

Проект РФФ 22\_42\_02014 нацелен на синтез и изучения магнитных и транспортных новых соединений двойных перовскитов. Общая формула двойного перовскита -  $A_2B'V''O_6$ , где А - двухвалентный щелочноземельный металл, В' и В'' заняты переходными металлами. Двойные перовскиты оставались увлекательной темой исследований в течение последних нескольких десятилетий благодаря их уникальным магнитным, электрическим и диэлектрическим свойствам, а также чрезвычайно высокому магнитосопротивлению. Кроме того, в этих материалах наблюдались переходы изолятор-металл и даже полуметалл-металл. Обменные взаимодействия между двумя 3d-ионами в В'/В''-узле приводят к необычным магнитным свойствам. В первый год выполнение проекта был осуществлен синтез новых двойных перовскитов путем пиролиза нитратно-органических композиций с последующим отжигом полученной реакционной смеси на воздухе при 1100°C.

Были синтезированы керамические образцы  $Sr_2TiMnO_{5.87}$ ,  $Sr_2NbMnO_6$ ,  $Sr_2NbCrO_6$ , твердые растворы  $Sr_2Ti_{1-x}Cr_xO_6$ ,  $Sr_2Nb_{1.33}Ni_{0.67}O_6$ .

Мы проанализировали магнитные данные синтезированных методом химии растворов, новых соединений в корреляции с измерением ESR и детальным структурным и микроструктурным исследованием с помощью методов XRD, XPS, SEM, EDXS, измерениями намагниченности в режимах FC и ZFC, удельной теплоемкости в магнитном поле.

Кристаллическая структура и параметры элементарной ячейки определялась методом Ритвельда с использованием порошковой рентгеновской дифракции.

Согласно данным рентгенографии, полученные соединения  $Sr_2TiMnO_{5.87}$ ,  $Sr_2NbMnO_6$ ,  $Sr_2NbCrO_6$  были однофазными, не содержали посторонних примесей и непрореагировавших оксидов, поэтому они были выбраны для проведения дальнейших исследований. Установлено, что пространственная группа описывается в рамках кубической сингонии, пр. гр.  $Rm\bar{3}m$ , а

параметры решетки равны  $a = 3.85542(2)\text{\AA}$ ,  $a = 3.97435(10)\text{\AA}$ ,  $a = 3.94740(7)\text{\AA}$  для  $\text{Sr}_2\text{TiMnO}_{5.87}$ ,  $\text{Sr}_2\text{NbMnO}_6$ ,  $\text{Sr}_2\text{NbCrO}_6$ , соответственно (см. рис.1).

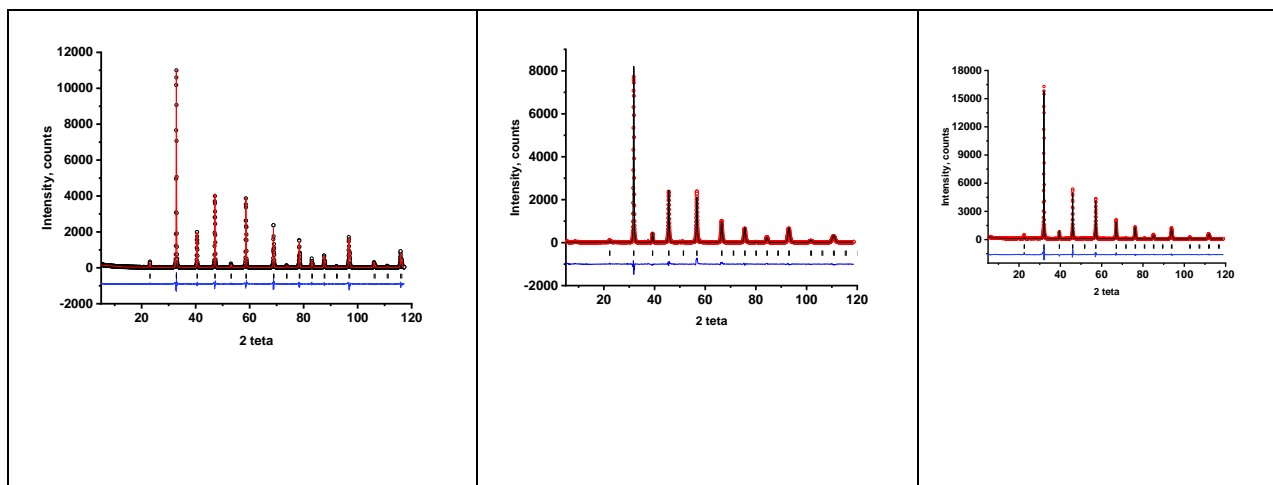


Рисунок. 1. Теоретические, экспериментальные и разностные дифрактограммы полученных двойных перовскитов состава  $\text{Sr}_2\text{TiMnO}_{5.87}$ ,  $\text{Sr}_2\text{NbMnO}_6$ ,  $\text{Sr}_2\text{NbCrO}_6$

Измерение электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) или электронного спинового резонанса (ЭСР) является отличным инструментом для разгадки природы магнетизма в соединении. Нами проведено исследование методом ЭПР новых синтезированных соединений. Насколько нам известно, в литературе не найдено сообщений об измерении методом ЭСР керамики  $\text{Sr}_2\text{TiMnO}_{5.87}$ ,  $\text{Sr}_2\text{NbMnO}_6$ ,  $\text{Sr}_2\text{NbCrO}_6$ .

С помощью метода магнитного резонанса была изучена спиновая динамика двойного перовскита  $\text{Sr}_2\text{TiMnO}_{5.87}$ . Две линии Лоренца ниже 100К были использованы для описания спектров магнитного резонанса. Используя уравнения Кавасаки-Мори-Хубера и Фогеля-Фульчера, была описана температурная зависимость ширины линий ЭПР вблизи температуры магнитного фазового перехода (см. рис.2). Анализ ширины линии в высокотемпературном пределе позволил оценить параметры одноионной анизотропии и антисимметричных обменных взаимодействий.

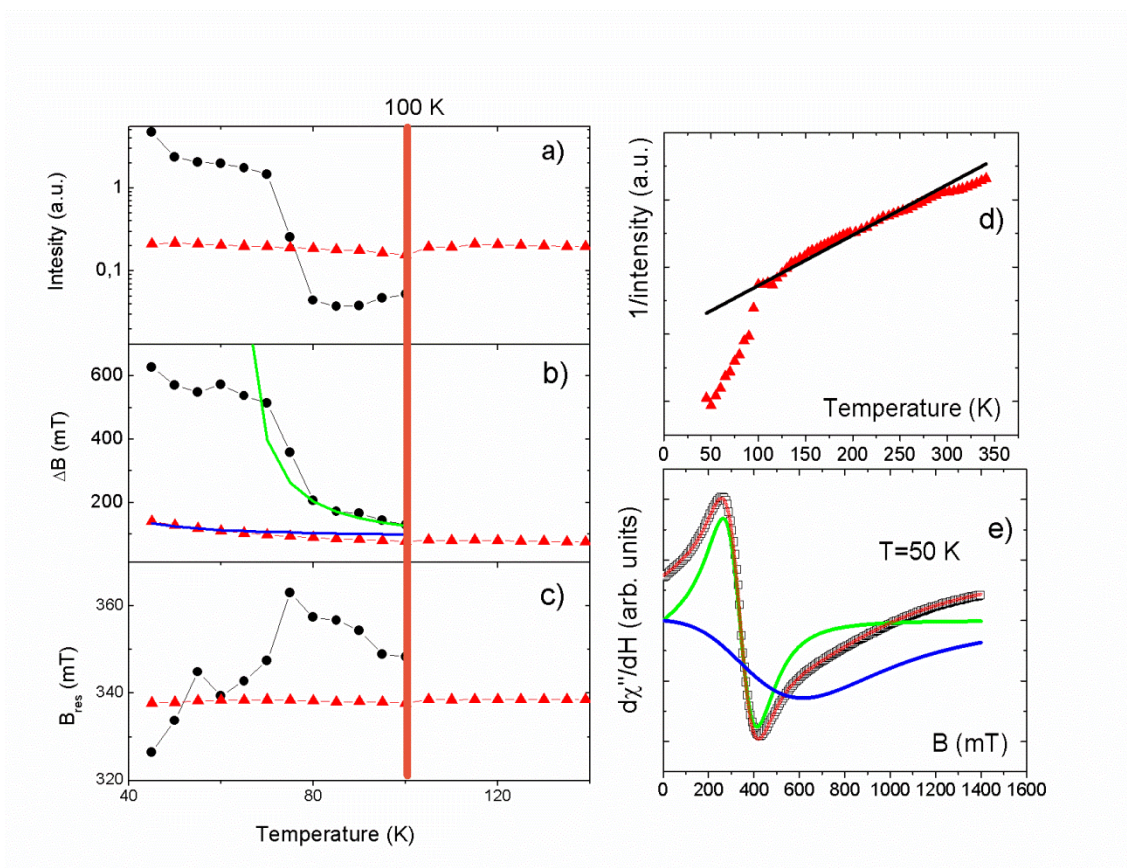
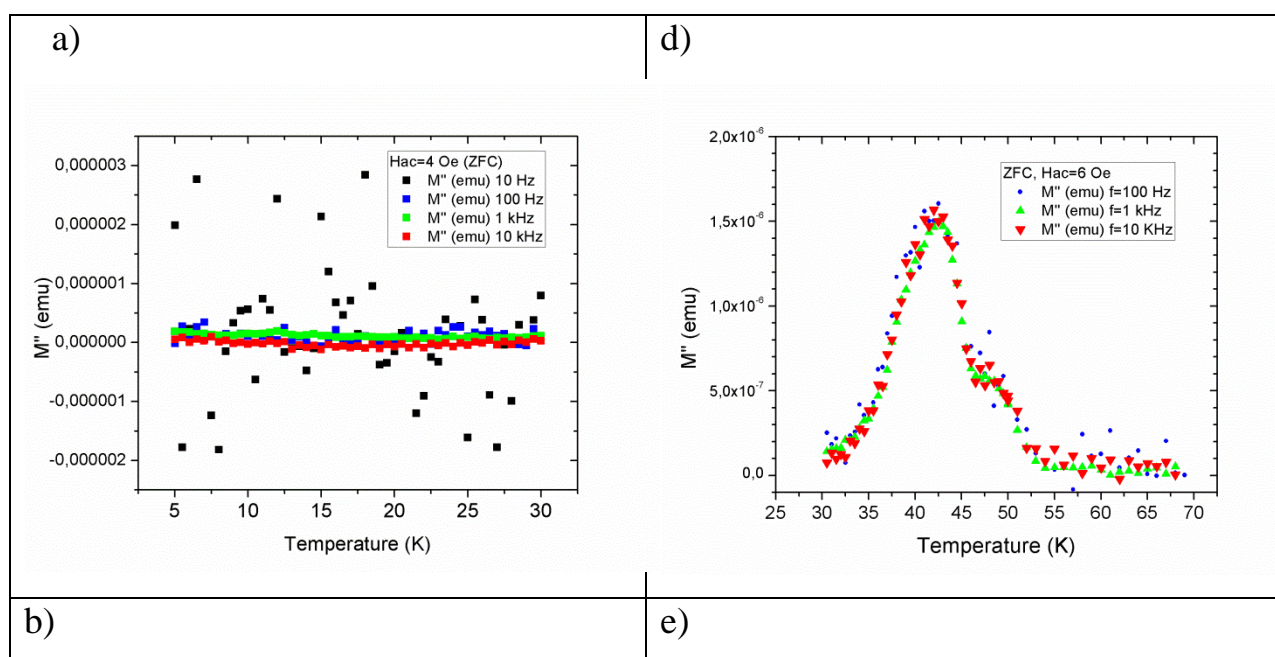


Рисунок. 2. Температурные зависимости (а) интенсивности; (б) ширины линии; (с) резонансных полей; (д) обратная температурная зависимость интегральной интенсивности первой линии ЭПР и (е) разложение спектра на две линии ЭПР при 50К в  $\text{Sr}_2\text{MnTiO}_{5.87}$ . Красные треугольники связаны с первой линией ESR, а черные круги связаны со второй линией ESR. Черные квадраты показывают экспериментальную линию СОЭ. Сплошные линии проведены в соответствии с уравнениями Кавасаки-Мори-Хубера и Фогеля-Фульчера.

Основываясь на анализе ширины линии ЭПР при комнатной температуре, мы рассчитали величину антисимметричного обменного взаимодействия. В частности, параметр Дзялошинский-Мории был оценен как 0,49 К. В приближении молекулярного поля оценено среднее значение изотропного обменного взаимодействия как  $J \sim 46$  К.

Совместный анализ эффективного магнитного момента и термогравометрический анализ показали, что ионы  $\text{Mn}^{3+}$  и  $\text{Mn}^{4+}$ ,  $\text{Ti}^{3+}$  и  $\text{Ti}^{4+}$

присутствуют в образце в соотношении от 0,2 до 0,8 в  $\text{Sr}_2\text{MnTiO}_{5.87}$ , соответственно. Полученная из анализа обратной магнитной восприимчивости отрицательная температура Кюри–Вейсса  $-400\text{K}$  указывает на преобладание антиферромагнитной природы обменных взаимодействий между спинами ионов марганца и титана в  $\text{Sr}_2\text{MnTiO}_{5.87}$ . В кубическом образце удивляет параметр фрустрации, равный отношению температуры Кюри-Вейсса к температуре упорядочения, который составил  $f=|\Theta_{\text{CW}}|/T_{\text{N}} = 9,3$ . Антиферромагнитное упорядочение при  $T = 12\text{K}$  подтверждается особенностями измерениями реальной и мнимой намагниченности при переменном токе (рис. 3). В диапазоне температур от 37 до 42 К переход из парамагнитного состояния в ферромагнитно упорядоченное происходит в несколько этапов через фазовое магнитное расслоение. Образование ферромагнитных областей, вероятно, скирмионов, в этом диапазоне подтверждается появлением дополнительного сигнала от линии при  $g \sim 2$  в слабых магнитных полях в спектре ЭПР в X- и Q-диапазонах СВЧ (рис.4).



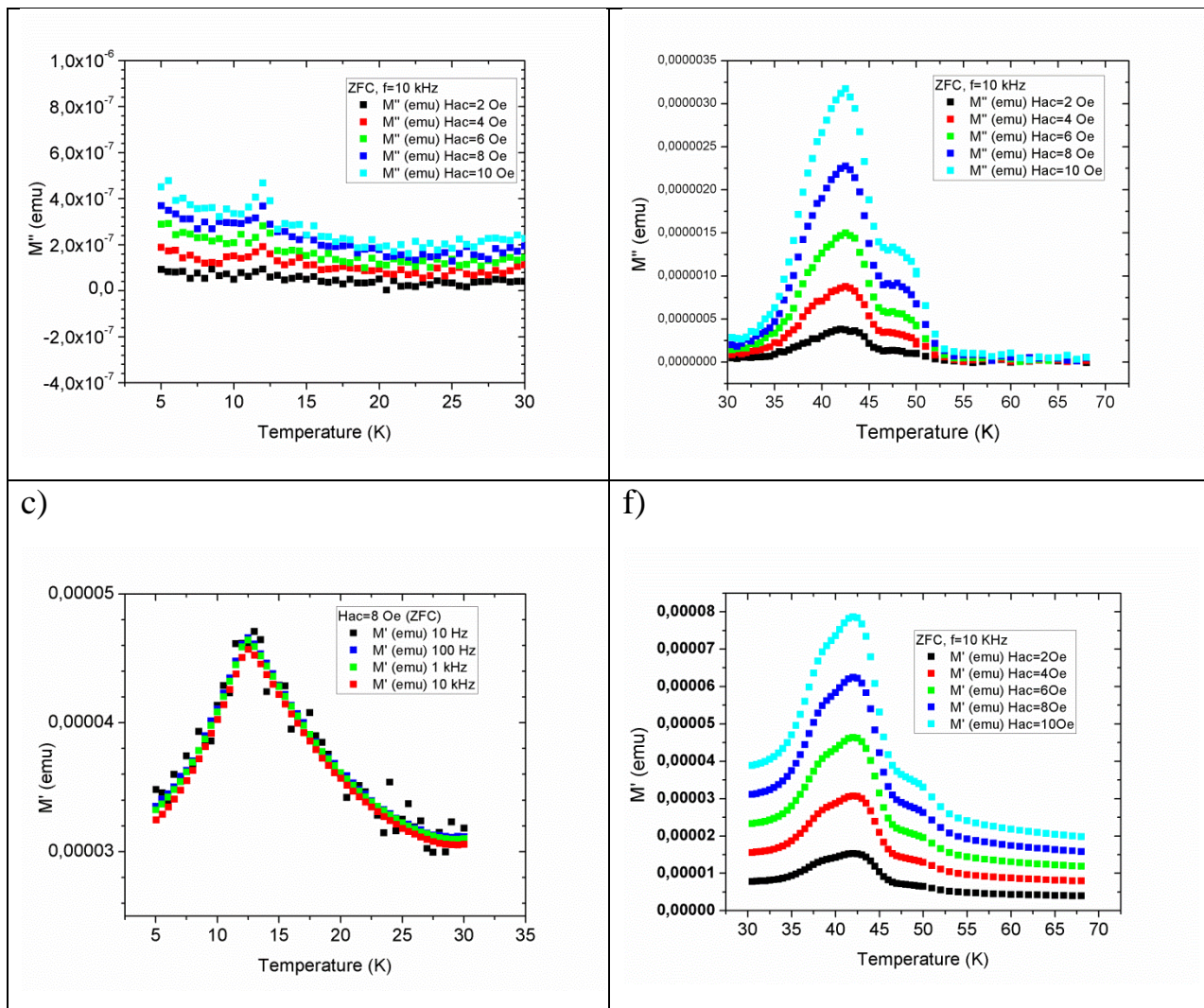
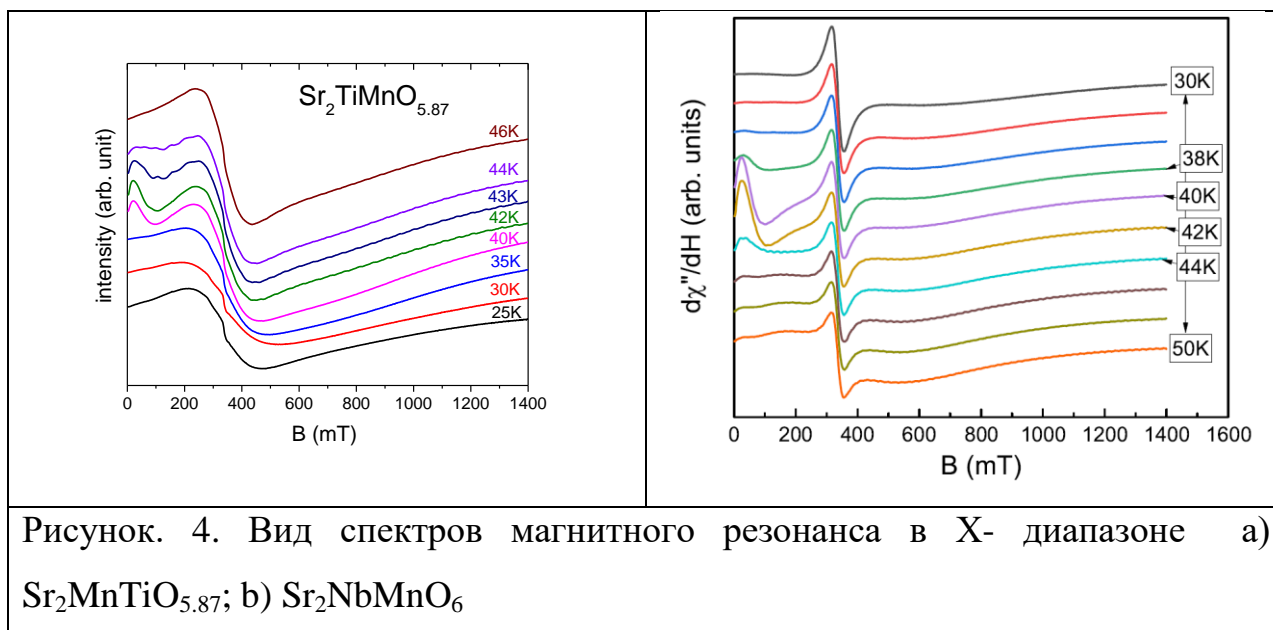


Рисунок 3. Действительная и мнимая части намагниченности на переменном токе в керамике  $Sr_2MnTiO_6$  в зависимости от температуры при различных частотах и значениях магнитного поля в диапазонах температур 5-40 К (а-б) мнимая и (с) действительная части и 30-67 К (d-e) мнимая и (f) действительная части.



Из температурной зависимости удельной теплоемкости определены температуры Дебая и Эйнштейна, которые равные 217 К, 275 К, 615 К и 2000 К в соединении  $\text{Sr}_2\text{TiMnO}_{5.87}$ .

Из анализа обратной температурной зависимости магнитной восприимчивости в  $\text{Sr}_2\text{NbMnO}_6$  эффективный магнитный момент оценивается в 5,77 магнетонов Бора, что выше теоретической оценки в 4,9 магнетонов Бора. Аппроксимация обратной магнитной восприимчивости законом Кюри-Вайса дает температуру 50 К в двойном перовските  $\text{Sr}_2\text{NbMnO}_6$ , положительное значение этой температуры указывает на ферромагнитный характер обменных взаимодействий. Изотермы намагничивания были измерены и описаны при  $T = 5$  и 40К, намагниченность насыщения составляет долю магнетона Бора, что также указывает на ферромагнитную природу обменных взаимодействий.

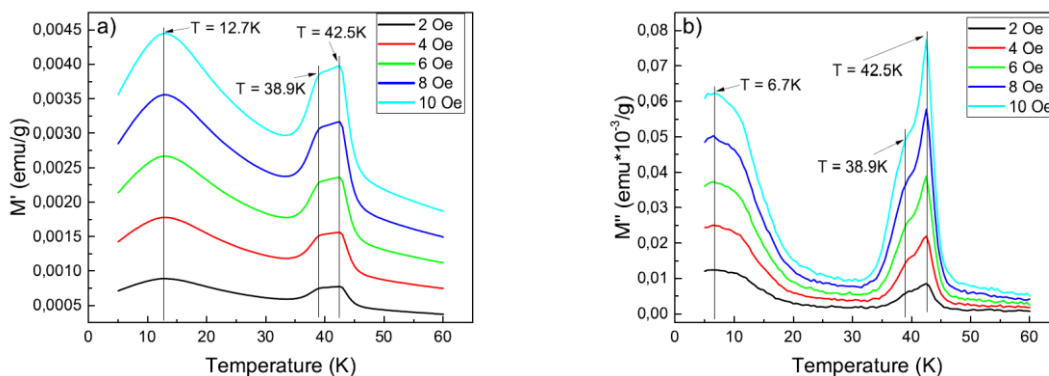


Рисунок. 5. Действительная и мнимая части намагниченности на переменном токе в керамике  $\text{Sr}_2\text{NbMnO}_6$  в зависимости от температуры при различных частотах и значениях магнитного поля в диапазонах температур 5-60 К (а) реальная и (б) мнимая части.

Наличие пика в мнимой части магнитной восприимчивости при температуре 6,7К и отсутствие этого пика в действительной части указывает на антиферромагнитное упорядочение при этой температуре в  $\text{Sr}_2\text{NbMnO}_6$ . Следует отметить, что наблюдаются петли гистерезиса, что указывает на реализацию основного состояния в виде скошенного антиферромагнетика. Наличие двух пиков при 38,9 и 42,5 К в мнимой и действительной частях намагниченности (рис.5), измеренной при переменном токе, указывает на сложный характер взаимодействий между спинами марганца, что сопровождается появлением дополнительной линии помимо линии с  $g \sim 2$ , вероятно, от скирмиона в спектре магнитном резонансе в X-диапазоне (рис.4).

Удельную теплоемкость керамики  $\text{Sr}_2\text{NbMnO}_6$  измеряли релаксационным методом с использованием PPMS -9 в диапазоне температур  $1,8 \text{ K} < T < 300 \text{ K}$  в нулевом магнитном поле. Температурная зависимость удельной теплоемкости описывается магнитным вкладом и решетки в керамике  $\text{Sr}_2\text{NbMnO}_6$ . Для описания вклада решетки в удельную теплоемкость  $\text{Sr}_2\text{NbMnO}_6$  использовались один акустический и три оптических вклада, были установлены температуры Дебая и Эйнштейна  $T_D = 250 \text{ K}$ ,  $T_{E1} =$

350К,  $T_{E2} = 1200\text{К}$  и  $T_{E3} = 2500\text{К}$ . Для визуализации магнитного вклада в теплоемкость, была получена разница между экспериментальными точками и вкладом решетки (рис.6). Максимум магнитной составляющей теплоемкости при  $T = 41 \pm 2\text{К}$  совпадает с температурой фазового перехода  $T = 42,5\text{К}$ , полученной с использованием измерений магнитной восприимчивости.

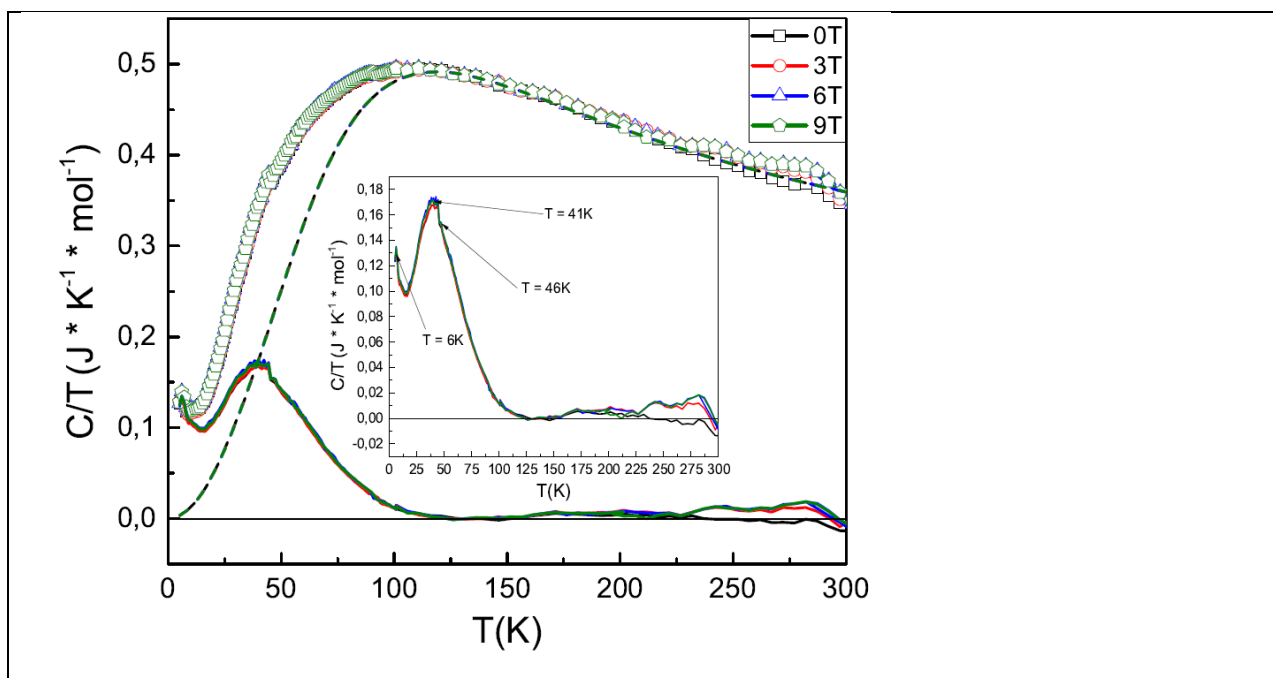


Рисунок 6. Удельная теплоемкость  $C(T)/T$  в  $\text{Sr}_2\text{NbMnO}_6$  керамике в магнитном поле  $H = 0, 3, 6, 9$  Т. На вставке показаны данные в температурном диапазоне 4-90К после вычитания вкладов решетки.

Эффективный магнитный момент определяется из температурной зависимости магнитной восприимчивости  $\text{Sr}_2\text{NbCrO}_6$ , которая равна 3,709 магнетонам Бора и немного меньше ожидаемого теоретического значения 3,87. Аппроксимация обратной магнитной восприимчивости законом Кюри-Вейсса дает температуру Кюри-Вейсса  $-130\text{К}$ , отрицательное значение температуры указывает на антиферромагнитный характер обменных взаимодействий между спинами ионов хрома. В температурной зависимости магнитной восприимчивости наблюдаются два максимума при 2,2К и 5 К. В



спектре магнитного резонанса имеется одна обменно-суженная линия, ширина которой увеличивается с понижением температуры. Дополнительные линии скирмиона в спектре ЭПР не регистрируются (рис.7).

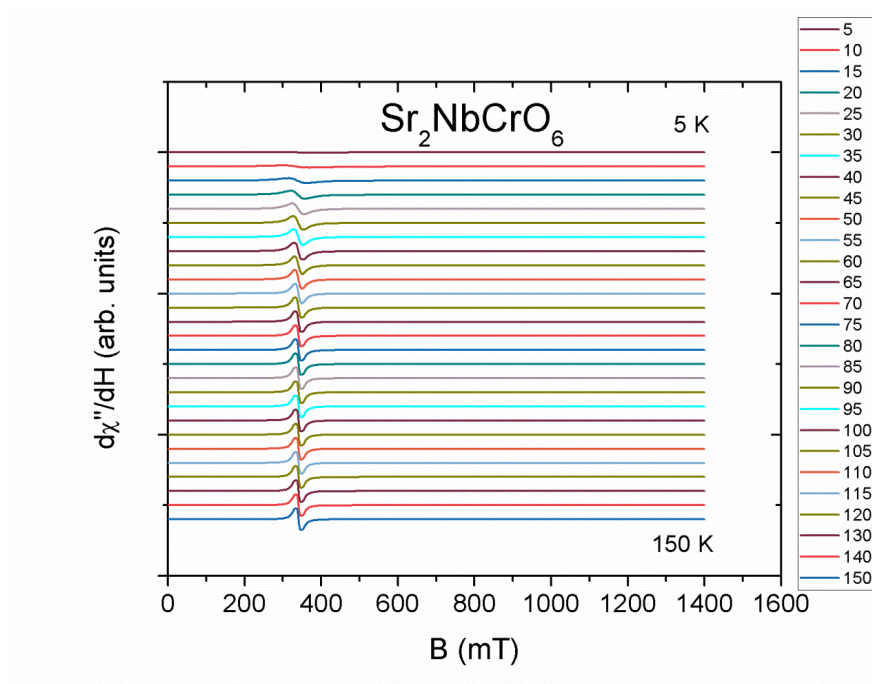


Рисунок. 7. Температурная зависимость спектров парамагнитного резонанса в  $\text{Sr}_2\text{NbCrO}_6$ .