

## ФИЗИКА КОНДЕНСИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ / CONDENSED MATTER PHYSICS

DOI: <https://doi.org/10.60797/IRJ.2024.143.170>КАТИОННАЯ НЕСТЕХИОМЕТРИЯ, КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА  
EU<sub>1-x</sub>MN<sub>1+x</sub>O<sub>3</sub>

Научная статья

Черепанова Л.А.<sup>1,\*</sup>, Эстемирова С.Х.<sup>2</sup>, Митрофанов В.Я.<sup>3</sup>, Упоров С.А.<sup>4</sup><sup>1</sup>ORCID : 0000-0002-3983-8922;<sup>1,3,4</sup> Институт Металлургии Уральского отделения РАН, Екатеринбург, Российская Федерация<sup>2</sup> Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Российская Федерация

\* Корреспондирующий автор (freefly88[at]mail.ru)

**Аннотация**

Методами рентгеновского дифракционного анализа (РДА) и магнитометрии изучены особенности формирования кристаллической структуры и магнитной подсистемы в твердом растворе Eu<sub>1-x</sub>Mn<sub>1+x</sub>O<sub>3</sub> в зависимости от содержания сверхстехиометрического марганца. Методом РДА установлено, что увеличение  $x$  приводит к значительному уменьшению объема элементарной ячейки, что объяснено прохождением реакции диспропорционирования марганца и последующим перераспределением разновалентных ионов марганца по неэквивалентным позициям следующим образом: (Eu<sup>3+</sup><sub>1-x</sub>Mn<sup>2+</sup><sub>x</sub>)(Mn<sup>3+</sup><sub>1-x</sub>Mn<sup>4+</sup><sub>x</sub>)O<sub>3</sub>. Степень орторомбического и Ян-Теллеровско-го искажений уменьшается с увеличением  $x$ . По данным температурных зависимостей  $dM/dT$  определены температуры магнитных превращений, высокотемпературного ( $T_1$ ) и низкотемпературного ( $T_2$ ), обусловленного упорядочением ионов марганца в В- и А-подрешетках соответственно. Установлено, что увеличение содержания ионов Mn снижает температуру  $T_1$ . Измерения намагниченности, проводимые в Eu<sub>0.94</sub>Mn<sub>1.06</sub>O<sub>3</sub> в малом приложенном магнитном поле, демонстрируют инверсию намагниченности при температурах ниже  $T_1$ .

**Ключевые слова:** манганиты, катионная нестехиометрия, кристаллическая структура, магнетизм.CATION NONSTOICHIOMETRY, CRYSTAL STRUCTURE AND MAGNETIC PROPERTIES OF EU<sub>1-x</sub>MN<sub>1+x</sub>O<sub>3</sub>

Research article

Cherepanova L.A.<sup>1,\*</sup>, Estemirova S.K.<sup>2</sup>, Mitrofanov V.Y.<sup>3</sup>, Uporov S.A.<sup>4</sup><sup>1</sup>ORCID : 0000-0002-3983-8922;<sup>1,3,4</sup> Institute of Metallurgy, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Ekaterinburg, Russian Federation<sup>2</sup> Ural Federal University, Ekaterinburg, Russian Federation

\* Corresponding author (freefly88[at]mail.ru)

**Abstract**

Using X-ray diffraction analysis (XRD) and magnetometry, the features of the formation of the crystal structure and magnetic subsystem in the Eu<sub>1-x</sub>Mn<sub>1+x</sub>O<sub>3</sub> solid solution were studied depending on the content of superstoichiometric manganese. Using the XRD method, it was established that an increase in  $x$  leads to a significant decrease in the volume of the unit cell, which is explained by the passage of the disproportionation reaction of manganese and the subsequent redistribution of manganese ions of different valences to nonequivalent positions as follows: . The degree of orthorhombic and Jahn-Teller distortion decreases as  $x$  increases. Based on the temperature dependences  $dM/dT$ , the temperatures of magnetic transformations, high-temperature ( $T_1$ ) and low-temperature ( $T_2$ ), caused by the ordering of manganese ions in the B- and A-sublattices, respectively, were determined. It has been established that an increase in the content of Mn ions reduces the temperature  $T_1$ . Magnetization measurements carried out in Eu<sub>0.94</sub>Mn<sub>1.06</sub>O<sub>3</sub> in a low applied magnetic field demonstrate a magnetization reversal at temperatures below  $T_1$ .

**Keywords:** manganites, cationic nonstoichiometry, crystal structure, magnetism.**Введение**

Редкоземельные орторомбические манганиты RMnO<sub>3</sub>, (от La до Dy), являются базовыми соединениями для получения материалов с колоссальным магнетосопротивлением (КМС) путем их допирования двухвалентными катионами. Самолегирование, т.е. направленное создание катионной нестехиометрии, является альтернативным способом изменения магнитных свойств. Этот способ модификации свойств интересен тем, что растворение избыточного количества марганца в структуре перовскита сопровождается изменением степени окисления марганца подобно тому, как это происходит при неизовалентном замещении. В нестехиометрических составах имеет место реакция диспропорционирования марганца, в результате которой в системе сосуществуют ионы марганца в трех степенях окисления: 2+, 3+ и 4+. Это существенно изменяет физические свойства манганитов, поскольку они находятся в прямой зависимости от концентрации пар ионов Mn<sup>3+</sup>/Mn<sup>3+</sup> и Mn<sup>3+</sup>/Mn<sup>4+</sup>.

Кристаллическая структура манганитов PЗЭ (R=La÷Dy) представляет собой искаженную структуру перовскита, толерантную к различным легирующим элементам и структурным дефектам. Диаграммы состояния систем R-Mn-O (R=La ÷ Dy) демонстрируют значительные области гомогенности по металлическим компонентам перовскитоподобных фаз LnMnO<sub>3</sub> [1], сужающиеся с увеличением порядкового номера R. Манганит европия обладает достаточно большой областью гомогенности, и, следовательно, имеет протяженный ряд твердых растворов Eu<sub>x</sub>Mn<sub>2-x</sub>O<sub>3</sub>.

Установлено, что растворимость европия в  $\text{Eu}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_3$  чрезвычайно мала, поскольку реализуется только за счет образования вакансий по подрешетке Mn [2]. Растворимость марганца в структуре значительно больше, чем растворимость европия. Это невозможно объяснить только образованием вакансий. В статье [3] было установлено, что в твердом растворе  $\text{Pr}_{1-x}\text{Mn}_{1+x}\text{O}_3$  катионы двухвалентного марганца замещают часть катионов  $\text{Pr}^{3+}$ . Двухвалентный марганец является одним из продуктов реакции диспропорционирования:  $2\text{Mn}^{3+}=\text{Mn}^{2+}+\text{Mn}^{4+}$  [2]. Мы предполагаем, что растворимость марганца в  $\text{EuMnO}_3$  имеет подобный сценарий.

Магнитная система нестехиометрических манганитов проявляет высокую чувствительность к характеру заселенности катионных подрешеток. Магнитное состояние стехиометрического  $\text{EuMnO}_3$  изучено хорошо [4]. Известно, что  $\text{EuMnO}_3$  претерпевает фазовый переход в несоизмеримую антиферромагнитную фазу (ICAFM) при  $T_N \sim 50$  К с волновым вектором модуляции, направленным вдоль оси  $b$  [1], [3], [5], [7]. Эта модуляция соответствует коллинеарному расположению спинов  $\text{Mn}^{3+}$  в результате конкурирующих обменных взаимодействий между последовательными соседними спинами. При понижении температуры в  $\text{EuMnO}_3$  происходит дальнейший магнитный переход в скошенный антиферромагнитный порядок А-типа с  $T_1 \sim 43$  К [5], [7]. При температуре выше 60 К кривые намагничивания следуют закону Кюри-Вейсса с температурой Кюри  $\theta = -88$  К.

Целью работы было установить механизм образования твердого раствора  $\text{Eu}_{1-x}\text{Mn}_{1+x}\text{O}_3$  перовскитоподобной структурой, определить особенности магнитного состояния нестехиометрических твердых растворов, установить взаимосвязь между составом и структурой с одной стороны и практически значимыми магнитными характеристиками с другой.

### Экспериментальная часть

Однофазные образцы  $\text{Eu}_{1-x}\text{Mn}_{1+x}\text{O}_3$  ( $x=0,00; 0,04; 0,6; 0,14$ ) были синтезированы по керамической технологии при  $T=1300^\circ\text{C}$  из оксидов  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  и  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  (чистота 99,9 %). Стехиометрические смеси оксидов гомогенизировали в среде этилового спирта в планетарной мельнице с гарнитурой из оксида циркония. Смеси прессовали в таблетки и обжигали на воздухе при  $1400^\circ\text{C}$ . Во избежание получения метастабильных состояний, а также для формирования хорошо окристаллизованного материала, отжиг образцов проводился длительное время (до 1500 часов) с промежуточным размолотом через каждые 90 часов отжига. Синтез завершился охлаждением до комнатной температуры отожженных образцов внутри печи [2]. Рентгеновский дифракционный анализ полученных образцов выполнен на дифрактометре Shimadzu XRD-700 ( $\text{CuK}_\alpha$ -излучение, графитовый монохроматор, шаг съемки  $\Delta(2\theta)=0,02^\circ$ , интервал углов рассеяния  $2\theta=20-80^\circ$ ). Рентгенофазовый анализ выполнен с помощью международной картотеки ICDD PDF-2. Расчет структурных параметров проводили методом Ритвелда с помощью программного комплекса GSAS, в качестве стартовой модели использовали данные [8].

Магнитные измерения проводились на магнетометре Cryogenic CFS-9T-CVTI в области температур 4-300 К. Температурные зависимости намагниченности  $m(T)$  получены в режиме предварительного охлаждения в нулевом магнитном поле (ZFC) и в поле 100 Э (FC). Изотермические зависимости намагниченности от магнитного поля  $m(H)$  измерялись при фиксированных температурах в диапазоне от 0 до  $\pm 20$  кЭ.

### Результаты и их обсуждение

Рентгеновские дифракционные данные для всех составов были получены при комнатной температуре. Все образцы показывают орторомбическую структуру с параметрами элементарной ячейки  $a \approx \sqrt{2}a_p$ ;  $b \approx 2a_p$ ;  $c \approx \sqrt{2}a_p$  ( $a_p$  - параметр идеального кубического перовскита). Расчеты, выполненные в установке *Pnma* подтвердили справедливость этой структурной модели. Уточненные параметры элементарной ячейки, координаты атомов, длины связей Mn–O, углы связей Mn–O–Mn и факторы расходимости получены из процедуры уточнения экспериментальных данных методом Ритвелда и указаны в таблице 1.

Для всех составов выполняется соотношение параметров решетки  $c/\sqrt{2} < a < b$ . Это соотношение характерно для  $O'$  типа структуры, которая является следствием сильного кооперативного эффекта Яна-Теллера (ЯТ), вызывающего орбитальное упорядочение и искажение  $\text{MnO}_6$  октаэдров. Соотношение параметров элементарной ячейки манганитов без кооперативного ЯТ-эффекта:  $a < c/\sqrt{2} < b$ .

Рентгеноструктурный анализ показал (рис. 1), что с увеличением концентрации марганца объем элементарной ячейки ( $V$ ) монотонно уменьшается. Закономерное уменьшение  $V$  может быть объяснено на основе правила Вегарда следующим образом. Прежде всего, мы допускаем протекание реакции диспропорционирования марганца:  $2\text{Mn}^{3+}=\text{Mn}^{2+}+\text{Mn}^{4+}$  [3]. Ионы  $\text{Mn}^{2+}$  встраиваются в вакантные позиции Eu. При этом эффективный радиус иона  $\text{Mn}^{2+}$  меньше радиуса иона  $\text{Eu}^{3+}$  (см. ниже), что должно приводить к уменьшению среднего радиуса иона в позиции Eu. Во-вторых, узлы марганцевой подрешетки в составах с избытком Mn, содержат не только ионы  $\text{Mn}^{3+}$ , но и  $\text{Mn}^{4+}$ . Поскольку эффективный радиус иона  $\text{Mn}^{4+}$  меньше радиуса  $\text{Mn}^{3+}$ , среднее значение радиуса марганца также должно уменьшаться с увеличением доли сверх стехиометрического марганца. Таким образом, согласно предложенному механизму, оба фактора должно способствовать сжатию  $V$  с увеличением доли Mn. Далее мы приведем эффективные радиусы ионов европия и марганца с учетом их окружения в структуре [9] (координационное число - к.ч.):  $\text{Eu}^{3+}$  (к.ч.=12) = 1,295 Å,  $\text{Mn}^{3+}$  (к.ч.=6) = 0,645 Å,  $\text{Mn}^{4+}$  (к.ч.=6) = 0,530 Å. В статье [9] эффективные ионные радиусы для двухвалентного марганца указаны только для координационных чисел 4, 5, 6, 7 и 8. Там же показана зависимость ионного радиуса от значения к.ч., которая хорошо описывается полиномом 2 степени. Экстраполируя эту зависимость до к.ч. 12 можно установить, что эффективный радиус иона  $\text{Mn}^{2+}$  (к.ч.=12) = 1,10 Å [9].

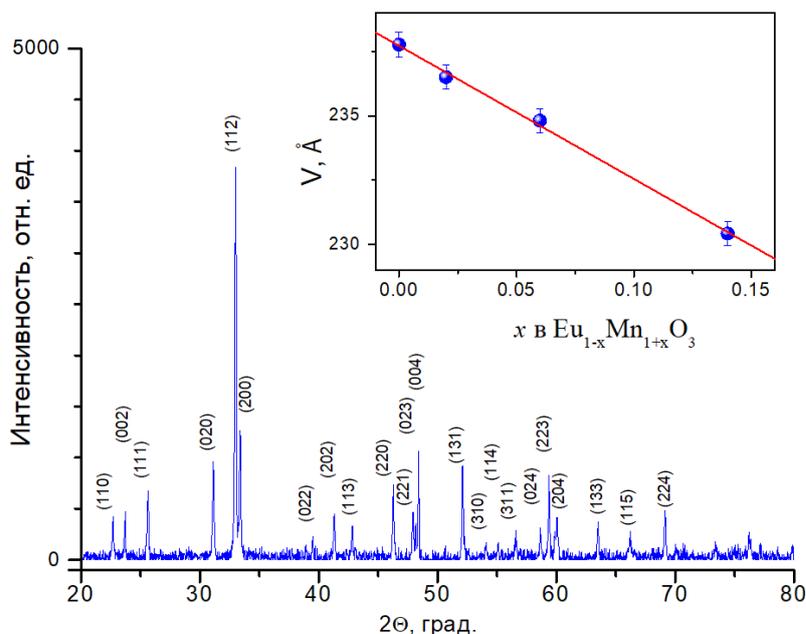


Рисунок 1 - Дифрактограмма  $\text{EuMnO}_3$  и концентрационная зависимость объема элементарной ячейки от  $x$  в  $\text{Eu}_{1-x}\text{Mn}_{1+x}\text{O}_3$

DOI: <https://doi.org/10.60797/IRJ.2024.143.170.1>

Для перовскитоподобных манганитов искажения идеальной кубической структуры вызваны двумя факторами:

- 1) искажения, вызванные несоответствием ионных радиусов (простое орторомбическое искажение);
- 2) кооперативные искажения Яна-Теллера вокруг иона  $\text{Mn}^{3+}$ .

Механизм этих двух типов искажений сводится к следующим структурным изменениям: первый из них вызван поворотами и наклонами марганец-кислородных октаэдров, второй - искажением этих октаэдров из-за эффекта Яна-Теллера.

Степень простого орторомбического искажения зависит от нескольких факторов: химического состава, валентного состояния переходного металла, а также характера заселения разновалентными ионами марганца неэквивалентных кристаллографических позиций. Мы оценили орторомбическое искажение образцов изучаемого нами ряда по формуле, предложенной в [3]:

$$D = \frac{1}{3} \sum_{i=1}^3 \left| \frac{a_i - \bar{a}}{\bar{a}} \right| \cdot 100 \quad (1)$$

где  $\bar{a} = \left( \frac{a \cdot b \cdot c}{4} \right)^{1/3}$ ,  $a_1 = \frac{a}{\sqrt{2}}$ ,  $a_2 = \frac{c}{2}$ ,  $a_3 = \frac{c}{\sqrt{2}}$ . Данные, представленные в таблице 1 показывают, что с увеличением содержания марганца степень орторомбического искажения уменьшается. В составе с максимальным содержанием марганца ( $x=0,14$ ) значение  $D$  даже немного выше токового для состава  $x=0,06$ . На диаграмме состояния, представленной в статье [2], этот состав находится вблизи границы, разделяющей однофазную и двухфазную области. Отметим, что небольшое повышение значения  $D$  свидетельствует о том, что в этом предельном составе может все-таки присутствовать малое количество оксида марганца, которое трудно зафиксировать рентгенографически.

Таблица 1 - Параметры элементарной ячейки, межатомные расстояния Mn-O, углы Mn-O-Mn, параметры орторомбической ( $D$ ) Ян-Теллеровского искажения ( $\Delta_{\text{JT}}$ ), для твердого раствора  $\text{Eu}_{1-x}\text{Mn}_{1+x}\text{O}_3$

DOI: <https://doi.org/10.60797/IRJ.2024.143.170.2>

Параметры	$x$ в $\text{Eu}_{1-x}\text{Mn}_{1+x}\text{O}_3$			
	0	0,02	0,06	0,14
$a$ , Å	5,8302 (1)	5,8134 (1)	5,7687 (1)	5,7360 (1)
$b$ , Å	7,5420 (1)	7,5326 (1)	7,5300 (1)	7,4987 (2)
$b/\sqrt{2}$ , Å	5,3330	5,3263	5,3245	5,3024
$c$ , Å	5,4074 (1)	5,4008 (1)	5,3981 (1)	5,3569 (1)
$V$ , Å <sup>3</sup>	237,777 (7)	236,506 (5)	234,519 (6)	230,417 (7)
Mn-O1 ( $\times 2$ ), Å	1,938 (6)	1,950 (5)	1,948 (3)	1,972 (4)
Mn-O2 ( $\times 2$ ), Å	2,145 (24)	2,09 (2)	2,23 (1)	2,121(15)
Mn-O2 ( $\times 2$ ), Å	1,904 (25)	2,00 (2)	1,87 (1)	1,958 (15)
Mn-O1-Mn, град	153,4 (14)	149,9(1)	149,8 (1)	144,4(7)

Mn-O2-Mn, град	158,1 (14)	151,7(1)	151,9(7)	148,9(8)
D	3,68	3,60	3,27	3,28
$10^4 \Delta_{JT}$	56	50	42	27
$\omega R_p$ , %	16,5	10,4	10,4	14,6
$R_p$ , %	13,0	7,8	7,9	11,1
$\chi^2$	7,2	3,7	4,2	6,8
RB, %	2,8	2,2	2,3	7,4

Примечание:  $x=0,00, 0,04, 0,12, 0,28$ ; атомные позиции для пространственной группы  $Pnma$ : La/Sr:  $4c(x, 1/4, z)$ ; Mn/Fe:  $4b(0,0,1/2)$ , O(1):  $4c(x, 1/4,z)$ ; O(2):  $8d(x,y,z)$

Чтобы количественно оценить относительное искажение октаэдров, вызванное эффектом Яна-Теллера, мы использовали метод, предложенный в [10]. В этом методе межионные расстояния Mn-O в искаженном октаэдре сравниваются с их средним значением  $\langle Mn-O \rangle$  по формуле:

$$\Delta_{JT} = \frac{1}{6} \sum_{n=1,6} \left( \frac{d_n - \langle d \rangle}{\langle d \rangle} \right)^2 \quad (2)$$

$d_n$  – длины связи Mn-O1 и Mn-O2 (см. Табл. 2),  $\langle d \rangle$  – среднее значение  $\langle Mn-O \rangle$ . Из таблицы видно, что стехиометрический по металлическим компонентам состав  $EuMnO_{3+d}$  имеет наибольшее значение параметра  $\Delta_{JT}$ . Известно, что Ян-Теллеровский эффект ослабевает при понижении концентрации JT-иона  $Mn^{3+}$ . Наблюдаемое понижение значения  $\Delta_{JT}$  свидетельствует о уменьшении концентрации JT-ионов  $Mn^{3+}$ .

Таким образом, рентгенографический анализ показывает, что высокая растворимость марганца в твердом растворе  $Eu_xMn_{2-x}O_{3+d}$  обусловлена протеканием реакции диспропорционирования:  $2Mn^{3+} = Mn^{2+} + Mn^{4+}$ . При этом, ионы  $Mn^{3+}$  и  $Mn^{4+}$  заселяют кристаллографические позиции марганца, а ионы  $Mn^{2+}$  частично замещают кубооктаэдрические позиции европия.

Магнитные измерения выполнены для концентрационного ряда  $Eu_{1-x}Eu_{1-x}Mn_{1+x}O_3$  ( $x=0,02; 0,06; 0,14$ ). На рисунках 2а, 2б, и 2в показаны температурные зависимости наведенной намагниченности ( $M$ ), измеренные в диапазоне температур от 5 до 300 К и приложенном магнитном поле 0,1 Тл в режимах ZFC, FCC и FCW. Температуры магнитного фазового перехода  $T_1$  и  $T_2$ , соответствующие упорядочению ионов Mn(B) и Mn(A) соответственно, оценивались по пикам кривых  $dM/dT$  (табл. 2).

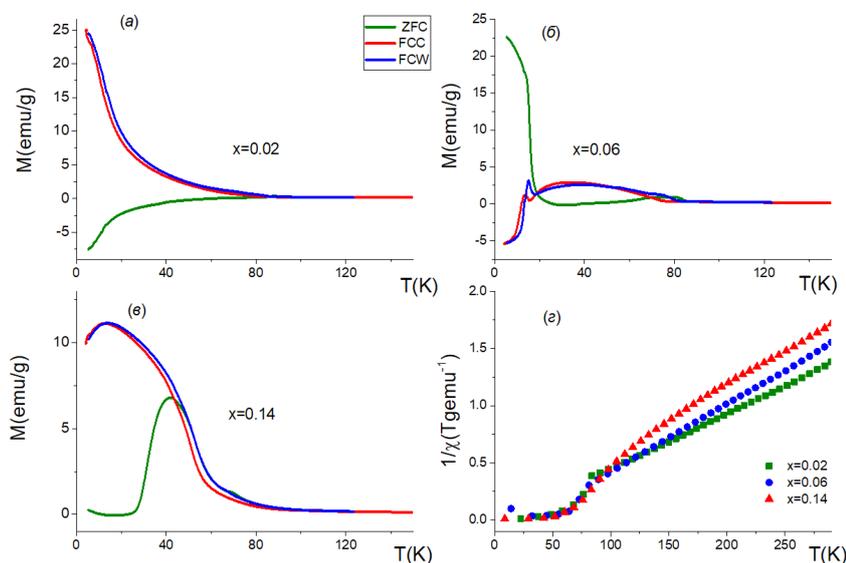


Рисунок 2 - Температурные зависимости намагниченности составов  $Eu_{0,98}Mn_{1,02}O_3$  (а),  $Eu_{0,94}Mn_{1,06}O_3$  (б),  $Eu_{0,86}Mn_{1,14}O_3$  (в) во внешнем магнитном поле 0,1 Тл и температурная зависимость обратной магнитной восприимчивости ( $1/\chi$ ) для соединений  $Eu_{1-x}Mn_{1+x}O_3$  ( $x=0,02; 0,06; 0,14$ ) в магнитном поле 0,1 Тл (г)

DOI: <https://doi.org/10.60797/IRJ.2024.143.170.3>

Температурная зависимость обратной восприимчивости ( $1/\chi$ ) в парамагнитной области, рассчитанная по данным  $M(T)$ , показана на рис. 2г. Она может быть аппроксимирована законом Кюри-Вейсса ( $\chi = C/(T-\Theta)$ ), где  $\Theta$  — температура Кюри-Вейсса,  $C$  — постоянная Кюри. Полученные значения  $\Theta$  приведены в таблице 2.

Таблица 2 - Температуры магнитного перехода ( $T_i$ ) и температура Кюри-Вейсса ( $\Theta$ ) для  $\text{Eu}_{1-x}\text{Mn}_{1+x}\text{O}_{3+d}$ DOI: <https://doi.org/10.60797/IRJ.2024.143.170.4>

Состав	$T_1$ , К	$T_2$ , К	$\Theta$ , К
$\text{Eu}_{0,98}\text{Mn}_{1,02}\text{O}_3$	85 (ZFC) 83 (FCW) 77 (FCC)	11,5 (ZFC) 10,7 (FCC)	17,8
$\text{Eu}_{0,94}\text{Mn}_{1,06}\text{O}_3$	84 (ZFC) 80 (FCW) 72 (FCC)	15,8 (ZFC) 14,7 (FCC)	31,6
$\text{Eu}_{0,86}\text{Mn}_{1,14}\text{O}_3$	53,3 (ZFC) 51,3 (FCC)	-	-3,4

Примечание:  $x=0,02; 0,06; 0,14$ 

Магнитные свойства нестехиометрических составов имеют следующие особенности  $\text{Eu}_{1-x}\text{Mn}_{1+x}\text{O}_3$ .

1. Поведение намагниченности образцов можно рассматривать как суперпозицию ФМ- и АФМ-компонент. Изотермы намагниченности  $M(H)$   $\text{Eu}_{1-x}\text{Mn}_{1+x}\text{O}_3$  представляют собой суперпозицию линейной части, характерной для АФМ, и спонтанной намагниченности, вызванной ФМ кластерами (для краткости здесь не показаны). Другим свидетельством магнитного двухфазного состояния в  $\text{Eu}_{1-x}\text{Mn}_{1+x}\text{O}_3$  ( $x=0,98; 0,94$ ) является увеличение значения  $\Theta$  за счет вклада ферромагнитных кластеров, связанных с парами  $\text{Mn}^{3+}\text{-Mn}^{4+}$ , внедренными в антиферромагнитную матрицу  $\text{Mn}^{3+}\text{-Mn}^{3+}$ . Однако в  $\text{Eu}_{0,86}\text{Mn}_{1,14}\text{O}_3$  начинают преобладать антиферромагнитные взаимодействия и  $\Theta$  меняет знак. Зависимость температуры ФМ-перехода от протокола можно рассматривать как свидетельство неэргодичности.

2. В  $\text{Eu}_{0,98}\text{Mn}_{1,02}\text{O}_3$  кривые FCC и FCW демонстрируют профили аналогичные кривым Кюри - Вейсса без видимого магнитного перехода ионов Mn в В-подрешетке вблизи  $T_1 \sim 85$  К. Одно из объяснений такого поведения состоит в том, что эти переходы маскируются из-за парамагнетизма ионов  $\text{Mn}^{2+}$  в А-подрешетке. Температура перехода  $T_2$  соответствует магнитному упорядочению ионов  $\text{Mn}^{2+}$ . Отметим, что намагниченность образца  $\text{Eu}_{0,98}\text{Mn}_{1,02}\text{O}_3$  в ZFC режиме сохраняет отрицательное значение при низких температурах. При нагревании  $M_{ZFC}(T)$  меняет знак при  $\sim 61$  К, проходит через максимум и затем монотонно убывает. В работе [11] указывается, что одним из важных экспериментальных условий, которое необходимо проверить в условиях ZFC режима, является обеспечение нулевого остаточного поля от магнита (обычно сверхпроводящего). В результате в некоторых ферритмагнетиках небольшое отрицательное захваченное поле в пространстве образца, а также большие коэрцитивные поля могут быть причиной наблюдаемой отрицательной намагниченности ZFC.

3. Температурные зависимости намагниченности FC и ZFC для  $\text{Eu}_{0,94}\text{Mn}_{1,06}\text{O}_3$  показывают новое поведение. Значительные изменения температурной зависимости  $M_{ZFC}(T)$  и  $M_{FC}(T)$  происходят в образце  $\text{Eu}_{0,94}\text{Mn}_{1,06}\text{O}_3$  в магнитном поле 0,1 Тл, что свидетельствует о сложном температурно-зависимом магнетизме (рис.3). ZFC, FCC и FCW кривые демонстрируют несколько интересных особенностей, а именно: (i) огромную необратимость кривых ZFC и FCC, FCW, (ii) ярко выраженный гистерезис между кривыми FCC и FCW, (iii) необратимое поведение FCC и FCW кривых ниже  $T \sim 80$  К, (iv) инверсия намагниченности на кривых ZFC, FCC, FCW при низких температурах. Отметим, что эти особенности обычно указывают на фазовый переход первого рода. Это явление указывает на то, что ниже температуры компенсации намагниченность меняет знак и направлена противоположно направлению приложенного магнитного поля. Обзор явления смены знака намагниченности с участием различных магнитоупорядоченных систем, в том числе манганитов с редкоземельными ионами, представлен в [11]. В частности, модель фазового расслоения между ферромагнитными кластерами, содержащими ионы  $\text{Mn}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{4+}$ , и скошенной АФМ-матрицей была предложена для объяснения возможного происхождения инверсии намагниченности в манганитах [12].

4. Температурная зависимость ZFC намагниченности в  $\text{Eu}_{0,86}\text{Mn}_{1,14}\text{O}_3$  также показывает новое поведение. При повышении температуры от 5 К кривая ZFC дважды меняет знак при  $T_{comp}^{ZFC} = 10$  и  $T_{CM} = 22$ , достигает широкого максимума при 42 К и затем спадает в сторону парамагнитного состояния. При этом FC намагниченности знака не меняют. Механизм данной инверсии намагниченности можно объяснить с точки зрения отрицательного обменного взаимодействия  $M(A)\text{-}M(B)$  [13].

### Заключение

Исследованы структурные и магнитные свойства твердого раствора  $\text{Eu}_{1-x}\text{Mn}_{1+x}\text{O}_3$  ( $\text{Eu}/\text{Mn} \leq 1$ ) с перовскитоподобной орторомбической структурой. Увеличение  $x$  приводит к понижению орторомбических искажений и ослаблению эффекта Яна-Теллера. Решеточные эффекты объяснены перераспределением разновалентных катионов марганца в соответствии с формулой  $(\text{Eu}_{1-x}^{3+}\text{Mn}_x^{2+})(\text{Mn}_{1-x}^{3+}\text{Mn}_x^{4+})\text{O}_3^{2-}$ . Установлено, что при малых значениях параметра  $x$  ( $x=0,02; 0,06$ ) наблюдается два магнитных превращения, связанных с упорядочениями ионов марганца в В и А подрешетках. Установлено, что для соединения  $\text{Eu}_{0,94}\text{Mn}_{1,06}\text{O}_3$  наблюдается инверсия намагниченности при низких температурах.

### Финансирование

Работа выполнена на основании Государственного задания ИМЕТ УрО РАН в рамках Государственной программы фундаментальных исследований с использованием оборудования центра коллективного пользования «Урал-М».

### Благодарности

Авторы благодарны Голикову Ю.В. и Филинковой Т.И. за предоставленные образцы.

### Конфликт интересов

Не указан.

### Рецензия

Все статьи проходят рецензирование. Но рецензент или автор статьи предпочли не публиковать рецензию к этой статье в открытом доступе. Рецензия может быть предоставлена компетентным органам по запросу.

### Funding

The work was carried out on the basis of the State Assignment of the IMET of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences within the framework of the State Program of Fundamental Research using the equipment of the Ural-M center for Collective Use.

### Acknowledgement

Authors are grateful to Golikov Yu.V. and Filinkova T.I. for the samples provided.

### Conflict of Interest

None declared.

### Review

All articles are peer-reviewed. But the reviewer or the author of the article chose not to publish a review of this article in the public domain. The review can be provided to the competent authorities upon request.

### Список литературы на английском языке / References in English

- Balakirev V.F. Homogeneity regions in manganites of rare-earth elements / V.F. Balakirev, Yu.V. Golikov, O.M. Fedorova // *J. Synch. Investig.* — 2008. — Vol. 2. — P. 110–113. — DOI: 10.1007/s11700-008-1016-y.
- Fedorova O.M. Stability region of  $\text{Eu}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3+\delta}$  solid solutions in air / O.M. Fedorova, V.F. Balakirev, Y.V. Golikov // *Inorg Mater.* — 2007. — Vol. 43. — P. 994–997. — DOI: 10.1134/S0020168507090154.
- Pollert E. Study of  $\text{Pr}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$  Perovskites / E. Pollert, Z. Jirak // *J. Solid State Chem.* — 1980. — Vol. 35. — № 2. — P. 262–266. — DOI: 10.1016/0022-4596(80)90501-0.
- Dabrowski B. Structural, transport, and magnetic properties of  $\text{RMnO}_3$  perovskites ( $R = \text{La, Pr, Nd, Sm, 153Eu, Dy}$ ) / B. Dabrowski, S. Kolesnik, A. Baszczuk A. [et al] // *J. Solid State Chem.* — 2005. — Vol. 178. — P. 629–637. — DOI: 10.1016/j.jssc.2004.12.006.
- Kimura T. Magnetoelectric phase diagrams of orthorhombic  $\text{RMnO}_3$  ( $R = \text{Gd, Tb, and Dy}$ ) / T. Kimura, G. Lawes, T. Goto [et al] // *Phys. Rev. B.* — 2005. — Vol. 71. — P. 224425. — DOI: 10.1103/PhysRevB.71.224425.
- Arima T. Y. Magnetic-field-induced transition in the lattice modulation of colossal magnetoelectric  $\text{GdMnO}_3$  and  $\text{TbMnO}_3$  compounds / T. Arima, T. Goto, Y. Yamasaki [et al] // *Phys. Rev. B.* — 2005. — Vol. 72. — P. 100102(R). — DOI: 10.1103/PhysRevB.72.100102.
- Ivanov V.Yu. Magnetic, dielectric and magnetoelectric properties of new family of orthorhombic multiferroic  $\text{Eu}_{1-x}\text{Y}_x\text{MnO}_3$  manganites / V.Yu. Ivanov, A.A. Mukhin, V.D. Travkin [et al] // *J. Magn. Magn. Mater.* — 2006. — Vol. 300. — P. e130–e133. — DOI: 10.1016/j.jmmm.2005.10.165.
- Munoz A. Magnetic structure evolution of  $\text{NdMnO}_3$  derived from neutron diffraction data / A. Munoz, J.A. Alonso, M.J. Martinez Lope [et al] // *J. Phys.: Condens. Matter.* — 2000. — Vol. 12. — P. 1361–1376. — DOI: 10.1088/0953-8984/12/7/319.
- Shannon R.D. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides / R.D. Shannon // *Acta Cryst. A.* — 1976. — № 32. — P. 751–767. — DOI: 10.1107/S0567739476001551.
- Alonso J.A. Evolution of the Jahn-Teller Distortion of  $\text{MnO}_6$  Octahedra in  $\text{RMnO}_3$  Perovskites ( $R = \text{Pr, Nd, Dy, Tb, Ho, Er, Y}$ ): A Neutron Diffraction Study / J.A. Alonso, M.J. Martinez-Lope, M.T. Casais [et al] // *Inorg. Chem.* — 2000. — Vol. 39. — P. 917–923. — DOI: 10.1021/ic990921e.
- Kumar A.A. The phenomenon of negative magnetization and its implications / A.A. Kumar, S.M. Yusuf // *Physics Reports.* — 2015. — Vol. 556. — P. 1–34. — DOI: 10.1016/j.physrep.2014.10.003.
- Troyanchuk I.O. Spin-reorientational transitions in low-doped  $\text{Nd}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  manganites: the evidence of an inhomogeneous magnetic state / I.O. Troyanchuk, V.A. Khomchenko, G.M. Chobot [et al] // *J. Phys. Condens. Mater.* — 2003. — Vol. 15. — P. 8865. — DOI: 10.1088/0953-8984/15/50/017.
- Ma Y. Observation of magnetization reversal in epitaxial  $\text{Gd}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$  thin films / Y. Ma, M. Guilloux-Viry, P. Barahona [et al] // *Appl. Phys. Lett.* — 2005. — № 86. — 062506. — DOI: 10.1063/1.1862787.