

# Синтез нового магнетика $Y_2Mn_{2/3}Re_{4/3}O_7$ с пирохлорподобной структурой

Г. В. Базуев<sup>1)</sup>, Т. И. Чупахина, В. Н. Красильников

Институт химии твердого тела Уральского отд. РАН, 620219 Екатеринбург, Россия

Поступила в редакцию 3 сентября 2001 г.

Получен сложный оксид состава  $Y_2Mn_{2/3}Re_{4/3}O_7$  с пирохлорподобной структурой и параметрами гексагональной ячейки  $a = 14.91(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 17.53(1) \text{ \AA}$ . Измерениями магнитной восприимчивости и намагниченности установлено, что ниже 190 К данный оксид обладает спонтанным магнитным моментом. В парамагнитной области магнитная восприимчивость подчиняется закону Кюри–Вейсса  $\chi = C/(T - \Theta)$ , где  $C = 2.07 \text{ см}^3 \cdot \text{К}/\text{моль}$  и  $\Theta = -160 \text{ К}$ , с эффективным магнитным моментом, соответствующим катионной комбинации  $Mn^{2+}-Re^{5+}$ . Полученные данные позволили сделать предположение о неколлинеарной антиферромагнитной структуре.

PACS: 75.20.Hr, 75.50.-y

Магнитные свойства сложных оксидов со структурой пирохлора привлекли к себе пристальное внимание после обнаружения ферромагнетизма в гипованадатах редкоземельных элементов  $Ln_2V_2O_7$  ( $Ln = Lu, Yb, Tm$ ;  $T_K = 73.5 \text{ К}$ ) [1, 2]. Результатом целенаправленного поиска пирохлорподобных оксидов явился, в частности, синтез манганата таллия  $Tl_2Mn_2O_7$  ( $T_K = 121 \text{ К}$ ) [3], в котором обнаружено явление колоссального магнетосопротивления [4]. Недавно [5] в твердом растворе  $Tl_{2-x}Cd_xMn_2O_7$  зафиксировано “беспрецедентное” (превосходящее по сравнению с характерным для стехиометрического  $Tl_2Mn_2O_7$ ) магнетосопротивление. Рассмотренные оксиды имеют гранцентрированную кубическую решетку с пространственной группой  $Fd\bar{3}m$  и структурны минералу пирохлору  $NaCaTa_2O_6(OH;F)$  [6].

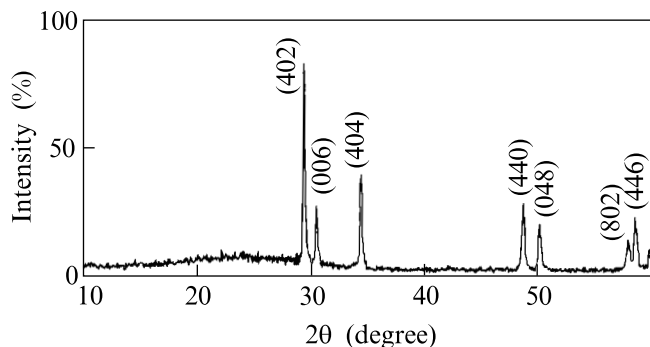
В ряде работ [7, 8 и ссылки в них] были получены оксиды более сложного состава ( $Ln_2B'_{2/3}B''_{4/3}O_7$ ), в позициях  $B'$  и  $B''$  которых содержатся два различных  $d$ -элемента. В отличие от “простых” пирохлоров, структура усложненных оксидов отличается от кубической и рассматривается на основе ромбоэдрической или моноклинной [9] сингоний. Детальный анализ кристаллических структур этих соединений до настоящего времени не проводился. В [9] рентгеновские дифрактограммы близкого по химическому составу оксида  $Ho_2Mn_{0.6}Nb_{1.4}O_{7.1}$  были проиндексированы на базе структуры цирконолита  $CaZrTi_2O_7$  [10]. В модели структуры, принятой для данного оксида, имеется три типа катионных позиций для атомов Nb и Mn.

Магнитные свойства этих сложных оксидов практически также не были изучены. Наибольший интерес представляют те из них, у которых как в  $B'$ -, так и в  $B''$ -позициях находятся катионы,  $d$ -орбитали которых заполнены частично. В работах [7, 8] на основании измерений магнитной восприимчивости при  $T \geq 77 \text{ К}$  предположено о наличии ферромагнитных свойств у соединений  $Y_2Mn_{2/3}Mo_{4/3}O_7$  и  $Y_2Fe_{2/3}Mo_{4/3}O_7$  при низких температурах.

В данном сообщении приведены сведения о синтезе нового сложного оксида  $Y_2Mn_{2/3}Re_{4/3}O_7$ , чья кристаллическая структура подобна структуре ранее полученных оксидов  $Ln_2B'_{2/3}B''_{4/3}O_7$ . Соединение получено в вакууме из оксидов  $Mn_2O_3$ ,  $ReO_2$ ,  $Y_3ReO_8$  и металлического Re. Двойной оксид  $Y_3ReO_8$  был получен на воздухе из оксида иттрия  $Y_2O_3$  и перрената аммония  $NH_4ReO_4$  при  $900 \text{ }^\circ\text{C}$ . Тщательно перетертая в отношении 1:1:2:1 смесь указанных компонентов была спрессована и помещена в кварцевую ампулу, которая затем была вакуумирована и запаена. Синтез вели при температуре  $1273 \text{ К}$  с одним промежуточным перетиранием, повторными процедурами прессования и запаивания в кварцевую ампулу. Протекание химических реакций контролировали рентгенографически.

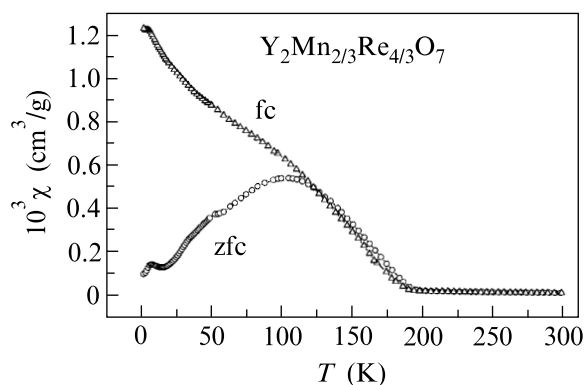
На рис.1 приведена дифрактограмма полученного образца  $Y_2Mn_{2/3}Re_{4/3}O_7$  (дифрактометр ДРОН-2,  $SiK_\alpha$ -излучение, Ni-фильтр). Основной массив присутствующих рефлексов на дифрактограмме был проиндексирован на основании гексагональной (или ромбоэдрической) симметрии. Параметры решетки  $Y_2Mn_{2/3}Re_{4/3}O_7$  в гексагональной установке следующие:  $a = 14.91(1) \text{ \AA}$ ;  $c = 17.53(1) \text{ \AA}$ ,  $V = 3375 \text{ \AA}^3$ . Полученные значения, в особенности пара-

<sup>1)</sup>e-mail: bazuev@ihim.uran.ru

Рис.1. Рентгенограмма  $Y_2Mn_{2/3}Re_{4/3}O_7$ 

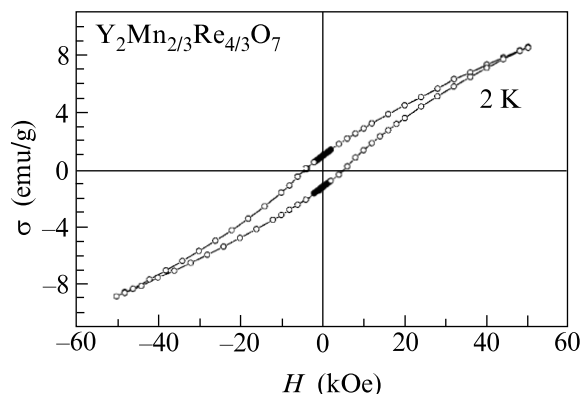
метр  $c$ , довольно сильно отличаются от ранее найденных для оксида  $Y_2Mn_{2/3}Mo_{4/3}O_7$ :  $a = 14.80(1) \text{ \AA}$ ;  $c = 17.24(1) \text{ \AA}$ ,  $V = 3270 \text{ \AA}^3$ . Учитывая, что ионные радиусы  $Mo^{5+}$  и  $Re^{5+}$  близки и равны соответственно  $0.61$  и  $0.58 \text{ \AA}$  [9], этот результат требует дальнейшего анализа. Данные рентгенографических исследований свидетельствуют об отсутствии в полученном образце примесей.

Магнитные свойства полученного соединения были изучены на СКВИД-магнетометре MPMS в интервале температур  $2\text{--}400 \text{ K}$ . Исследования были проведены в магнитных полях  $0.5$  и  $5 \text{ кЭ}$  при охлаждении образца в нулевом и измеряемом поле. Намагниченность измеряли в магнитных полях до  $50 \text{ кЭ}$  при  $2, 20, 130, 200$  и  $298 \text{ K}$  после охлаждения образца в нулевом магнитном поле. Образец представлял собой спеченную в указанных выше условиях керамику. Результаты измерений приведены на рис.2–4.

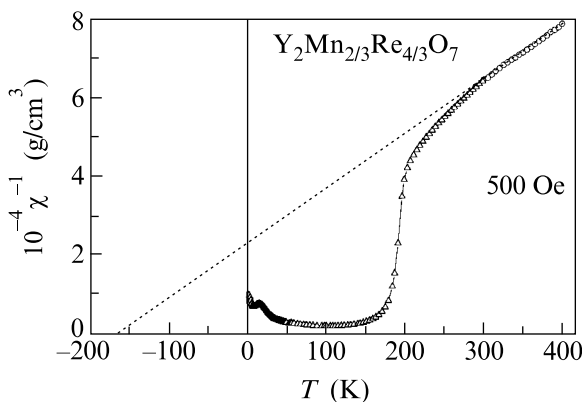
Рис.2. Температурные зависимости магнитной восприимчивости  $\chi$   $Y_2Mn_{2/3}Re_{4/3}O_7$  после охлаждения образца в измеряемом ( $fc$ ) и нулевом ( $zfc$ ) магнитных полях

Как следует из рис.2, зависимость магнитной восприимчивости  $\chi$   $Y_2Mn_{2/3}Re_{4/3}O_7$  от температуры в интервале  $2\text{--}300 \text{ K}$  имеет ярко выраженные аномалии. Ниже  $190 \text{ K}$   $\chi$  резко возрастает и ниже  $125 \text{ K}$  демон-

стрирует различный ход в зависимости от охлаждения образца в нулевом или измеряемом магнитном поле. На кривой  $\chi = f(T)$  имеется также перегиб при  $7 \text{ K}$ . При  $2, 20$  и  $130 \text{ K}$  была обнаружена спонтанная намагниченность со следующими значениями магнитных моментов:  $0.03 \mu_B$  при  $130 \text{ K}$  и  $0.2 \mu_B$  при  $20 \text{ K}$ . При  $2 \text{ K}$  магнитное насыщение не было достигнуто. На рис.3 приведена кривая магнитного гистерезиса при  $2 \text{ K}$ .

Рис.3. Кривая магнитного гистерезиса (зависимость намагниченности  $\sigma$  от напряженности магнитного поля  $H$ )  $Y_2Mn_{2/3}Re_{4/3}O_7$  при  $2 \text{ K}$ 

Температурная зависимость обратной магнитной восприимчивости  $1/\chi$  приведена на рис.4. Видно, что в области температур  $300\text{--}400 \text{ K}$   $\chi$  может быть опи-

Рис.4. Температурная зависимость обратной магнитной восприимчивости  $1/\chi$   $Y_2Mn_{2/3}Re_{4/3}O_7$  в магнитном поле  $500 \text{ Э}$ 

сана с помощью закона Кюри–Вейсса:  $\chi = C/(T - \Theta)$ . Постоянные Кюри  $C$  и Вейсса  $\Theta$  этого закона равны  $2.07 \text{ см}^2 \cdot \text{K/моль}$  и  $-160 \text{ K}$ , соответственно. Величина эффективного магнитного момента ( $4.07 \mu_B$ ), рассчитанная на один усредненный парамагнитный центр формулы  $Y_2Mn_{1/3}Re_{2/3}O_{3.5}$ , близка к рассчитанной для катионной комбинации  $Mn^{2+}$ –

$\text{Re}^{5+}$  ( $4.13 \mu_B$ ). Этот результат свидетельствует в пользу существования в исследуемом соединении катионов  $\text{Mn}^{2+}$  (внешняя электронная конфигурация  $d^5$ ) и  $\text{Re}^{5+}(d^2)$ .

Отрицательное значение константы  $\Theta$  свидетельствует об антиферромагнитном взаимодействии между катионами Mn и Re при низких температурах. Характерно, что абсолютное значение  $\Theta$  (160 К) близко к температуре магнитного перехода, равной 190 К. Результаты экспериментов, в частности низкие значения спонтанного магнитного момента и отрицательное значение  $\Theta$ , в совокупности позволяют предположить о неколлинеарной магнитной структуре данного оксида. Для детального установления природы обменного магнитного взаимодействия в  $\text{Y}_2\text{Mn}_{2/3}\text{Re}_{4/3}\text{O}_7$  и магнитной структуры необходимы дальнейшие, в особенности нейтронографические, исследования.

В заключение авторы благодарят проф. Г.В.Субба Рао (G.V.Subba Rao, India) за полезные дискуссии.

1. Г. В. Базуев, О. В. Макарова, В. З. Оболдин, Г. П. Швейкин, АН СССР **230**, 869 (1976).
2. Г. В. Базуев, А. А. Самохвалов, Ю. Н. Морозов и др., ФТТ **19**, 3274 (1977).
3. H. Fuinaka, N. Kinomura, M. Koizumi et al., Mater. Res. Bull. **14**, 1133 (1979).
4. M. A. Subramanian, B. H. Toby, A. P. Ramirez et al., Science **273**, №5271, 81 (1996).
5. J. A. Alonso, P. Velasco, M. J. Martinez-Lope et al., Appl. Phys. Lett. **76**, 3274 (2000).
6. А. С. Поваренных, *Кристаллохимическая классификация минеральных видов*, "Наукова Думка", Киев, 1966.
7. Г. В. Базуев, О. В. Макарова, Г. П. Швейкин, Ж. неорганической химии **29**, 875 (1984).
8. Г. В. Базуев, О. В. Макарова, Н. А. Кирсанов, Ж. неорганической химии **34**, 23 (1989).
9. H. Nakano, A. Kishigami, M. Hisa, and N. Kamegashira, Mater. Res. Bull. **34**, 2075 (1999).
10. R. D. Shannon, Acta Cryst. **A32**, 751 (1975).