с характерной температурой Нееля (T_N). Замещение 25% катионов Eu на Sr приводит к повышению T_N с 49 К при $x=0.0$ до 65 К.

Ключевые слова: манганиты европия, кристаллическая структура, магнитные свойства**DOI:** 10.31857/S0002337X24040129, **EDN:** MYYOBV

ВВЕДЕНИЕ

Оксиды $\text{R}_{1-x}\text{M}_x\text{MnO}_3$ на основе переходного металла марганца и редкоземельных элементов (R^{3+}) (с частично замещающими их щелочноземельными ионами ($\text{M}^{2+}=\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}$)) интенсивно изучаются в течение последних десятилетий. Эти оксиды обладают широким спектром интересных физических свойств, включая электрические, упругие, термохимические и магнитные [1–4], поэтому они востребованы в качестве материалов для твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) [5], катализаторов [6], электронных датчиков и устройств памяти [7]. Манганиты с общей формулой RMnO_3 ($\text{R}=\text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}-\text{Dy}$) имеют перовскитоподобную кристаллическую структуру, прототипом которой является перовскит ABO_3 . Катионы редкоземельных элементов занимают позиции А в этой структуре, а катионы марганца – В. Присутствие в соединении трехвалентного марганца вызывает искажения, называемые ян-теллеровскими (Я-Т), обусловленные упорядочением *d*-орбиталей Mn [8]. Частичное замещение трехвалентного катиона R^{3+} на двухвалентный M^{2+} в манганитах приводит к увеличению среднего радиуса катиона $\langle r_A \rangle$ в А-подрешетке и трансформации кристаллической структуры. Это определяет разнообразие магнитных и элект-

трических фаз, свойства которых зависят от типа и концентрации замещающих ионов. Кроме того, гетеровалентное замещение в А-подрешетке увеличивает степень окисления части катионов Mn^{3+} до Mn^{4+} в В-подрешетке, чтобы компенсировать общий дисбаланс заряда. Исходный манганит EuMnO_3 с понижением температуры демонстрирует свойства антиферромагнетика (АФМ) А-типа, замещение элементами Sr и Ca усиливает ферромагнитную (ФМ)-область. Температура перехода АФМ → ФМ зависит от вида замещающих катионов, входящих в состав соединения, и их концентрации [9, 10]. Такое поведение объясняется теорией «двойного обмена» как следствие обмена электронами между Mn^{3+} и Mn^{4+} . В манганитах $\text{Eu}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ион Eu^{3+} обладает немагнитным основным состоянием ($J = 0$) из-за малого ионного радиуса. Поэтому магнитное состояние манганитов европия определяется обменными взаимодействиями между разновалентными ионами Mn [11]. Гетеровалентное замещение $\text{Eu}^{3+}/\text{Sr}^{2+}$ увеличивает температуру магнитного упорядочения и повышает электропроводность манганитов европия [12].

Сложное магнитное состояние зафиксировано в манганите $\text{Eu}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$ при изменении температуры и магнитного поля. Без магнитно-

го поля в широком диапазоне температур выше 100 К он остается в состоянии, подобном состоянию Гриффитса, характеризующемуся наличием ФМ-кластеров в основном АФМ-состоянии при температуре ниже 100 К. При приложении поля 0.8–1 Тл в АФМ-фазе возникает и растет ФМ-фаза, что приводит к серии фазовых переходов: сначала парамагнитная фаза (ПМ) → АФМ, затем АФМ → ФМ. При поле более 2.3 Тл фиксируется простой ПМ–ФМ-переход [13]. Манганиты $\text{Eu}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ интересны тем, что катион европия может быть в двух степенях окисления – 2+ и 3+ [12]. В этой системе, кроме двойного обмена, может происходить реакция $\text{Eu}^{3+}(4f^6) + \text{Mn}^{3+}(3d^4) \leftrightarrow \text{Eu}^{2+}(4f^7) + \text{Mn}^{4+}(3d^3)$. Много исследований проведено с высокими уровнями допирования ($0.45 \leq x \leq 0.6$) [11–13], но влияние малых концентраций стронция на структуру и магнитные свойства манганитов европия менее исследованы.

Целью работы является установление связи физико-химических свойств (кристаллической структуры, магнитных характеристик) манганитов европия с температурой и химическим составом при гетеровалентном замещении стронцием по А-подрешетке перовскитоподобной структуры, что позволит найти составы, подходящие для использования в качестве ТОТЭ или электронных датчиков и устройств памяти.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы манганитов $\text{Eu}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.0$; 0.25) были синтезированы методом твердофазной реакции. Исходными материалами для синтеза служили: Eu_2O_3 (Merck Aldrich, 99.9%), SrCO_3 (qualified as “high purity”) и Mn_2O_3 (Sigma-Aldrich, 99.9%). Для удаления адсорбированной влаги исходные компоненты предварительно прокаливали при $t = 500^\circ\text{C}$ в течение 8 ч. Затем их смешивали в необходимых пропорциях, прессовали при давлении 150 МПа в таблетки и про-

водили обжиг при температуре 1380°C в течение 70 ч на воздухе с последующим охлаждением внутри печи. Фазовый состав полученных образцов исследовали на дифрактометре XRD-7000 (Shimadzu) в CuK_α -излучении в диапазоне углов 20° – 70° по 2θ с шагом 0.03° и выдержкой в точке 2 с. Высокотемпературные рентгеновские исследования проведены с помощью приставки НА-1001 (Shimadzu) при нагреве в интервале температур 20 – 1200°C (скорость нагрева $10^\circ\text{C}/\text{мин}$), выдержке при каждой температуре 10 мин и последующей съемке в диапазоне углов 20° – 60° по 2θ с шагом $0/02^\circ$ и выдержкой 1.5 с.

Изучение особенностей термических свойств соединений выполнено на приборе синхронного термического анализа STA 449 F3 (NETZSCH) с одновременной регистрацией тепловых эффектов и изменения массы образцов. Эксперимент проведен при линейном нагреве со скоростью $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ от комнатной температуры до 1200°C .

Магнитные измерения проводились с использованием криогенного вибрационного магнитометра CFS-9T-CVTI в диапазоне температур от 4 до 300 К и магнитных полей до 50 кЭ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Синтезированные образцы имеют при комнатной температуре структуру перовскита, описываемую пр. гр. $Pbnm$ (рис. 1). Соотношение параметров элементарной ячейки для манганитов EuMnO_3 и $\text{Eu}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_3$ ($c/\sqrt{2} < a < b$) характерно для искаженной O' -фазы с орбитальным упорядочением, вызванным эффектом Я–Т [14].

Из рис. 1 видно, что с введением стронция снижается степень искажения перовскитоподобной структуры, что выражается в сближении пиков 110 и 002, (211 и 022, 020 и 112, а также 132 и 312. Рефлексы 023, 131, 311 и 024 исчезают. Таким образом, структура $\text{Eu}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_3$ стано-

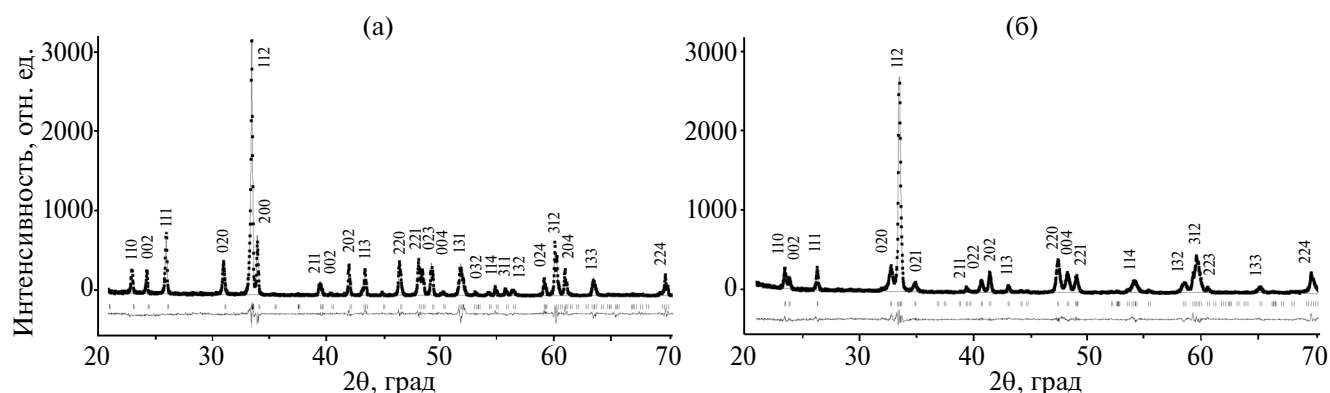


Рис. 1. Дифрактограммы манганитов EuMnO_3 (а) и $\text{Eu}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_3$ (б).

вится более симметричной по сравнению с чистым манганитом европия, приближаясь к тетрагональной.

Перовскитоподобные манганиты демонстрируют большую чувствительность к величине фактора толерантности Гольдшмидта $t = (r_R + r_O)/\sqrt{2}(r_{Mn} + r_O)$, который показывает степень отклонения от идеальной (кубической) структуры перовскита, где $t = 1$. При достаточно низких значениях t кубическая симметрия нарушается наклонами и поворотами октаэдров MnO_6 . В перовскитоподобных манганитах редкоземельных элементов энергетически активными орбиталями являются орбитали $Mn d_{3z^2-r^2}$ и $d_{x^2-y^2}$ [14]. Для устранения вырождения внешней d -орбитали Mn Я-Т-искажения трансформируют октаэдр MnO_6 . Это позволяет компенсировать несоответствие в длинах связей между $R-O$ и $Mn-O$ для того, чтобы реализовать устойчивость структуры при $t < 1$. Гетеровалентное замещение части катионов Eu^{3+} на Sr^{2+} в структуре манганита $EuMnO_3$ увеличивает средний радиус катиона в А-подрешетке и приводит к смешанному валентному состоянию ионов марганца $Mn^{3+}(3d^4)/Mn^{4+}(3d^3)$ в В-подрешетке. Повышение степени окисления некоторой части ионов марганца $Mn^{3+}(r_{эф} = 0.65 \text{ \AA})$ до $Mn^{4+}(r_{эф} = 0.53 \text{ \AA})$ способствует увеличению t и приводит к стабилизации структуры за счет уменьшения степени искажения. Замещение европия $Eu^{3+}(r_{эф} = 1.120 \text{ \AA})$ стронцием $Sr^{2+}(r_{эф} = 1.31 \text{ \AA})$ в манганите $Eu_{1-x}Sr_xMnO_3$ увеличивает среднее значение ионного радиуса в А-подрешетке и также увеличивает значение фактора толерантности. Искажение перовскитоподобной структуры по отношению к идеальной показывает величина орторомбической деформации D (%) [9], определяемая из соотношения

$$D = 1/3 \sum_{n=1}^3 |(a_n - \bar{a})/\bar{a}| \times 100, \\ a_1 = a, a_2 = b, a_3 = c/\sqrt{2}, \bar{a} = (abc/\sqrt{2})^{1/3}. \quad (1)$$

Как видно из табл. 1, при замещении 25% катионов европия стронцием в А-подрешетке и, следовательно, росте фактора толерантности Гольдшмидта t (т.е. приближении элементарной ячейки к кубической) D снижается (табл. 1).

Структурные параметры образцов при комнатной температуре определены методом Ритвельда с использованием программного комплекса EXPGUI [15]. Длины связей $Mn-O$ и углы $Mn-O-Mn$ являются значимыми структурными параметрами. Эволюция углов наклона и длин связей $Mn-O$ в октаэдрах MnO_6 при замещении 25% катионов европия стронцием в манганите $EuMnO_3$ представлены в табл. 2. В структуре перовскитоподобных манганитов каждый атом кислорода связан с двумя атомами марганца соседних октаэдров, поэтому наблюдается последовательное искажение октаэдров. В идеальной кубической ячейке перовскита углы $Mn-O-Mn$ составляют 180° . Искажение Я-Т вызывает наклон октаэдров MnO_6 , который характеризуется отклонением от идеального. Наклон октаэдров вдоль вертикальной оси кристалла можно рассчитать по выражению $\phi_1 = (\pi - |Mn-O1-Mn|)/2$, в горизонтальной плоскости по выражению $\phi_2 = (\pi - |Mn-O2-Mn|)/2$ [10]. Значения ϕ_1 и ϕ_2 уменьшаются с введением стронция в А-подрешетку структуры. В результате увеличения среднего радиуса катиона в А-подрешетке, когда часть европия замещается стронцием, происходит трансформация октаэдров MnO_6 за счет увеличения апикальной связи $Mn-O1$ и усреднения связей $Mn-O2$. Также наблюдается увеличение углов $Mn-O-Mn$.

В структуре О'-типа искажение октаэдра MnO_6 , вызванное Я-Т-воздействием, реализуется за счет трех разновеликих длин связей $Mn-O$: длинной (l), короткой (s) и средней (m). Оценить относительное Я-Т-искажение октаэдрического окружения Mn^{3+} (σ_{JT}) можно из соотношения [10]

$$\sigma_{JT} = \sqrt{(1/3 \sum_i [(Mn-O)_i - \langle Mn-O \rangle]^2)}, \quad (2)$$

где $\langle Mn-O \rangle$ – среднее значение длин связей.

В манганите европия с замещенным стронцием длины связей $Mn-O1(m)$ и $Mn-O2(s)$ увеличиваются, а $Mn-O2(l)$ уменьшается. Зафиксированное изменение в структурных параметрах (длины связей $Mn-O$ и углы $Mn-O-Mn$) свидетельствует о том, что эффект Я-Т ослабевает

Таблица 1. Параметры элементарной ячейки, средний радиус иона в А-позиции ($\langle r_A \rangle$), фактор толерантности Гольдшмидта (t) и величина орторомбической деформации (D) образцов $Eu_{1-x}Sr_xMnO_3$ ($x = 0.0, 0.25$)

Образец	$a, \text{ \AA}$	$b, \text{ \AA}$	$c, \text{ \AA}$	$V, \text{ \AA}^3$	$\langle r_A \rangle$	t	$D, \%$
$EuMnO_3$	5.3264(1)	5.8431(1)	7.4421(2)	231.59(3)	1.12	0.873	4.42
$Eu_{0.75}Sr_{0.25}MnO_3$	5.4210(1)	5.5374(1)	7.6270(2)	228.91(4)	1.16	0.890	1.06

Таблица 2. Структурные характеристики образцов $\text{Eu}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.0, 0.25$) при комнатной температуре

Образец	EuMnO_3	$\text{Eu}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_3$
$\text{Eu/Sr-O1}(\text{\AA})$	2.6036(1)	2.4109(1)
	3.2653(2)	3.0307(2)
	2.3547(2)	2.4983(1)
$\langle \text{Eu/Sr-O1} \rangle (\text{\AA})$	2.7412	2.6466
$\text{Eu/Sr-O2} \times 2 (\text{\AA})$	2.6527(1)	2.6802(2)
	2.2824(1)	2.2941(1)
	2.6135(1)	2.6039(1)
$\langle \text{Eu/Sr-O2} \rangle (\text{\AA})$	2.5162	2.5261
$\text{Mn-O1}(m) \times 2 (\text{\AA})$	1.9143(1)	1.9406(1)
$\text{Mn-O2}(l) \times 2 (\text{\AA})$	2.1532(1)	2.1072(1)
$\text{Mn-O2}(s) \times 2 (\text{\AA})$	1.8938(1)	1.9191(1)
$\langle \text{Mn-O} \rangle (\text{\AA})$	1.9871	1.9889
$\text{Mn-O1-Mn} (^\circ)$	147.32	158.59
$\text{Mn-O2-Mn} (^\circ)$	146.43	148.49
φ_1	16.34	10.71
φ_2	16.79	15.76
σ_{JT}	0.117	0.084
$W_{Rp}, \%$	22.3	19.5
$R_p, \%$	16.3	15.2
χ^2	2.61	2.40
$R_{Br}, \%$	8.43	7.15

в результате замещения по А-подрешетке за счет снижения концентрации ионов Mn^{3+} . Наибольшее значение Я-Т-искажения (σ_{JT}) показывает исходный манганит EuMnO_3 (табл. 2), имеющий наибольшее количество Я-Т-ионов Mn^{3+} . Зафиксированное изменение в структурных параметрах свидетельствует о том, что эффект Я-Т ослабевает в результате замещения по А-подрешетке за счет снижения концентрации ионов Mn^{3+} , соответственно, наблюдается понижение значения параметра σ_{JT} при замещении. Изменения симметрии соединений в пределах рассматриваемого уровня замещения ($x = 0.25$) не наблюдается.

Переход манганитов европия из упорядоченного состояния в неупорядоченное ($O' \rightarrow O$) может быть вызван как изменением химического

состава вследствие замещения, так и повышением температуры. При использованном нами уровне замещения при комнатной температуре переход $O' \rightarrow O$ не зафиксирован.

При нагреве образцов от комнатной температуры до 1200°C , по данным термического анализа (рис. 2), для исходного манганита EuMnO_3 определен температурный диапазон разрушения орбитального порядка, вызванного эффектом Я-Т (эндоэффект на кривой ДСК, обозначенный штриховыми линиями, при пиковой температуре 1042°C). Температура перехода Я-Т снижается до $t=250^\circ\text{C}$ при замещении европия на стронций при $x=0.25$. Полученный результат не противоречит данным [16], где наблюдалось подобное снижение температуры перехода Я-Т ($O' \rightarrow O$) в перовскитах, вызванное заменой редкоземельного металла на щелочноземельный. Гетеровалентное замещение европия на стронций уменьшает количество ионов Mn^{3+} , которые могут участвовать в механизме искажения. Таким образом, степень искажения, зависящая от концентрации стронция, и температура перехода $O' \rightarrow O$ взаимосвязаны.

Согласно данным термогравиметрии (рис. 2), на начальной стадии нагрева наблюдается незначительная убыль массы (-0.05%) исходного манганита EuMnO_3 , обусловленная удалением адсорбированных на поверхности образца газов. При последующем нагреве его масса практически не изменяется, окисления образца не происходит. Процесс окисления в перовскитоподобных манганитах связан с разрушением Я-Т-упорядочения.

Поскольку температура разрушения Я-Т-упорядочения исходного манганита достаточно высокая, последующий нагрев до температуры 1200°C (в условиях нашего эксперимента) не успевает привести к его окислению. Остаточная масса манганита EuMnO_3 в конце нагревания составляет 99.96% . Потеря массы манганита $\text{Eu}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_3$ на начальном этапе нагрева (0.11%) практически компенсируется по мере повышения температуры за счет его окисления после Я-Т-перехода.

Переход Я-Т в манганитах европия был подтвержден с помощью высокотемпературной рентгеновской дифракции (рис. 3). Температурные зависимости параметров элементарной ячейки манганитов демонстрируют уменьшение параметра b и увеличение параметров a и c . Значения параметров a и $c/\sqrt{2}$ сходятся (рис. 3) в области перехода Я-Т. Выше этой температуры соотношение параметров элементарной ячейки становится $a < c/\sqrt{2} < b$, что указывает на переход из упорядоченной фазы в неупорядоченную

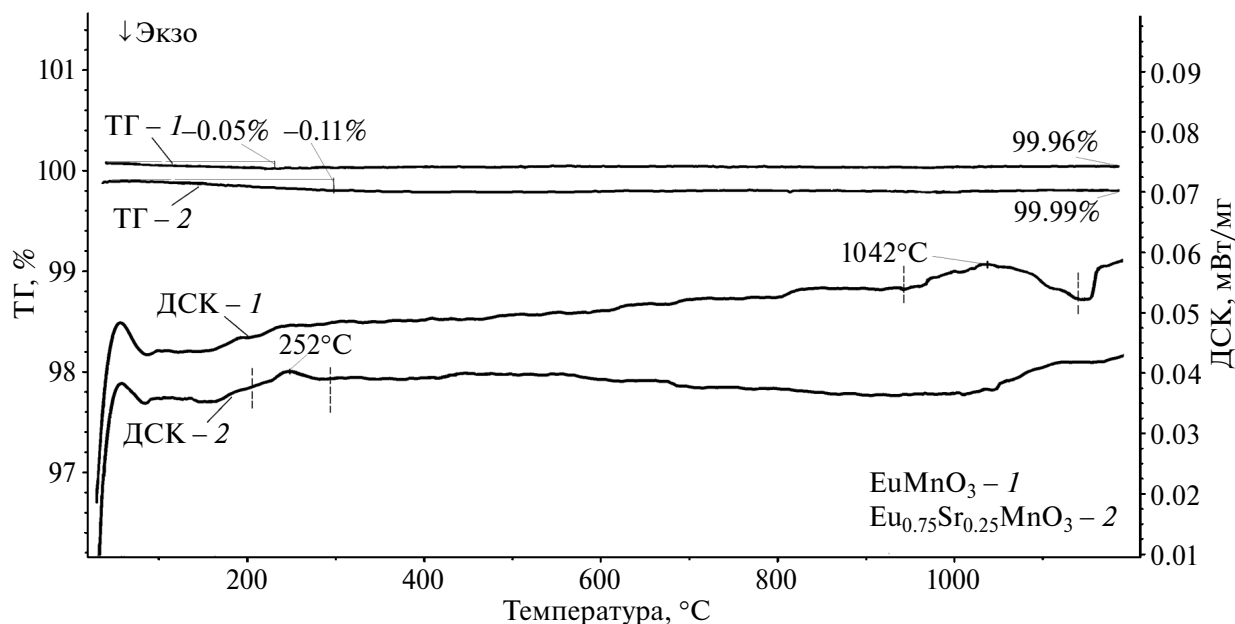


Рис. 2. ТГ- и ДСК-кривые манганитов европия $\text{Eu}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$.

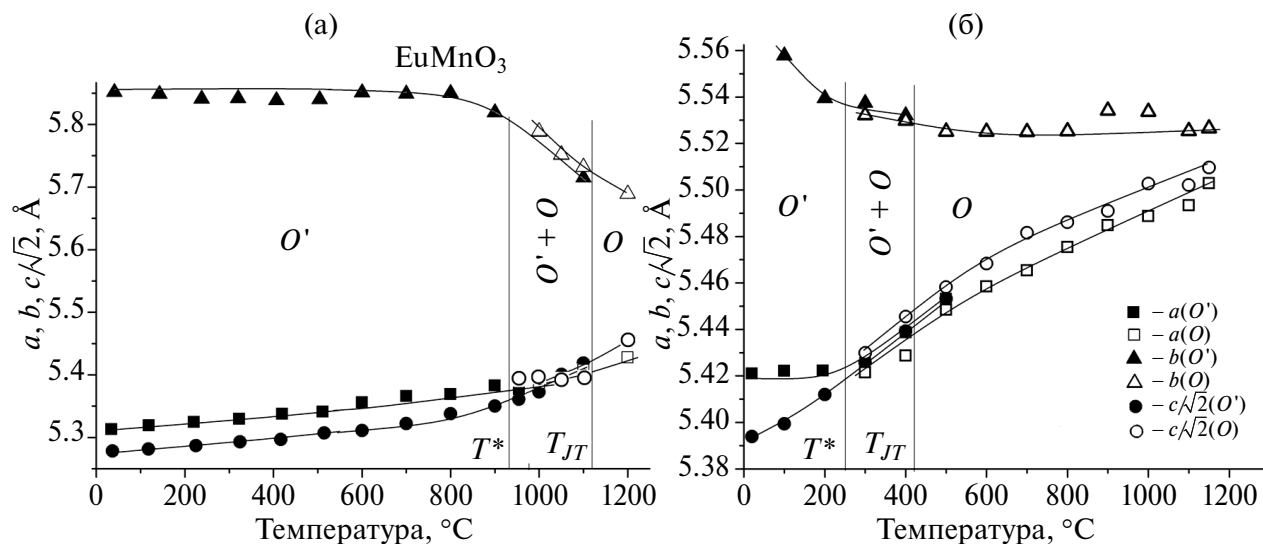


Рис. 3. Температурные зависимости параметров элементарной ячейки образцов $\text{Eu}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ с $x = 0.0$ (а), 0.25 (б); T^* — температура начала орбитального упорядочения, T_{JT} — температура Я-Т -перехода.

($O' \rightarrow O$). Это фазовый переход первого рода, поэтому существует двухфазная область (рис. 3). Кооперативное Я-Т-искажение устраняет вырождение орбитали Mn^{3+} ниже температуры перехода T_{JT} , а ниже температуры T^* существует дальний порядок орбиталей $3d_{3x^2-r^2}^2$ и $3d_{3y^2-r^2}^2$ [17].

В перовскитоподобных манганитах RMnO_3 магнитные свойства тесно связаны с искажением их кристаллической структуры. Увеличение среднего радиуса в А-подрешетке при замеще-

нии 25% катионов Eu на Sr изменяет значимые структурные параметры: длины связей Mn—O, Eu(Sr)—O. Изменение соотношения ионов $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ в результате замещения приводит к уменьшению Я-Т-искажения, которое проявляется изменением наклона октаэдров MnO_6 и увеличением углов Mn—O—Mn. Увеличение углов Mn—O—Mn, с точки зрения обменного взаимодействия, облегчает возможность переноса электрона e_g между соседними разновалентными ионами марганца вдоль цепей

$\text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{O}^{2-} \rightarrow \text{Mn}^{4+}$. Таким образом, орбитальный порядок, определяемый степенью Я-Т-искажения, изменяет магнитное состояние манганитов.

Изменение приложенных воздействий, таких как температура (как повышение, так и понижение) и магнитное поле, влияет на трансформацию кристаллической и электронной структуры манганитов. По температурным зависимостям намагниченности манганитов европия определена температура Нееля (T_N) (рис. 4), которая смещается в сторону высоких температур по мере увеличения содержания стронция. При замещении стронцием доля ионов Mn^{4+} увеличивается, обеспечивая повышенную энергию двойного обменного взаимодействия и, следовательно, высокие температуры Нееля. Снижение орторомбического (D) и Я-Т-искажений (σ_{JT}) в результате замещения европия стронцием определяет возможную передачу проводящего электрона в e_g -состояния между соседними участками Mn. Гетеровалентное замещение Eu/Sr в манганитах приводит к перераспределению электронной плотности между А- и В-подрешетками за счет изменения зарядового состояния части катионов Mn. Таким образом, локализация дополнительных электронов на $3d$ -уровне в В-подрешетке обеспечивает увеличение магнитного момента манганитов. Это приводит к росту намагниченности и магнитной восприимчивости в замещенном стронцием манганите европия. Также растет и парамагнитная температура (θ). При этом меняется ее знак с отрицательного на положительный. Данный факт указывает на развитие ферромагнитных корреляций в антиферромагнитной подсисте-

ме марганца. Изменение характеристического параметра температуры — Кюри-Вейсса (θ) — с замещением части трехвалентных катионов двухвалентными по А-подрешетке типично для подобных систем. Во-первых, мы видим, что θ растет при допировании стронцием. Во-вторых, введение двухвалентного стронция в структуру приводит к перераспределению заряда между катионами Mn, изменяя соотношение $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$, углы связи Mn—O—Mn и длины связей Mn—O, и в конечном итоге — к смене знака парамагнитной температуры (θ) с отрицательного на положительный. Это свидетельствует о доминировании ферромагнитных корреляций в образце, содержащем стронций.

Изотермические зависимости намагниченности (рис. 5) демонстрируют петли гистерезиса для обоих манганитов. Форма петель гистерезиса свойственна сильно анизотропным материалам. Уменьшение магнитного поля от максимального значения приводит к линейному уменьшению намагниченности, за которым следует плавная кривизна в малых полях. Ширина петли гистерезиса уменьшается при замещении части катионов Eu^{3+} на катионы Sr^{2+} .

Следует обратить внимание на изменение коэрцитивной силы (H_c) манганита европия при допировании стронцием. Коэрцитивная сила является структурно-чувствительной характеристикой. Существенное понижение значения H_c (табл. 3) при замещении 25% катионов Eu на Sr обусловлено снижением вырождения e_g -уровня, которое определяет изменение структурных характеристик: длин связей Eu(Sr)—O, Mn—O и углов Mn—O—Mn.

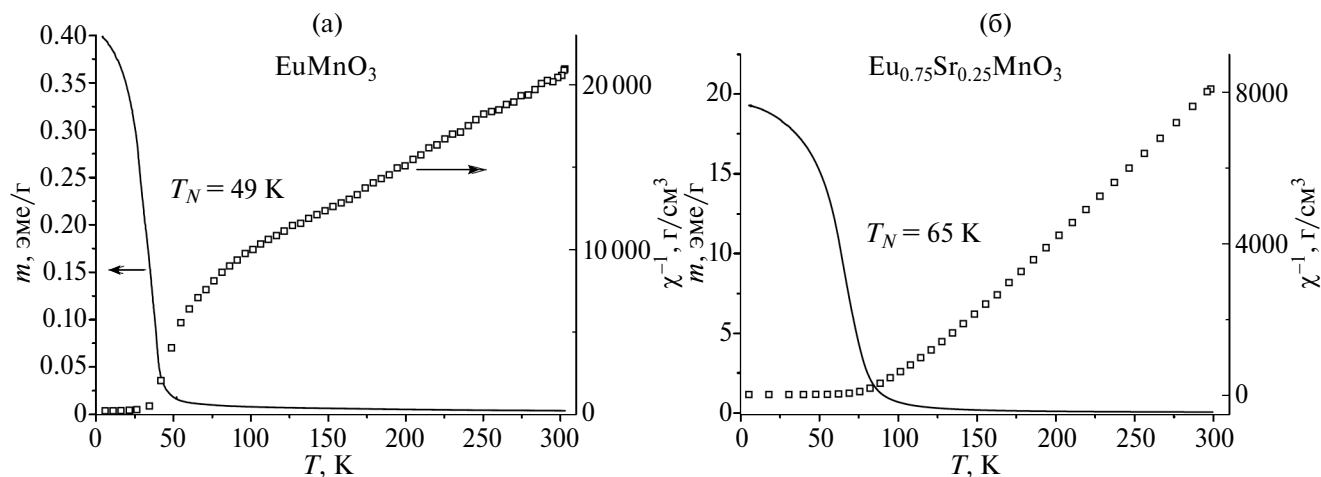


Рис. 4. Температурные зависимости намагничивания (m) и обратной магнитной восприимчивости (χ^{-1}) манганитов европия EuMnO_3 (а) и $\text{Eu}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_3$ (б).

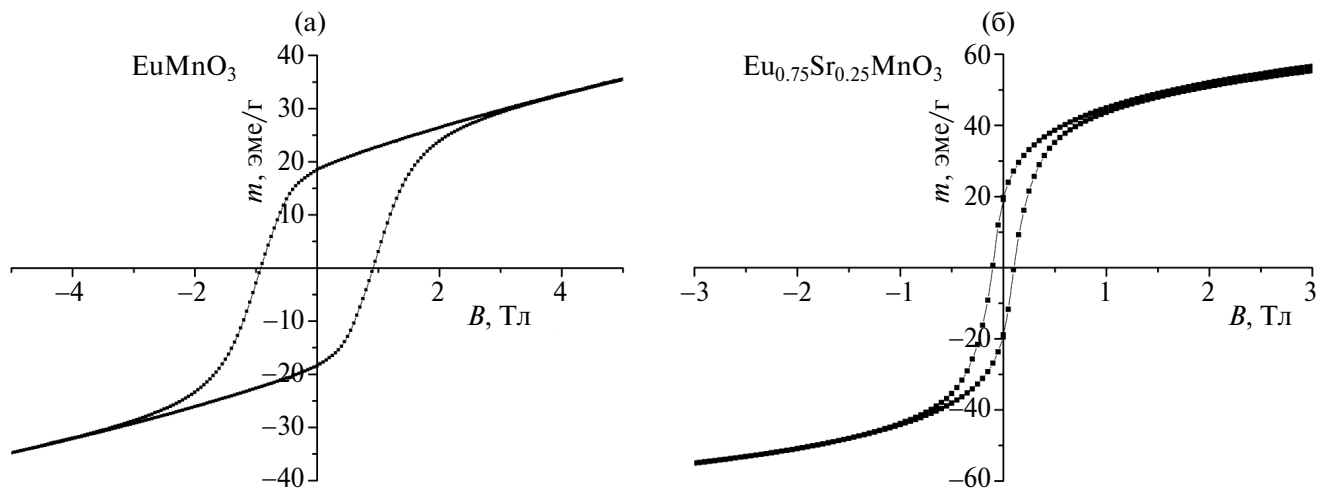


Рис. 5. Изотермические зависимости намагниченности манганитов европия EuMnO_3 (а) и $\text{Eu}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_3$ (б) при $T=4\text{K}$.

Таблица 3. Магнитные характеристики манганитов европия

Образец	T_N , К	θ , К	μ_{eff} , μB	H_c , Э	Источник
EuMnO_3	49	-87.7	6.24	9200	Наши данные
$\text{Eu}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_3$	65	96	6.93	1000	Наши данные
$\text{Eu}_{0.7}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_3$	62	63	6.8	-	[18]
$\text{Eu}_{0.70}\text{Ca}_{0.30}\text{MnO}_3$	74	47	5.9	-	[18]
$\text{Eu}_{0.98}\text{Mn}_{1.02}\text{O}_3$	85	22.3	6.95	-	[19]

Наши данные коррелируют со значениями магнитных параметров для образца $\text{Eu}_{0.7}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_3$ из работы [18]. Там же приведены данные для манганита европия, допированного кальцием. Тенденция изменения магнитных характеристик при гетеровалентном замещении $\text{Eu}^{3+}/\text{Ca}^{2+}$ ($r_{\text{эф}} \text{Ca}^{2+} = 1.18 \text{ \AA}$) подобна установленной в нашей работе. Необходимо отметить, что манганит $\text{Eu}_{0.70}\text{Ca}_{0.30}\text{MnO}_3$ имеет моноклинную структуру в отличие от замещенных стронцием манганитов, рассматриваемых в нашей работе, имеющих орторомбическую структуру. Из табл. 3 видно, что введение в А-подрешетку двухвалентного катиона с меньшим ионным радиусом ($r_{\text{Ca}} = 1.18 \text{ \AA}$) увеличивает температуру Нееля, но уменьшает эффективный магнитный момент.

Другим способом изменения магнитных свойств EuMnO_3 является изменение катионного соотношения между А- и В-подрешетками, так называемое самолегирование [19]. Мы про-

вели дополнительное исследование магнитных свойств образца $\text{Eu}_{0.98}\text{Mn}_{1.02}\text{O}_3$. Степень ромбического искажения, обусловленная эффектом Я-Т, ослабевает с уменьшением концентрации ионов Mn^{3+} и зависит от химического состава, валентного состояния марганца и размещения ионов марганца разной валентности в неэквивалентных кристаллографических позициях. В этом соединении присутствуют ионы Mn^{2+} , которые являются продуктом реакции диспропорционирования $2\text{Mn}^{3+} = \text{Mn}^{2+} + \text{Mn}^{4+}$. При этом сокращается число Я-Т-ионов Mn^{3+} , уменьшается степень искажения. Для сохранения электронейтральности в манганите $\text{Eu}_{0.98}\text{Mn}_{1.02}\text{O}_3$ катионы Mn^{2+} заполняют вакансии в А-подрешетке. Для этого манганита зафиксировано повышение температуры Нееля по сравнению с исходным манганитом EuMnO_3 (рис. 6 и табл. 3). Это свидетельствует о том, что замещение трехвалентных катионов в А-подрешетке двухвалентными увеличивает ферромагнитные корреляции.

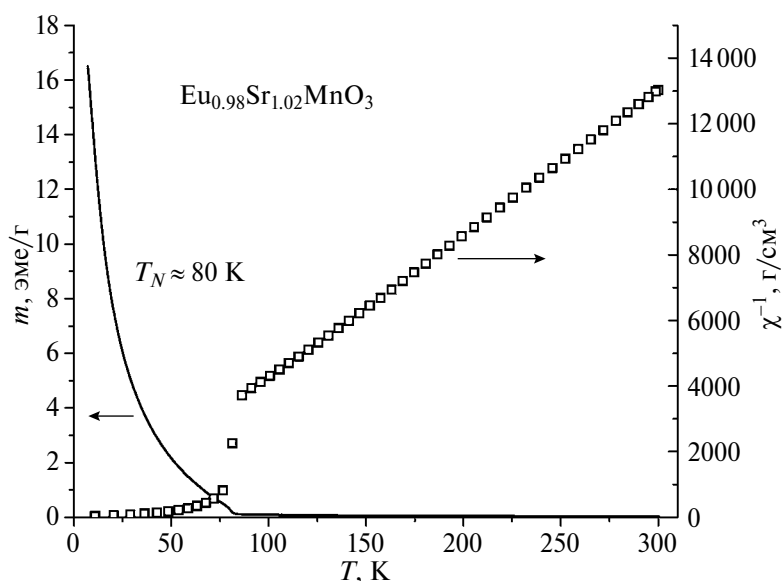


Рис. 6. Температурные зависимости намагничивания (m) и обратной магнитной восприимчивости (χ^{-1}) манганита европия $\text{Eu}_{0.98}\text{Mn}_{1.02}\text{O}_3$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Манганиты $\text{Eu}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.0, 0.25$), синтезированные керамическим способом, при комнатной температуре имеют перовскитоподобную структуру (пр. гр. $Pbnm$). При повышении температуры эти манганиты демонстрируют Я-Т-переход из упорядоченного состояния в неупорядоченное. Замещение части катионов европия стронцием вызывает снижение температуры Я-Т-перехода с 1042°C ($x = 0.0$) до 252°C ($x = 0.25$).

Все исследованные манганиты проявляют магнитный переход ПМ—АФМ с характерной температурой Нееля. Замещение части катионов европия стронцием в $\text{Eu}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ смещает температуру перехода в сторону более высоких температур: от $T_N = 49\text{K}$ при $x = 0.0$ до $T_N = 65\text{K}$ при $x = 0.25$. Гетеровалентное частичное замещение Eu^{3+} на Sr^{2+} или на Mn^{2+} в А-подрешетке приводит к увеличению температуры Нееля, что свидетельствует о развитии ферромагнитных корреляций в АФМ-подсистеме марганца.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках госзадания ИМЕТ УРО РАН по теме № 122 013 100 200-2 на оборудовании ЦКП “Урал-М”.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sakthipandi K., Hossain A., Rajkumar G. Structure—Property Relations in Rare-Earth Doped Manganite Perovskites // *Mater. Res. Found.* 2019. V. 57. P. 149–174.
<https://doi.org/10.21741/9781644900390-7>
2. Troyanchuk I.O., Samsonenko N.V., Kasper N. V., Szymczak H., Nabialek A. Magnetic and Transport Properties of EuMnO_{3+x} Substituted by Ca, Sr and Cr Ions // *Phys. Status Solidi A.* 1997. V. 160. P. 195–203.
[https://doi.org/10.1002/1521-396X\(199703\)160:1<195::AID-PSSA195>3.0.CO;2-M](https://doi.org/10.1002/1521-396X(199703)160:1<195::AID-PSSA195>3.0.CO;2-M)
3. Федорова О.М., Ведмидь Л.Б., Балакирева В.Б., Воронников В.А., Балакирев В.Ф. Влияние концентрации бария на структурные свойства и электропроводность твердых растворов $\text{Pr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ ($x=0, 0.15, 0.25$) // *Неорган. материалы.* 2021. Т. 57. № 4. С. 412–418.
<https://doi.org/10.31857/S0002337X221040047>
4. Константинова Е.И., Литвинов В.А., Рыжков М.А., Коряков А.Д., Леонидов И.А. Термоэлектрические свойства манганитов $\text{Ca}_{0.5-x}\text{Sr}_{0.5}\text{Lu}_x\text{MnO}_{3-\Delta}$ // *Неорган. материалы.* 2023. Т. 59. № 12. С. 1365–1371.
<https://doi.org/10.31857/S0002337X23120059>
5. Li Z., Li M., Zhu Z. Perovskite Cathode Materials for Low-temperature Solid Oxide Fuel Cells: Fundamentals to Optimization // *Electrochem. Energy Rev.* 2021. V. 5. № 2. P. 263–311.
<https://doi.org/10.1007/s41918-021-00098-3>

6. *Ran R., Wu X., Quan C., Weng D.* Effect of Strontium and Cerium Doping on the Structural and Catalytic Properties of PrMnO_3 Oxides // *Solid State Ionics*. 2005. V. 176. № 9–10. P. 965–971. <http://doi.org/10.1016/j.ssi.2004.11.018>
7. *Goto T., Kimura T., Lawes G., Ramirez A.P., Tokura Y.* Ferroelectricity and Giant Magnetocapacitance in Perovskite Rare-Earth Manganites // *Phys. Rev. Lett.* 2004. V. 92. № 25. P. 257201. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.92.257201>
8. *Maris G., Volotchaev V., Palstra T. T.M.* Effect of Ionic Size on the Orbital Ordering Transition in RMnO_{3-d} // *New J. Phys.* 2004. V. 6. P.153. <https://doi.org/10.1088/1367-2630/6/1/153>
9. *Knizek K., Jirak Z., Pollert E., Zounova F., Vraislav S.* Structure and Magnetic Properties of $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ Perovskites // *J. Solid State Chem.* 1992. V. 100. P. 292–306. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(92\)90103-3](https://doi.org/10.1016/0022-4596(92)90103-3)
10. *Karmakar S., Majumdar S., Giri T.* Tuning A-site Ionic Size in $\text{R}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ (R= Pr, Nd and Sm): Robust Modulation in dc- and ac- Transport Behavior // *J. Phys.: Condens. Matter*. 2011. V. 23. P. 495902. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/23/49/495902>
11. *Nagaraja B.S., Rao A., Okram G.S.* Structural, Electrical, Magnetic and Thermal Studies on $\text{Eu}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ // *J. Alloys Compd.* 2016. V. 683. P. 308–317. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.05.098>
12. *Tadokoro Y., Shan Y.-J., Nakamura T., Nakamura S.* Crystal Structure and Characterizations of Perovskite Oxides ($\text{Eu}_{1-x}\text{Sr}_x$) MnO_3 ($0.0 \leq x \leq 0.5$) // *Solid State Ionics*. 1998. V. 108. P. 261–267.
13. *Wang J. Z., Sun J. R., Liu G. J., Xie Y. W., Wang D. J., Zhao T. Y., Shen B.G.* Magnetic, Electronic and Thermal Transport Properties of $\text{Eu}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$ // *Phys. Rev. B*. 2007. V. 76. P. 104428. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.76.104428>
14. *Alonso J.A., Martinez-Lope M.J., Casais M.T., Fernandez-Diaz M.T.* Evolution of the Jahn-Teller Distortion of MnO_6 Octahedra in RMnO_3 Perovskites (R = Pr, Nd, Dy, Tb, Ho, Er, Y): a Neutron Diffraction Study // *Org. Chem.* 2000. V. 39. P. 917–923. <https://doi.org/10.1021/ic990921e>
15. *Toby B.H.* EXPGUI, a Graphical User Interface for GSAS // *J. Appl. Crystallogr.* 2001. V. 34. P. 210–213.
16. *Vedmid' L.B., Fedorova O.M., Kozhina G.A., Uporov S.A.* Influence of Strontium Concentration on Structure and Magnetic Properties of Solid Solution $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x=0; 0.15; 0.25; 0.50$) // *J. Solid State Chem.* 2022. V. 312. P. 123244. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2022.123244>
17. *Mihalik M., Csach K., Kave V.* Cooperative Jahn-Teller Effect in $\text{NdMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-d}$ ($0 \leq x \leq 0.2$) // *J. Alloys Compd.* 2021. V. 857. P. 157612. <http://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.157612>
18. *Mukovskii Y. M., Hilscher G., Michora H., Ionov A. M.* Magnetic Properties, Resistivity and Heat Capacity of EuMnO_3 and $\text{Eu}_{0.7}\text{A}_{0.3}\text{MnO}_3$ (A=Ca, Sr) Compounds // *J. Appl. Phys.* 1998. V. 83. № 1. P. 7163–7165. <http://dx.doi.org/10.1063/1.367628>
19. *Cherepanova L. A., Estemirova S. Kh., Mitrofanov V. Ya., Uporov S. A.* Cationic Nonstoichiometry, Crystal Structure, and Magnetic Properties of $\text{Eu}_{1-x}\text{Mn}_{1+x}\text{O}_3$ // *J. Supercond. Nov. Magn.* 2022. V. 35. P. 3301–3307. <https://doi.org/10.1007/s10948-022-06415-1>