# ОТКЛИК ЗАРЯДОВОЙ ПОДСИСТЕМЫ НА ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В ДВОЙНЫХ МАНГАНИТАХ LnBaMn<sub>2</sub>O<sub>6</sub>

Е. В. Мостовщикова<sup>а\*</sup>, Е. В. Стерхов<sup>b</sup>, Я. Я. Пыжьянов<sup>a</sup>, С. Г. Титова<sup>b</sup>

<sup>а</sup> Институт физики металлов имени М.Н. Михеева Уральского отделения Российской академии наук 620108, Екатеринбург, Россия

> <sup>b</sup> Институт металлургии Уральского отделения Российской академии наук 620016, Екатеринбург, Россия

> > Поступила в редакцию 18 июля 2022 г., после переработки 6 сентября 2022 г. Принята к публикации 8 сентября 2022 г.

Исследованы структурные, магнитные и оптические свойства двойных манганитов  $LnBaMn_2O_6$  с Ln = Pr, Nd, Sm,  $Nd_{1-x}Sm_x$  (x = 0.25, 0.5, 0.75). С помощью анализа температурных зависимостей пропускания в ближнем ИК-диапазоне показано различие отклика зарядовой подсистемы при возникновении зарядового/орбитального упорядочения разного типа. В манганите  $PrBaMn_2O_6$  орбитальное упорядочение типа  $d_{x^2-y^2}$  приводит к изолирующему состоянию при низких температурах. В манганитах  $NdBaMn_2O_6$ ,  $Nd_{0.75}Sm_{0.25}BaMn_2O_6$  и  $Nd_{0.5}Sm_{0.5}BaMn_2O_6$  зарядовая подсистема оказывается чувствительна к виду орбитального упорядочения: в температурном интервале, где реализуется попарное выстраивание слоев с  $d_{3x^2-r^2}/d_{3y^2-r^2}$  упорядоченными орбиталями  $T_{CO2} < T < T_{CO1}$ , наблюдается полупроводниковый характер носителей заряда, а при переходе к послойному выстраиванию орбитально упорядоченных слоев  $T < T_{CO2}$  носители заряда имеют металлический характер. В манганитах  $Nd_{0.25}Sm_{0.75}BaMn_2O_6$  отсутствие выраженного металлического характера зарядовой подсистемы при  $T < T_{CO2}$  связывается с формированием антиферромагнитного упорядочения СЕ-типа.

Статья представлена в рамках публикации материалов VIII Евроазиатского симпозиума «Тенденции в магнетизме» (EASTMAG-2022), Казань, август 2022 г.

**DOI:** 10.31857/S0044451023010078 **EDN:** NNNOXK

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Двойные манганиты типа LnBaMn<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, где Ln — редкоземельные элементы или иттрий, привлекают внимание исследователей с начала 2000 гг. [1–3], когда было обнаружено, что послойное упорядочение ионов Ln и Ва в обычном манганите «прародителе» типа  $Ln_{0.5}$ Ba<sub>0.5</sub>MnO<sub>3</sub> приводит к существенным изменениям свойств этих материалов, в частности, к изменению основного магнитного состояния с состояния типа спинового стекла на антиферромагнитное и к существенному увеличению температур магнитных фазовых переходов (перехода из парамагнитного в магнитоупорядоченное состояние) [4] и появлению различных видов орбитального упорядочения [5]. В зависимости от вида редкоземельного иона порядок фазовых переходов в различных подсистемах, которые испытывают двойные манганиты, может существенно меняться. В частности, как следует из фазовой диаграммы [2,3], для манганитов с легкими редкоземельными ионами La, Pr сначала происходит переход из парамагнитного состояния в ферромагнитное, затем — в антиферромагнитное. Такой же порядок фазовых переходов наблюдается и в манганитах с Ln = Nd, но температуры фазовых переходов очень близки между собой. Для манганитов с Sm и более тяжелыми редкоземельными ионами понижение температуры приводит к переходу из парамагнитного состояния в антиферромагнитное через состояние орбитального упорядочения. При этом вид редкоземельного иона, как следует из литературных данных [2,3], влияет и на характер проводимости (металлический или полупроводниковый) при понижении температуры.

<sup>&</sup>lt;sup>•</sup> E-mail: mostovsikova@imp.uran.ru

Несмотря на большое внимание к двойным манганитам и активному и подробному изучению магнитного, орбитального и зарядового упорядочения, данные об особенностях зарядовой подсистемы в настоящее время недостаточно подробны. В частности, нет подробной информации об изменениях в характере проводимости в зависимости от вида редкоземельного иона и от степени структурного упорядочения. Недавно в работах [6,7] нами было показано, что изучение поглощения или пропускания света в ближнем инфракрасном (ИК) диапазоне позволяет сделать выводы о переходе металл-изолятор в таких материалах и установить взаимосвязь с магнитными и структурными фазовыми переходами. В связи с этим в настоящей работе предпринята попытка изучения эволюции в зарядовой подсистеме в манганитах LnBaMn<sub>2</sub>O<sub>6</sub> в зависимости от Ln иона. В качестве объектов исследования в работе рассматриваются манганиты с  $Ln = Sm, Nd, Nd_{1-x}Sm_x$ . Полученные данные анализируются совместно с полученной ранее информацией о PrBaMn<sub>2</sub>O<sub>6</sub> [6,7] и проводятся сопоставления с имеющимися фазовыми диаграммами и данными о магнитном состоянии этих материалов.

## 2. ОБРАЗЦЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Порошки манганитов  $PrBaMn_2O_6$  и  $Nd_{1-x}Sm_xBaMn_2O_6$  с x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1 получены методом топотактической реакции, подробно описанной в [8]. Структурные свойства были исследованы методом рентгеновской порошковой дифракции с использованием дифрактометра Shimadzu XRD-7000 с графитовым монохроматором в Cu K $\alpha$  излучении. Измерения были проведены в интервале углов от 10° до 110° с шагом 0.03° и временем накопления сигнала 3 с в точке. Кристаллическая структура была определена путем анализа Ритвелда с использованием FullProf.

Магнитные свойства были исследованы с использованием магнитометра Cryogenic CFS 9T CVTI. Температурные зависимости намагниченности были измерены в поле 100 Э в стандартном режиме охлаждения без магнитного поля с последующим нагревом в магнитном поле. Измерение электросопротивления проводилось стандартным двухконтактным методом на прессованных образцах.

Оптические свойства (спектры и температурные зависимости пропускания света) были измерены в ближнем ИК-диапазоне 0.1–0.54 эВ в температурном интервале 90–350 К с использованием призменного спектрометра. Для проведения оптических исследований из порошков изучаемых манганитов были приготовлены оптические композиты: З мг порошка манганита смешивались с 300 мг порошка CsI (диэлектрик, прозрачный в ближнем ИК-диапазоне), а затем после тщательного перетирания прессовались под давлением 0.5 МПа в полупрозрачные таблетки диаметром ~10 мм и толщиной ~1 мм. Оптическое пропускание манганита рассчитывалось как  $t = I/I_0$ , где I и  $I_0$  — интенсивности света, прошедшего через композит манганит/CsI и таблетку CsI без манганита, приготовленную по той же технологии. Температурные зависимости пропускания света исследуемых манганитов измерялись в режиме нагрева с предварительным охлаждением без магнитного поля: скорость изменения температуры составляла ~1 К/мин.

#### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ

Сложные оксиды  $PrBaMn_2O_6$ ,  $NdBaMn_2O_6$ , SmBaMn\_2O\_6 и  $Nd_{1-x}Sm_xBaMn_2O_6$  при комнатной температуре характеризуются тетрагональной структурой P4/mmm. Полученные методом Ле Бейла параметры решетки для ячейки  $a_p \times a_p \times 2c_p$  приведены в таблице. На рис. 1 для примера показана дифрактограмма манганита  $Nd_{0.25}Sm_{0.75}BaMn_2O_6$ при комнатной температуре. На вставке показан сверхструктурный пик в области  $d \approx 7.6$  Å, который подтверждает формирование структуры с послойным чередованием слоев с Ln ионом и с Ba.

Таблица. Кристаллическая структура, параметры элементарной ячейки и температуры структурных переходов рассматриваемых двойных манганитов *Ln*BaMn<sub>2</sub>O<sub>6</sub>

<i>Ln</i> ион	$a_p, \mathrm{\AA}$	$c_p, \mathrm{\AA}$	$T_s, \mathbf{K}$
Pr	3.9002(1)	3.8716(1)	180 - 200
Nd	3.8976(1)	3.8641(1)	270-300
$Nd_{0.75}Sm_{0.25}$	3.9150(1)	3.8195(1)	325
$\mathrm{Nd}_{0.5}\mathrm{Sm}_{0.5}$	3.9193(1)	3.8173(1)	340
$Nd_{0.25}Sm_{0.75}$	3.9181(1)	3.8094(1)	400
Sm	3.9186(1)	3.8135(1)	380-400

Во всех рассматриваемых манганитах при охлаждении происходит структурный переход. В PrBaMn<sub>2</sub>O<sub>6</sub> в области ~200 К наблюдается структурный переход с сохранением симметрии, но с уменьшением параметра *с* и увеличением параметра *а*. Этот структурный переход связывается с  $d_{x^2-y^2}$  орбитальным упорядочением [7]. Подобный структурный переход наблюдается и в NdBaMn<sub>2</sub>O<sub>6</sub>



Рис. 1. а) Дифрактограмма  $Nd_{0.25}Sm_{0.75}BaMn_2O_6$  при комнатной температуре. Кружки — экспериментальные точки, огибающая линия — расчетная кривая, вертикальные штрихи — положение дифракционных линий, линия внизу — разность. На вставке часть спектра с области сверхструктурного пика при  $d \approx 7.6$  Å. б) Температурная зависимость параметров решетки манганита NdBaMn\_2O\_6

(рис. 16), но при более высоких температурах: 270–300 К.

На рис. 2 показаны температурные зависимости намагниченности манганитов LnBaMn<sub>2</sub>O<sub>6</sub> с  $Ln = \Pr$ , Nd, Sm, Nd<sub>1-x</sub>Sm<sub>x</sub>. Видно, что температуры магнитных фазовых переходов существенно зависят от вида редкоземельного иона. Для манганита PrBaMn<sub>2</sub>O<sub>6</sub> при понижении температуры наблюдается переход из парамагнитного состояния в ферромагнитное вблизи температуры Кюри  $T_C = 305 \,\mathrm{K}$  и последующий переход в антиферромагнитное состояние вблизи температуры Нееля  $T_N = 262 \,\mathrm{K}$  с широким температурным гистерезисом (рис. 2*a*). Близкие значения температур магнитных фазовых переходов (с разницей в 2–5 К) приводятся также авторами работ [4,9,10]. Ниже температуры  $T = 200 \,\mathrm{K}$ , которая соответствует окончанию области уменьшения намагниченности, наблюдается структурный переход при 180-200 К, обусловленный орбитальным упорядочением [7].



Рис. 2. Температурные зависимости намагниченности манганитов  $PrBaMn_2O_6$  (*a*),  $NdBaMn_2O_6$  (*б*),  $Nd_{1-x}Sm_xBaMn_2O_6$  с x = 0.25, 0.5, 0.75 (*s*) и SmBaMn\_2O\_6 (*c*). Треугольниками отмечены температуры фазовых переходов

60

Манганит NdBaMn<sub>2</sub>O<sub>6</sub> демонстрирует резкий рост намагниченности при охлаждении с максимумом в области 278 К в режиме охлаждения и 288 К в режиме нагрева. В работе [5] сообщаются  $T_C = 300 \,\mathrm{K}$  и  $T_N = 275 \,\mathrm{K}$ , при этом зависимость M(T) имеет вид узкого пика, а о существовании ферромагнитного вклада делается вывод на основании положительной парамагнитной температуры Кюри. Переход в антиферромагнитное состояние сопровождается структурным переходом, который авторами [5,11] связывается с орбитальным упорядочением типа  $d_{x^2-y^2}$ . В работе [11] при подробном изучении монокристаллического NdBaMn<sub>2</sub>O<sub>6</sub> отмечается, что пик на температурной зависимости магнитной восприимчивости при 290 К связан с переходом металл-изолятор, а температура Нееля проявляется в виде «плеча» на этой зависимости при *T* = 235 K. На температурной зависимости намагниченности на рис. 26 также виден изгиб при 230 и 245 К в режиме охлаждения и нагрева соответственно. Анализируя полученные нами данные о температурной зависимости параметров кристаллической решетки и намагниченности и литературные данные [11, 12], мы можем сделать вывод, что пик на кривой M(T) при 278–288 K связан со структурным переходом, который, как будет видно ниже, связан с переходом металл-изолятор, а особенность при 230–245 К — с появлением антиферромагнитного упорядочения.

На кривых M(T) образцов  $Nd_{1-x}Sm_xBaMn_2O_6$ (рис. 26) видны два пика намагниченности. Для системы Nd-Sm в области 400-320 К (в зависимости от соотношения ионов Nd и Sm) видна слабая особенность на кривой намагниченности, которая связана с зарядовым упорядочением ионов Mn<sup>3+</sup>/Mn<sup>4+</sup> и диагональным упорядочением орбиталей типа  $d_{3x^2-r^2}/d_{3y^2-r^2}$  [5, 13]. При более низких температурах (в области 220–300 К) наблюдается пик, который является довольно значительным по величине для манганитов с Nd<sub>0.75</sub>Sm<sub>0.25</sub> и Nd<sub>0.5</sub>Sm<sub>0.5</sub> и слабым для Nd<sub>0.25</sub>Sm<sub>0.75</sub> и связан с переходом в антиферромагнитное состояние. Значения температуры Нееля, определенные по максимуму намагниченности, равны  $T_N = 271, 257, 276 \,\mathrm{K}$ для Nd<sub>0.75</sub>Sm<sub>0.25</sub>, Nd<sub>0.5</sub>Sm<sub>0.5</sub> и Nd<sub>0.25</sub>Sm<sub>0.75</sub> соответственно. В отличие от PrBaMn<sub>2</sub>O<sub>6</sub> в манганитах  $Nd_{1-x}Sm_xBaMn_2O_6$  при температурах ниже 200 K имеет место еще одни переход, связанный с изменением зарядового/орбитального упорядочения: попарное упорядочение (ААВВ) слоев упорядоченных диагонально орбиталей  $d_{3x^2-r^2}/d_{3y^2-r^2}$ , которое существует при высоких температурах, сменяется на



Рис. 3. Кривые намагничивания манганита SmBaMn<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, измеренные при 320, 250 и 4 К. На вставке область петли гистерезиса в слабых магнитных полях

послойное упорядочение ABAB при низких температурах [5]. Это переход происходит при  $T \approx 200 \,\mathrm{K}$  в манганитах  $\mathrm{Nd}_{0.75}\mathrm{Sm}_{0.25}$ ,  $\mathrm{Nd}_{0.5}\mathrm{Sm}_{0.5}$  и  $\mathrm{Nd}_{0.25}\mathrm{Sm}_{0.75}$ . Отметим, что по данным работы [14] этот переход имеет температурный гистерезис шириной ~30 K, т.е. является переходом первого рода.

Для манганита SmBaMn<sub>2</sub>O<sub>6</sub> в температурных зависимостях намагниченности в области T < 320 K имеется две особенности при 250 К и 190-200 К, которые наиболее ярко проявляются при измерении в магнитном поле 10 кЭ. По данным работ [5, 14] в манганите с самарием  $T_N = 250-260 \,\mathrm{K}$ , а при 180 K происходит изменение типа орбитального упорядочения ААВВ-АВАВ (температура такого фазового перехода в литературе обозначена как  $T_{CO2}$ ). В работе [15] приводится иной порядок фазовых переходов в монокристалле SmBaMn<sub>2</sub>O<sub>6</sub>:  $T_{CO2} \sim 200 \,\mathrm{K}$ ,  $T_N = 175 \, {\rm K}$ . Полевые зависимости намагниченности, измеренные при 320, 250 и 4К и показанные на рис. 3, подтверждают парамагнитное состояние при 320 К, антиферромагнитное состояние со слабым ферромагнитным вкладом при 250 К и антиферромагнитное состояние без ферромагнитного вклада при низких температурах.

Обращают на себя внимание отрицательные значения намагниченности в области низких температур для манганитов  $Nd_{0.75}Sm_{0.25}BaMn_2O_6$  и SmBaMn\_2O\_6 в случае измерения в режиме нагрева после охлаждения без магнитного поля. Такое поведение M(T) может наблюдаться в слабых магнитных полях для анизотропных систем и связано с магнитной предысторией. Это объясняется сильно неравновесным состоянием оксида, магнитными и структурными нарушениями и возникающей однонаправленной обменной анизотропией. Наличие однонаправленной обменной анизотропии подтверждается смещенной петлей гистерезиса, как это видно на вставке к рис. 3.

Для исследования фазовых переходов, происходящих в системе носителей заряда, нами были измерены температурные зависимости пропускания света в ближнем ИК-диапазоне в области, которая соответствует спектральному интервалу между краем фундаментального поглощения и началом фононных полос [16]. В этой области в основном проявляется взаимодействие света с носителями заряда. Коэффициент поглощения *α*, как известно, напрямую связан с проводимостью соотношением

$$\alpha(\omega, T) = \frac{4\pi\sigma(\omega, T)}{cn(\omega, T)},\tag{1}$$

где n — показатель преломления, c — скорость света,  $\sigma$  — оптическая проводимость, которая пропорциональна проводимости на постоянном токе  $\sigma_0$  и в общем случае зависит от частоты  $\omega$  электромагнитного излучения (характер частотной зависимости зависит от типа носителей заряда). Таким образом, при фиксированной частоте  $\omega$  температурная зависимость поглощения света будет отражать изменения, происходящие в проводимости. Напомним также, что коэффициент поглощения рассчитывается из пропускания t и отражения R по формуле

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left( \frac{(1-R)^2}{t} \right), \tag{2}$$

где d — толщина исследуемого образца. Следовательно, зависимость t(T) будет иметь особенности в тех же точках, что и температурная зависимость электросопротивления  $\rho(t) = 1/\sigma_0(T)$ , и при условии однородного состояния материала будет одинаковый температурный ход.

На рис. 4 показаны температурные зависимости пропускания света, измеренные в области 0.09 < E < 0.4 sB, нормированные на наибольшее значение. Отметим, что пропускание CsI, используемого в качестве матрицы при приготовлении композитов с исследуемыми манганитами, слабо и линейно меняется с изменением температуры. На рис. 4 также приведены значения температур магнитных и структурных фазовых переходов, определенные выше. Видно, что вблизи этих температур на зависимостях t(T) наблюдаются изломы. Для манганита PrBaMn<sub>2</sub>O<sub>6</sub> температурный коэффициент dt/dT положителен выше температуры Нееля, но скорость изменения пропускания с изменением температуры мала. Слабый «металлический» характер пропускания с этой области согласуется с существованием ферромагнитного



**Рис.** 4. Температурные зависимости пропускания, нормированного на максимальное значение, манганитов PrBaMn<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, NdBaMn<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, Nd<sub>1-x</sub>Sm<sub>x</sub>BaMn<sub>2</sub>O<sub>6</sub> и SmBaMn<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, измеренные при E = 0.15 эВ. Светлыми треугольниками отмечены температуры фазовых переходов

упорядочения. В области  $T < T_N$  коэффициент dt/dT меньше нуля, что обычно характерно для полупроводников. При этом в диапазоне ~180–200 К наблюдается наиболее резкое изменение пропускания. Напомним, что эта область температур соответствует области структурного фазового перехода.

Для манганита NdBaMn<sub>2</sub>O<sub>6</sub> зависимость t(T)имеет иной характер. В области  $T > 300 \,\mathrm{K}$  пропускание слабо растет при увеличении температуры, т.е. наблюдается слабый металлический ход. При  $240\,{
m K} < T < 300\,{
m K}$  температурный коэффициент dt/dT отрицателен, т.е. проводимость в системе имеет полупроводниковый характер в той температурной области, где начинает резко увеличиваться намагниченность. В области  $T \sim 240 \,\mathrm{K}$  происходит смена поведения t(T), и при  $T < 240 \,\mathrm{K}$  температурная зависимость пропускания имеет металлический характер (dt/dT > 0). Отметим, что по литературным данным манганит  $NdBaMn_2O_6$  имеет полупроводниковый характер сопротивления во всем температурном интервале 5-400 К с небольшим изгибом в области  $T_N$  в случае поликристаллического образца [5]. Для монокристалла [11] при измерении сопротивления вдоль оси c характер  $\rho(T)$  тоже полупроводниковый в области 100-290 К, а около T = 290 К наблюдается резкое, почти скачкообразное изменение сопротивления. При более высоких температурах  $\rho(T)$  имеет слабый металлический ход. Можно предположить, что металлический характер проводимости, обнаруженный нами ниже 250 К в манганите NdBaMn<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, обусловлен ферромагнитным упорядочением в плоскости аb в антиферромагнитной структуре А-типа. Для выяснения этого вопроса необходимо более детальное исследование с использованием монокристаллических образцов.

Nd<sub>0.75</sub>Sm<sub>0.25</sub>BaMn<sub>2</sub>O<sub>6</sub> Манганиты И  $Nd_{0.5}Sm_{0.5}BaMn_2O_6$  имеют одинаковый характер зависимостей t(T). В области перехода в состояние с зарядовым/орбитальным упорядочением  $(T_{CO1})$ начинается сильный рост пропускания света при понижении температуры, вблизи T<sub>N</sub> рост замедляется, а ниже  $T_{CO2}$  пропускание уменьшается. Вероятно, смена типа орбитального упорядочения с ААВВ, которое реализуется в области температур  $T_{CO2} < T < T_{CO1}$ , на упорядочение ABAB, возникающее при  $T < T_{CO2}$ , приводит к появлению в слоях металлической проводимости, аналогично тому, как это имеет место в антиферромагнетике А-типа. Отметим, что похожий характер температурных зависимостей пропускания Nd<sub>0.75</sub>Sm<sub>0.25</sub>BaMn<sub>2</sub>O<sub>6</sub> и

 $Md_{0.5}Sm_{0.5}BaMn_2O_6$  коррелирует с тем, что зависимости M(T) для двух этих манганитов близки между собой.

Температурные зависимости t(T) для манганитов  $Nd_{0.25}Sm_{0.75}BaMn_2O_6$  и  $SmBaMn_2O_6$  также имеют схожие черты. В обоих случаях наблюдается уменьшение пропускания с ростом температуры с изломами вблизи  $T_N$  и  $T_{CO2}$ , но металлический характер t(T) в образце Nd<sub>0.25</sub>Sm<sub>0.75</sub>BaMn<sub>2</sub>O<sub>6</sub> не появляется, а в SmBaMn<sub>2</sub>O<sub>6</sub> коэффициент dt/dT имеет маленькую величину по сравнению с рассмотренными выше манганитами. Наблюдаемый слабый металлический вклад в SmBaMn<sub>2</sub>O<sub>6</sub> согласуется с существованием ферромагнитного вклада по данным кривых намагничивания (рис. 3). Отметим, что в работе [15] температурные зависимости сопротивления монокристалла SmBaMn<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, измеренные вдоль осей а и с в интервале 150-400 К, не демонстрируют перехода металл-изолятор.

Из сравнения температурных зависимостей пропускания манганитов  $Nd_{1-x}Sm_xBaMn_2O_6$  и  $SmBaMn_2O_6$  можно предположить, что состав с x = 0.75 ближе по свойствам к  $SmBaMn_2O_6$ , чем к образцу с x = 0.5. Как следует из фазовой диаграммы [2,4,12], при переходе от Nd к Sm в ряду редкоземельных ионов, используемых в двойных манганитах, происходит смена типа антиферромагнитной структуры со структуры А-типа, для которой характерно антиферромагнитное выстраивание вдоль оси c ферромагнитно упорядоченных слоев ab, на структуру типа CE с зигзагообразными ферромагнитными цепочками.

В работе [17] из расчетов электронной структуры с учетом кулоновских корреляций показано, что антиферромагнитное состояние А-типа является металлическим, а СЕ-типа — изолирующим. Таким



Рис. 5. Температурные зависимости сопротивления манганитов  $Nd_{1-x}Sm_xBaMn_2O_6$  с x = 0.25, 0.5, 0.75

образом, различие в температурных зависимостях пропускания для двойных манганитов  $Nd_{0.5}Sm_{0.5}BaMn_2O_6$  и  $Nd_{0.25}Sm_{0.75}BaMn_2O_6$  может объясняться разными типами основного антиферромагнитного состояния.

Для манганитов  $Nd_{0.75}Sm_{0.25}BaMn_2O_6$ , Nd<sub>0.5</sub>Sm<sub>0.5</sub>BaMn<sub>2</sub>O<sub>6</sub> и Nd<sub>0.25</sub>Sm<sub>0.75</sub>BaMn<sub>2</sub>O<sub>6</sub> были измерены температурные зависимости сопротивления (рис. 5). Зависимости  $\rho(T)$  образцов  $Nd_{1-x}Sm_xBaMn_2O_6$ имеют полупроводниковый характер в измеренном температурном интервале 50-320 К с изгибами в области T<sub>CO1</sub>. Аналогичный вид температурных зависимостей сопротивления приводится в литературе для поликристаллов PrBaMn<sub>2</sub>O<sub>6</sub> [4, 18], NdBaMn<sub>2</sub>O<sub>6</sub> [3, 4] и  $SmBaMn_2O_6$  [3,15]. В то же время для монокристаллов характер кривых  $\rho(T)$  имеет некоторые отличия в виде более резких (на 2-2.5 порядка) изменений сопротивления в области температуры структурного перехода и орбитального упорядочения [11, 15]. Таким образом, измерение электросопротивления на поликристаллических образцах не всегда дает точную информацию о проводимости в двойных манганитах за счет усреднения по направлениям кристаллитов, а также за счет вклада межзеренных границ. Это может объяснить подобие температурных зависимостей  $\rho(T)$  для поликристаллических двойных манганитов с разными редкоземельными ионами, хотя данные для монокристаллов могут отличаться. В результате температурные зависимости пропускания, которые являются чувствительными к наличию металлического типа проводимости в материалах в отдельных слоях или отдельных областях, могут различаться при похожем характере сопротивления.

## 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенный анализ структурных, магнитных и оптических данных манганитов  $LnBaMn_2O_6$  с Ln = Pr, Nd, Sm, Nd<sub>1-x</sub>Sm<sub>x</sub> (x = 0.25, 0.5, 0.75) указывает на изменение характера проводимости в двойных манганитах при фазовых переходах со структурным/орбитальным упорядочением. Отличие температурных зависимостей пропускания манганитов PrBaMn\_2O<sub>6</sub> от зависимостей остальных рассмотренных манганитов связано с различием в порядке фазовых переходов. В случае с празеодимом  $T_s(T_{OO}) < T_N < T_C$ , а для остальных манганитов реализуется  $T_{CO2} < T_N < T_{CO1}$ . Кроме того, разные характеры зависимостей t(T) ниже температур структурного перехода и орбитального упорядоче-

ния (полупроводниковый для PrBaMn<sub>2</sub>O<sub>6</sub> и металлический для NdBaMn<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, Nd<sub>0.75</sub>Sm<sub>0.25</sub>BaMn<sub>2</sub>O<sub>6</sub> и Nd<sub>0.5</sub>Sm<sub>0.5</sub>BaMn<sub>2</sub>O<sub>6</sub>) связываются с разными типами орбитального упорядочения. Различие поведения t(T) манганитов NdBaMn<sub>2</sub>O<sub>6</sub>,  $Nd_{0.75}Sm_{0.25}BaMn_2O_6$  $Nd_{0.5}Sm_{0.5}BaMn_2O_6$ , И с одной стороны, и Nd<sub>0.25</sub>Sm<sub>0.75</sub>BaMn<sub>2</sub>O<sub>6</sub> и SmBaMn<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, с другой, связывается с различными видами основного антиферромагнитного состояния (А-типа и СЕ-типа соответственно). Отметим, что по данным работы [17] выигрыш энергии в пользу СЕ-антиферромагнитного изолирующего состояния по сравнению с металлическим А-антиферромагнитным незначителен и стабилизируется за счет ян-теллеровских искажений. Для изучения возможного металлического состояния в двойных манганитах при низких температурах необходимо детальное изучение монокристаллических образцов.

**Благодарности.** Авторы выражают благодарность С.А. Упорову (ИМЕТ УрО РАН) за выполнение магнитных измерений.

Финансирование. Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 22-22-00507).

## ЛИТЕРАТУРА

- S. V. Trukhanov, I. O. Troyanchuk, M. Hervieu et al. Phys. Rev. B 66, 184424 (2002).
- T. Nakajima, H. Kageyama, H. Yoshizawa et al., J. Phys. Soc. Japan 71, 2843 (2002).
- D. Akahoshi, M. Uchida, Y. Tomioka et al., Phys. Rev. Lett. 90, 177203 (2003).
- T. Nakajima, H. Yoshizawa, and Y. Ueda, J. Phys. Soc. Japan 73, 2283 (2004).
- D. Akahoshi, Y. Okimoto, M. Kubota et al., Phys. Rev. B 70, 064418 (2004).
- E. V. Mostovshchikova, E. V. Sterkhov, S. V. Naumov et al., J. Magn. Magn. Mater. 538, 168247 (2021).
- E. V. Sterkhov, N. M. Chtchelkatchev, E. V. Mostovshchikova et al., J. Alloys Comp. 892, 162034 (2021).
- S. G. Titova, E. V. Sterkhov, and S. A. Uporov, J. Supercond. Novel Magn. 33, 1899 (2020).
- T. Nakajima, H. Kageyama, and Y. Ueda, J. Magn. Magn. Mater. 272–276, 405 (2004).
- N. Tanikawa, H. Takada, M. Hori et al., J. Phys. Soc. Japan 88, 104706 (2019).

- S. Yamada, H. Sagayama, K. Higuchi et al., Phys. Rev. B 95, 035101 (2017).
- T. Nakajima, H. Kageyama, H. Yoshizawa et al., J. Phys. Soc. Japan 72, 3237 (2003).
- 13. T. Arima, D. Akahoshi, K. Oikawa et al., Phys. Rev. B 66, 140408(R) (2002).
- 14. H. Sagayama, S. Toyoda, K. Sugimoto et al., Phys. Rev. B 90, 241113(R) (2014).
- 15. S. Yamada, Y. Maeda, and T. Arima, J. Phys. Soc. Japan 81, 113711 (2012).
- N. N. Loshkareva, Yu. P. Sukhorukov, E. V. Mostovshchikova et al., JETP 94, 350 (2002).
- 17. S. V. Streltsov, R. E. Ryltsev, and N. M. Chtchelkatchev, J. Alloys Comp. 912, 165150 (2022).
- S. V. Trukhanov, L.S. Lobanovski, M.V. Bushinsky et al., J. Phys.: Condens. Matter 17, 6495 (2005).