

PACS: 75.40.Gb, 75.47.Lx, 75.50.Tt, 75.50.Lk

Т.Н. Тарасенко¹, А.И. Линник¹, В.И. Вальков¹, В.В. Бурховецкий¹,
З.Ф. Кравченко¹, В.И. Каменев¹, А.С. Мазур^{1,2}

МАГНИТНЫЕ НЕОДНОРОДНОСТИ В LaMnO_3 ПРИ СЛАБОМ
($\leq 10\%$) ЛЕГИРОВАНИИ ИОНАМИ Bi^{3+} : ДИАГНОСТИКА
МЕТОДОМ ИЗМЕРЕНИЙ МНИМОЙ ЧАСТИ
МАГНИТНОЙ ВОСПРИИМЧИВОСТИ

¹Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина

²Санкт-Петербургский государственный университет

Статья поступила в редакцию 20 июня 2017 года

Изучены магнитные неоднородности, возникающие в манганите лантана LaMnO_3 при слабом легировании его ионами висмута Bi^{3+} , методом измерения температурных зависимостей мнимой части динамической магнитной восприимчивости $\chi''(T)$. Нанопорошки составов $\text{Bi}_x\text{La}_{1-x}\text{MnO}_3$ ($x = 0.0, 0.025, 0.05, 0.075$ и 0.1) синтезированы золь-гель методом. Из них получены однофазные объемные образцы, имеющие структуру перовскита с ромбоэдрическими искажениями. Установлено, что значительный рост размера зерна с увеличением степени легирования является следствием объемной диффузии ионов Bi^{3+} . Из зависимостей $\chi''(T)$ следует, что при температурах выше 130 К $\text{Bi}_x\text{La}_{1-x}\text{MnO}_3$ является слабонеоднородным ферромагнетиком, содержащим несколько ферромагнитных (ФМ) фаз с температурами Кюри в интервале от 150 до 170 К. Этот температурный диапазон практически не зависит от концентрации Bi . Однако при температурах ниже 130 К наблюдается переход в состояние спинового стекла с температурой замерзания магнитных моментов ФМ-кластеров $T_f \approx 115$ К.

Ключевые слова: слабелегированный манганит лантана, ионы Bi^{3+} , нанопорошки, объемная ионная диффузия, микроструктура, магнитные неоднородности, мнимая часть динамической магнитной восприимчивости, спиновое стекло

Введение

Манганит LaMnO_3 является основой для многочисленных твердых растворов системы $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ (где А – ион щелочноземельного металла Sr^{2+} , Ca^{2+} или Ba^{2+}) [1–4]. При замещении иона La^{3+} , например, ионом Sr^{2+} возникает дырка на e_g -орбитали Mn, что приводит к переходу иона Mn из трех- в четырехвалентное состояние. Транспортные свойства и эффект колоссального магнитосопротивления в марганцевых перовскитоподобных оксидах объясняются с точки зрения двойного обменного взаимодействия Mn^{3+} – Mn^{4+} и

релаксацией ян-теллеровских искажений кристаллической структуры. Замещение ионов La^{3+} в LaMnO_3 является главным фактором, определяющим изменение электрических и магнитных свойств в $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ [5–9].

Кроме того, этим сложным перовскитам присуща тенденция к фазовой сепарации [10–17] благодаря конкуренции нескольких существующих в них взаимодействий, таких как антиферромагнитный (АФМ) и ферромагнитные сверхобмен и двойной обмен, зарядовое и орбитальное упорядочения и ян-теллеровская природа иона Mn^{3+} .

В настоящее время повышенный интерес привлекают твердые растворы на основе мультиферроика BiMnO_3 и манганита лантана LaMnO_3 , поскольку они являются примером систем с сильной взаимосвязью магнитных и электрических свойств [18–21].

BiMnO_3 – мультиферроик с температурами ФМ-упорядочения $T_C = 100$ К и ферроэлектрического упорядочения 750–780 К [22–24]. Искажения перовскитной структуры BiMnO_3 вызваны сильной поляризацией ионов висмута и ян-теллеровской природой активных ионов марганца.

LaMnO_3 является диэлектриком и слоистым антиферромагнетиком с температурой Нееля $T_N = 140$ К, в котором соседние ФМ-слои ионов Mn^{3+} упорядочены антиферромагнитно (структура А-типа). Вследствие нестехиометрии по кислороду часть ионов Mn^{3+} в $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ конвертируется в Mn^{4+} , а электронный двойной обмен $\text{Mn}^{4+} \leftrightarrow \text{Mn}^{3+}$ при определенных соотношениях концентраций трех- и четырехвалентных ионов марганца делает энергетически выгодным формирование ФМ-фазы [25–27].

Локализованные магнитные ионы марганца в структуре перовскита связаны посредством ионов кислорода. В системе связей Mn-O-Mn существуют два типа обменных взаимодействий: двойной обмен и сверхобмен. В кинетическом двойном обмене [26], обусловленном делокализацией электрона (дырки), участвуют разновалентные ионы марганца $\text{Mn}^{4+}-\text{O}-\text{Mn}^{3+}$, при этом двойной обмен бывает только ферромагнитным. В сверхобменных взаимодействиях, согласно правилам Гуденафа–Канамори [28], задействованы одинаковые ионы марганца $\text{Mn}^{3+}-\text{O}-\text{Mn}^{3+}$, причем из трех возможных вариантов суперобмена один является ферромагнитным, а два – антиферромагнитными. За формирование антиферромагнетизма А-типа в LaMnO_3 ответственны статические ян-теллеровские искажения, приводящие к упорядоченному расположению d_{z^2} -орбиталей ионов Mn^{3+} и, как следствие, – к двумерному характеру ФМ-обменных взаимодействий. В рамках модели сверхобменных взаимодействий АФМ–ФМ-переход в манганитах, наблюдающийся в LaMnO_3 , связывается с разрушением статического упорядочения d_{z^2} -орбиталей ионов Mn^{3+} [28]. Это может происходить при внесении дефектов в структуру LaMnO_3 [29], а также вследствие нестехиометрии по кислороду, причем часть ионов Mn^{3+} в $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ конвертируется в Mn^{4+} . При

определенных соотношениях концентраций трех- и четырехвалентных ионов марганца электронный двойной обмен $Mn^{4+} \leftrightarrow Mn^{3+}$ делает энергетически выгодным формирование ФМ-фазы [26].

Сложное орбитальное упорядочение, обнаруженное в $BiMnO_3$, вызвано искажениями, обусловленными наличием изолированных пар ионов висмута [22]. Существуют три неэквивалентные позиции Mn^{3+} и шесть возможных сверхобменных $Mn-O-Mn$ -связей, четыре из них являются ферромагнитными и две – антиферромагнитными. Преобладанием числа ФМ-связей объясняется наличие ФМ-упорядочения в $BiMnO_3$.

Таким образом, с точки зрения пространственной ориентации d_{z^2} -орбиталей ионов Mn^{3+} как $BiMnO_3$, так и $LaMnO_3$ являются упорядоченными соединениями, однако характер этого упорядочения принципиально различен. На рис. 1 показаны орбитально упорядоченные структуры $LaMnO_3$ (а) и $BiMnO_3$ (б) [22]. Манганит $LaMnO_3$ характеризуется орбитальным упорядочением $2d$ -типа, в то время как $BiMnO_3$ – $3d$ -типом упорядочения [22]. Ориентация d_{z^2} -орбиталей ионов Mn^{3+} , показанная на рисунке черными отрезками, совпадает с направлением удлинения октаэдров MnO_6 , что типично для ян-теллеровски искаженных d^4 -катионов в перовскитных системах.

Как показали исследования, проведенные в последние годы, большое значение в формировании свойств манганитов имеют неоднородности, проявляющиеся в наличии магнитных поляронов, ФМ-капель в АФМ-матрице при слабом легировании и т.д. [7,8,10,12,16,29,30]. Сосуществование ФМ- и АФМ-фаз характерно для редкоземельных манганитов. Согласно модели Нагаева [12] фазовое расслоение обусловлено тем, что для свободных носителей заряда ФМ-упорядочение магнитных моментов более предпочтительно по сравнению с АФМ-упорядочением. Причиной формирования кластеров является образование пар ионов Mn^{4+} и Mn^{3+} , взаимодействующих посредством ФМ двойного обмена. Пока концентрация кластеров невелика, они не взаимодействуют между собой. Поэтому обменные магнитные взаимодействия возможны только внутри кластеров. АФМ-упорядочение в матрице формируется благодаря обмену $Mn^{3+}-Mn^{3+}$, более слабому по сравнению с ФМ-обменом $Mn^{4+}-Mn^{3+}$ в кластерах.

При примесном (химическом) разделении фаз вследствие неоднородного распределения примеси по кристаллу примесные атомы взаимодействуют между собой, и в то же время они имеют тенденцию к тому, чтобы собираться в областях с измененным магнитным упорядочением [14]. Кулоновские силы при этом не возникают, однако и в таком случае энергетически более выгодно перемешивание фаз, но только с образованием гораздо более крупных их областей, чем при электронном разделении фаз: перемешивание понижает упругую энергию системы. В магнитных кристаллах неоднородность в распределении примеси должна приводить к неоднородности магнитных свойств [14].

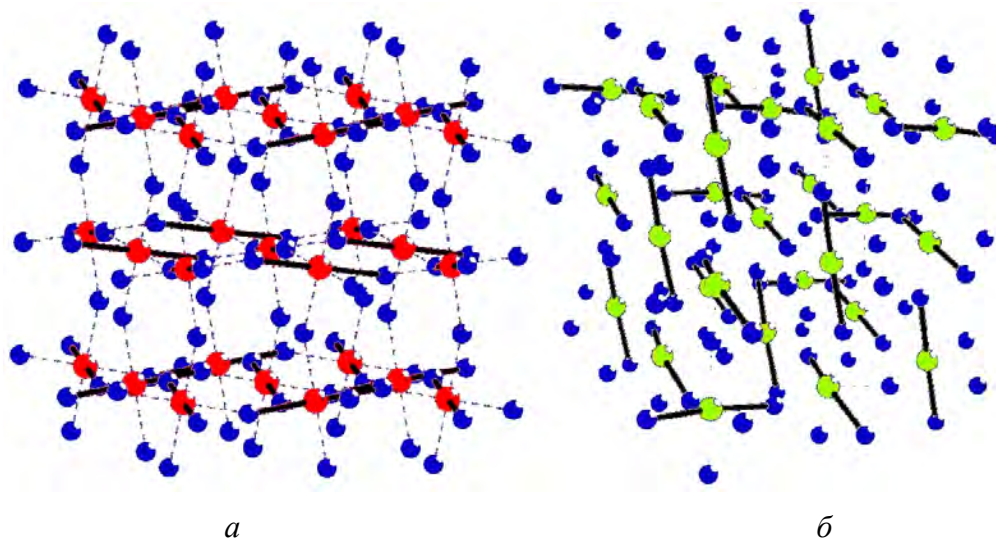


Рис. 1. Пространственная ориентация d_{2^2} -орбиталей ионов Mn^{3+} (показаны сплошными черными отрезками) [22]: *a* – $2d$ -орбитальное упорядочение $LaMnO_3$; *б* – $3d$ -орбитальное упорядочение $BiMnO_3$

В изучении магнитных свойств манганитов особое место занимает метод измерения мнимой части динамической магнитной восприимчивости как способ диагностики отклика спиновой подсистемы на внешние воздействия при разных частотах приложенного внешнего магнитного поля [31,32].

Несмотря на большой интерес к твердым растворам на основе мультиферроика $BiMnO_3$ и антиферромагнетика $LaMnO_3$, очень мало работ, посвященных слаболегированным соединениям. Особенно это касается изучения влияния легирования манганита лантана легкоплавкой добавкой Bi_2O_3 .

Целью работы является установление закономерностей трансформации магнитного состояния $LaMnO_3$ при его слабом легировании ионами Bi^{3+} , изучение возникающих при этом магнитных неоднородностей методом измерения температурных зависимостей мнимой части динамической магнитной восприимчивости.

1. Синтез образцов

Размер частиц, их морфология, чистота исходных материалов и химический состав сильно влияют на свойства поликристаллических манганитов. Кроме того, при слабом легировании требуется достижение достаточной однородности распределения легирующей добавки по объему образца. Зольгель методом можно получать материалы в виде наноразмерных порошков. Исходными веществами для изготовления серии составов $Bi_xLa_{1-x}MnO_3$ ($x = 0.0, 0.025, 0.05, 0.075$ и 0.1) служили окислы металлов La_2O_3 , Bi_2O_3 и Mn_3O_4 марки «ОСЧ», взятые в стехиометрическом соотношении. С использованием смеси уксусной кислоты и перекиси водорода для растворения La_2O_3 и Mn_3O_4 , азотной кислоты – для Bi_2O_3 получали коллоидный раствор

(золь). В качестве гелеобразующего агента использовали раствор мочевины. При дальнейшем нагревании происходили полимеризация и образование геля, что обеспечивало высокую гомогенность исходных компонентов [33].

В результате были изготовлены наноразмерные порошки $\text{Bi}_x\text{La}_{1-x}\text{MnO}_3$ (≤ 40 nm), которые согласно рентгеноструктурным исследованиям являлись однофазными и имели псевдокубическую структуру.

Полученные порошки спрессовывали в брусочки размером $5 \times 5 \times 15$ mm (при давлении в пресс-форме $P = 0.2$ GPa) и спекали при температуре 1100°C в течение 30 h. После такой обработки кристаллическая структура поликристаллических образцов всех составов была идентифицирована как структура перовскита, имеющая ромбоэдрический тип искажения кристаллической решетки (пространственная группа $R\bar{3}c$ [33]).

2. Методики эксперимента

Микроструктурные исследования были проведены с использованием сканирующего электронного микроскопа JSM-6490LV (JEOL, Япония). На рис. 2 представлены результаты изучения морфологии поверхности излома образцов $\text{Bi}_x\text{La}_{1-x}\text{MnO}_3$ ($0.0 \leq x \leq 0.1$), синтезированных золь-гель методом [33]. Зависимость среднего размера зерна d_{av} от содержания висмута слаболегированных образцов $\text{Bi}_x\text{La}_{1-x}\text{MnO}_3$ ($0.0 \leq x \leq 0.1$) приведена на рис. 3. Микроструктурные исследования выявили значительный (более чем в 20 раз) рост размера зерна с увеличением степени легирования висмутом.

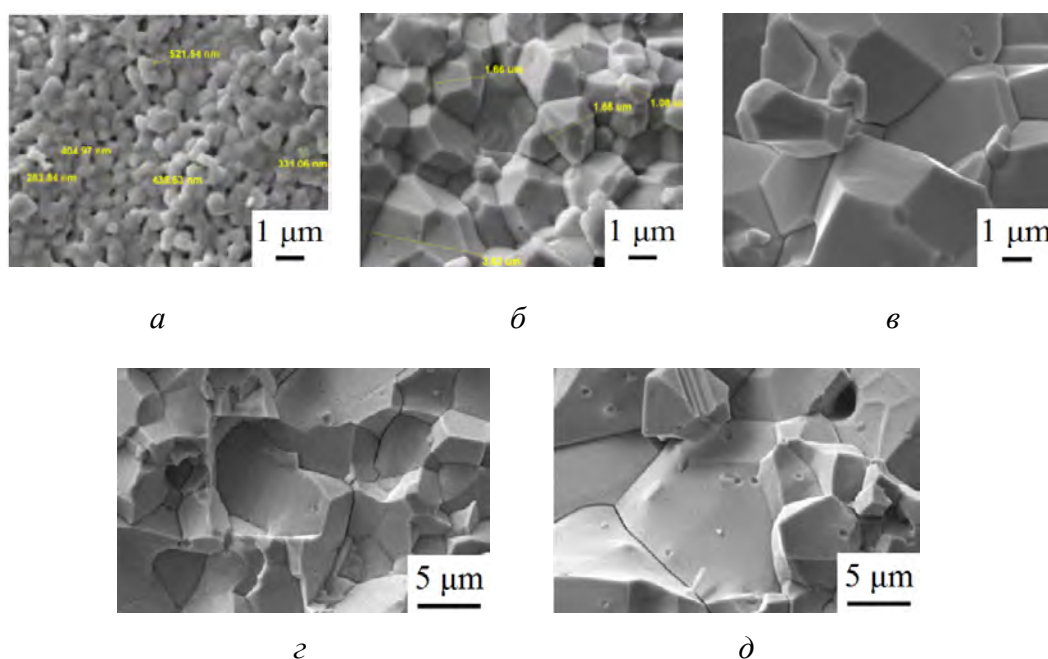


Рис. 2. Морфология поверхности излома образцов системы $\text{Bi}_x\text{La}_{1-x}\text{MnO}_3$, синтезированных золь-гель методом: *a* – $x = 0.0$, $d_{\text{av}} = 0.5$ μm ; *б* – $x = 0.025$, $d_{\text{av}} = 1.5$ μm ; *в* – $x = 0.05$, $d_{\text{av}} = 5$ μm ; *г* – $x = 0.075$, $d_{\text{av}} = 10$ μm ; *д* – $x = 0.1$, $d_{\text{av}} = 12$ μm

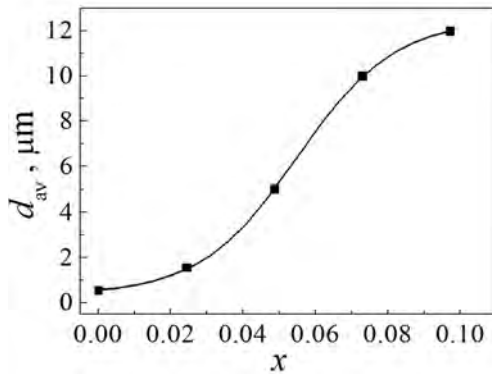


Рис. 3. Зависимость среднего размера зерна d_{av} слаболегированных висмутом составов $\text{Bi}_x\text{La}_{1-x}\text{MnO}_3$ ($0.0 \leq x \leq 0.1$), синтезированных золь-гель методом, от содержания висмута x

Для таких магнитно-неоднородных систем прямой метод измерения магнитной восприимчивости недостаточно чувствителен для выявления всех возможных ФМ-фаз. Гораздо более информативным является метод измерения температурных зависимостей мнимой части магнитной восприимчивости $\chi''(T)$ [31]. Микроскопическая модель для комплексной магнитной восприимчивости учитывает время релаксации τ , которое показывает, как быстро система приближается к равновесию после возмущения. Результирующее выражение для комплексной магнитной восприимчивости имеет вид

$$\chi = \frac{\chi_0}{(1 + i\omega\tau)} = \chi' - i\chi'' \quad (1)$$

где χ_0 – статическая магнитная восприимчивость, ω – частота возмущающего поля.

Из (1) следует

$$\frac{\chi'}{\chi_0} = \frac{1}{1 + (\omega\tau)^2}, \quad \frac{\chi''}{\chi_0} = \frac{\omega\tau}{1 + (\omega\tau)^2} \quad (2)$$

Мнимая часть магнитной восприимчивости $\chi''(T)$ имеет максимум в области температур, при которых время релаксации τ достигает значения $1/\omega$.

Для выявления всех возможных магнитных фаз неоднородного состояния манганитов использовали метод измерения мнимой части магнитной восприимчивости [31,33]. Измерения $\chi''(T)$ проводили модуляционным методом в температурном интервале $77 \leq T \leq 300$ К на индуктивно-частотной установке (рабочая частота ~ 5 МГц) в диапазоне частот модуляции 133–1273 Гц. Амплитуда модулирующего поля $H_{mod} = 10$ Ое.

Образцы помещали в выносную катушку индуктивности, которая фиксировалась в температурной ячейке. Воздействие внешнего переменного магнитного поля приводит к изменению магнитного состояния образца. Это служит модулирующим сигналом для измерительного устройства. Амплитуда модуляции пропорциональна мнимой части магнитной восприимчивости исследуемого вещества ($A \sim \chi''$), поэтому ход зависимости $A = f(T)$ эквивалентен ходу температурной зависимости восприимчивости $\chi''(T)$.

На рис. 4 приведены температурные зависимости мнимой части магнитной восприимчивости $\chi''(T)$ образцов системы $\text{Bi}_x\text{La}_{1-x}\text{MnO}_3$ ($x = 0.025, 0.05, 0.075, 0.1$), синтезированных золь-гель методом, при трех частотах модуляции, Hz: *a* – 192, *б* – 333, *в* – 970. На вставках к рис. 4 показаны температурные зависимости $\chi''(T)$ «чистого» LaMnO_3 для соответствующих частот. Как следует из рисунков, LaMnO_3 имеет два узких максимума, соответствующих двум четко выделенным ФМ-фазам с температурами Кюри $T_C \sim 113$ и ~ 127 К [33]. Зависимости $\chi''(T)$ для разных частот модулирующего магнитного поля свидетельствуют об отсутствии признаков спинового стекла в LaMnO_3 , как и в работе [31].

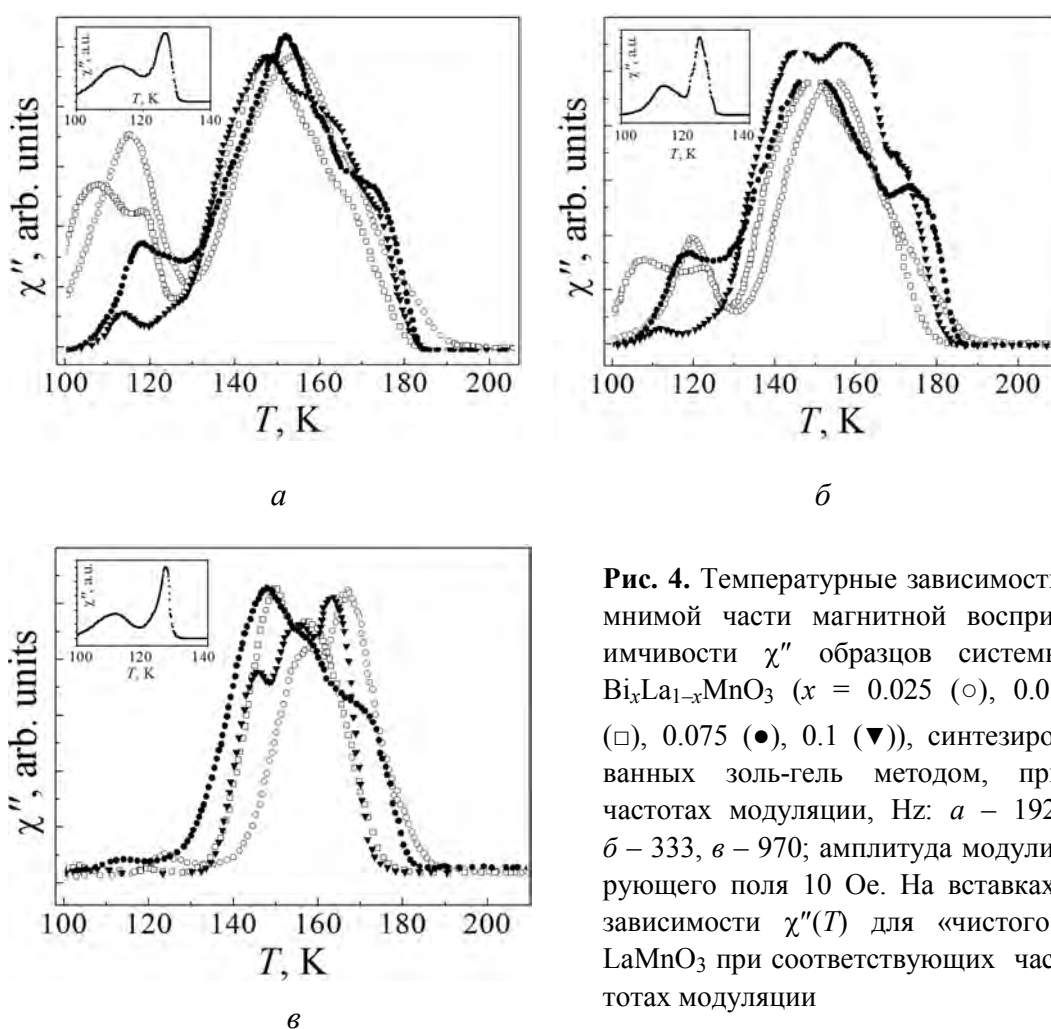


Рис. 4. Температурные зависимости мнимой части магнитной восприимчивости χ'' образцов системы $\text{Bi}_x\text{La}_{1-x}\text{MnO}_3$ ($x = 0.025$ (○), 0.05 (□), 0.075 (●), 0.1 (▼)), синтезированных золь-гель методом, при частотах модуляции, Hz: *a* – 192, *б* – 333, *в* – 970; амплитуда модулирующего поля 10 Oe. На вставках: зависимости $\chi''(T)$ для «чистого» LaMnO_3 при соответствующих частотах модуляции

Для образцов, содержащих добавки Bi^{3+} , вид зависимостей $\chi''(T)$ кардинально меняется. При температурах ниже 130 К наблюдаются максимумы $\chi''(T)$, положение которых совпадает с теми, которые имели место в «чистом» LaMnO_3 . Амплитуда максимумов при $T < 130$ К уменьшается с увеличением содержания Bi в составе манганита. Дополнительные исследования

восприимчивости на разных частотах модулирующего поля (рис. 4) показали, что с увеличением его частоты от 192 до 970 Hz амплитуда указанных максимумов резко уменьшается. Это явление наблюдается для всех содержащих висмут составов $\text{Bi}_x\text{La}_{1-x}\text{MnO}_3$ ($x = 0.025, 0.05, 0.075$ и 0.1) и обычно характерно для состояния спинового стекла [36].

Ферромагнитное упорядочение образцов всех висмутсодержащих составов происходит при более высоких температурах, чем у LaMnO_3 . Кроме максимумов при $T < 130$ К, на зависимостях $\chi''(T)$ $\text{Bi}_x\text{La}_{1-x}\text{MnO}_3$ имеются высокотемпературные максимумы, расположенные в диапазоне температур $150 < T < 170$ К. При этом температурный диапазон данных максимумов практически не зависит от концентрации Bi.

3. Результаты эксперимента и обсуждение

3.1. Зависимость размера зерна от содержания висмута в слаболегированных манганитах лантана, синтезированных золь-гель методом

В [34,35] показано, что получение поликристаллического мультиферроика BiFeO_3 высокой фазовой чистоты связано с использованием исходных веществ в виде нанодисперсных порошков с узким распределением по размеру зерен. При взаимодействии Bi_2O_3 и Fe_2O_3 происходит преимущественная диффузия висмута в частицу Fe_2O_3 [34]. Ксерогель представляет собой однородную смесь наночастиц [35], в которой диффузионный путь существенно сокращен.

В нашем же случае, по-видимому, происходит преимущественная диффузия висмута в наночастицу Mn_2O_3 . С одной стороны, спекание в одинаковых условиях приводит к тому, что составы с большим содержанием висмута имеют более низкую температуру рекристаллизации.

С другой стороны, составы с большей концентрацией висмута, вероятно, имеют более низкую температуру плавления (сам оксид висмута плавится при температуре немного выше 800°C), и, следовательно, процесс спекания может проходить с участием жидкой фазы. На рис. 2 для состава с $x = 0.1$ видны следы присутствия жидкой фазы: большие частицы являются несколько оплавленными, без четкой огранки, в то же время частицы составов с $x = 0.05$ и 0.075 имеют вид многогранников. Присутствие жидкой фазы способствует переносу вещества между зернами и тем самым обеспечивает более полное прохождение реакции [34]. При столь малых замещениях частички нанопорошков, содержащие больше ионов висмута, могут иметь больший размер. Именно они могут служить центрами рекристаллизации при спекании наноразмерных порошков $\text{Bi}_x\text{La}_{1-x}\text{MnO}_3$, синтезированных золь-гель методом.

Такое поведение микроструктуры образцов, синтезированных при одинаковой температуре, можно объяснить следующим образом. Рост гранул при

спекании нанопорошков обусловлен главным образом объемной ионной диффузией ионов Bi^{3+} . Спекание в одинаковых условиях приводит к тому, что составы с большим содержанием висмута имеют более низкую температуру рекристаллизации (в том числе и благодаря более низкой температуре плавления), а процессы диффузии и укрупнения гранул в них являются термически активированными.

При одинаковой валентности висмута и лантана (+3) и близости величин их ионных радиусов ($r(\text{Bi}^{3+}) = 1.24 \text{ \AA}$ и $r(\text{La}^{3+}) = 1.22 \text{ \AA}$) строение их внешних электронных оболочек существенно различается. В отличие от иона La^{3+} ион Bi^{3+} имеет на внешней электронной оболочке стереохимически активную изолированную пару $6s^2$ -электронов, вследствие чего при замещении лантана висмутом может происходить смещение А-катионов вдоль направления $\langle 111 \rangle$ кубической ячейки [22]. Эти смещения приводят к дополнительным искажениям кристаллической решетки LaMnO_3 , характерным для BiMnO_3 , а величина коэффициента диффузии, как показано в [37], для тел с искаженной кристаллической решеткой в 10^2 – 10^3 раз больше величины этого коэффициента для тел с идеальной кристаллической решеткой.

Столь малые добавки еще не приводят к изменениям кристаллической структуры (BiMnO_3 имеет моноклинную структуру $C2$ в отличие от LaMnO_3 со структурой $R\bar{3}c$), поскольку ионные радиусы La^{3+} и Bi^{3+} близки по размеру и при замещении лантана висмутом значительные искажения кристаллической решетки не должны возникать. Составы $\text{Bi}_x\text{La}_{1-x}\text{MnO}_3$, так же как и «чистый» LaMnO_3 , характеризуются ромбоэдрическим типом искажений кристаллической решетки, что соответствует результатам работ [20,38,39]. Установлено [39,40], что при больших замещениях лантана висмутом ($x \leq 6$) в системе $\text{La}_{1-x}\text{Bi}_x\text{MnO}_{3+\delta}$ происходит увеличение размеров элементарной кристаллической ячейки, что сопровождается усилением локальных искажений кристаллической решетки с ростом содержания висмута, вызванных, в частности, эффектом Яна–Теллера [40].

Для объяснения факта значительного увеличения размера зерна с ростом содержания легирующей добавки можно предположить, что в данном случае реализуется следующая ситуация. Внедрение ионов Bi^{3+} в А-узлы LaMnO_3 подобно внесению дефектов в его структуру [29]. При образовании твердых растворов $\text{Bi}_x\text{La}_{1-x}\text{MnO}_3$ на внешней электронной оболочке внедренного иона Bi^{3+} , в отличие от иона La^{3+} , остается изолированная пара $6s^2$ -электронов. Поскольку внедренные ионы висмута имеют тенденцию к гибридизации своих $6s^2$ -орбиталей с $2p^6$ -орбиталями ионов кислорода, смещение ионов Bi^{3+} вдоль диагонали $\langle 111 \rangle$ кубической перовскитной ячейки [22] неизбежно должно приводить к смещениям ближайших анионов – ионов кислорода. Возникающие при этом напряжения компенсируются волной последующих смещений ионов, захватывающей несколько координационных сфер.

3.2. Влияние слабого легирования висмутом на магнитное состояние системы $\text{Bi}_x\text{La}_{1-x}\text{MnO}_3$

Даже при наименьшем допировании (2.5% Bi^{3+}) наблюдаются новые высокотемпературные ФМ-фазы, отсутствующие в LaMnO_3 . Возникновение статических смещений, захватывающих несколько координационных сфер и носящих статистический характер, неизбежно должно приводить к разрушению кооперативного ян-теллеровского упорядочения исходных структурных искажений в LaMnO_3 [29]. Таким образом, замещение лантана висмутом приводит к стабилизации локальных структурных искажений с другим орбитальным упорядочением d_{z^2} -орбиталей ионов Mn^{3+} , характерным для BiMnO_3 [22]. Ответственными за такое ключевое различие могут быть следующие факторы [22]: 1) более ковалентные связи $\text{Bi}-\text{O}$ по сравнению с $\text{La}-\text{O}$ могут влиять на взаимодействия $\text{Mn}-\text{O}-\text{Mn}$; 2) изолированные пары $6s^2$ -электронов на внешней электронной оболочке ионов Bi^{3+} приводят к смещению А-катионов вдоль направлений $\langle 111 \rangle$ перовскитной кубической ячейки, что несовместимо с двумерным орбитальным упорядочением, характерным для LaMnO_3 . И, как следствие, двумерный характер обменных ФМ-взаимодействий сменяется трехмерным.

Таким образом, легирование ионами Bi^{3+} необходимо рассматривать как введение дополнительных дефектов в структуру LaMnO_3 . Подобная картина наблюдалась в [29] при введении в структуру стехиометрического LaMnO_3 антиузельных дефектов, созданных путем облучения быстрыми нейтронами. При этом не изменялось валентное состояние марганца лантана и отсутствовала нестехиометрия по кислороду, что обычно приводит к возникновению ФМ двойного обмена между разновалентными ионами марганца $\text{Mn}^{3+} \leftrightarrow \text{Mn}^{4+}$. В этом случае происходило разрушение кооперативного ян-теллеровского взаимодействия, которое обычно приводит к взаимному АФМ-расположению ФМ-плоскостей ионов Mn^{3+} . Как следствие такого разрушения возникает межплоскостное обменное ФМ-взаимодействие $\text{Mn}-\text{O}-\text{Mn}$ с углом связи, близким к 90° , конкурирующее с внутривидовым сверхобменом. Утверждение авторов [21] о том, что локальные искажения октаэдров, связанные с тенденцией к гибридизации орбиталей изолированной пары $6s^2$ -электронов иона висмута с $2p^6$ -орбиталями ионов кислорода, способствуют созданию фрустрированных связей, обуславливающих возникновение спин-стеклового состояния, верно только отчасти.

При $T < 130$ К в слабелегированных составах $\text{Bi}_x\text{La}_{1-x}\text{MnO}_3$ действительно наблюдается состояние спинового стекла, но в то же время существуют, по меньшей мере, три высокотемпературные ФМ-фазы. Наблюдаемые максимумы на зависимостях $\chi''(T)$ при $150 < T < 170$ К свидетельствуют о возможной связи этого факта с тем, что в структуре BiMnO_3 существуют три неэквивалентные позиции ионов марганца и шесть возможных сверхобменных $\text{Mn}-\text{O}-\text{Mn}$ -связей, четыре из которых являются ферромагнитными.

Внедренные ионы висмута имеют тенденцию к гибридизации своих $6s^2$ -орбиталей с $2p^6$ -орбиталями ионов кислорода [21,22]. Смещение иона Bi^{3+} приводит к изменению расстояний между ионом висмута и ионами кислорода. При этом возникают другие локальные искажения кислородных октаэдров, характерные для BiMnO_3 , изменяются не только расстояния Mn-O , но и углы связи Mn-O-Mn .

При температурах ниже 130 К слаболегированный висмутом манганит лантана переходит в состояние спинового стекла с температурой замерзания магнитных моментов ФМ-кластеров $T_f \approx 115$ К (температура соответствующих максимумов χ''). Этот вывод следует как из общих представлений о спиновом стекле, так и из многих экспериментальных работ, где было показано, что с понижением температуры переход в спиновое стекло возможен не только из парамагнитного, но и из магнитоупорядоченных ФМ- или АФМ-состояний [36]. Полагая, что максимумы $\chi''(T)$, соответствующие температуре замерзания спинового стекла T_f , определяются магнитным моментом ФМ-кластеров, можно предположить, что снижение амплитуды пиков χ'' в диапазоне температур ниже 130 К (см. рис. 4) обусловлено уменьшением магнитного момента с увеличением x в $\text{Bi}_x\text{La}_{1-x}\text{MnO}_3$.

На основании исследований электронного спинового резонанса [39,41] в широком интервале температур (110–370 К) как для керамических образцов [39], так и для образца $\text{Bi}_{0.075}\text{La}_{0.925}\text{MnO}_3$ из данной серии, изготовленного золь-гель методом [41], сделан вывод о сосуществовании при низких температурах парамагнитной и ФМ-фаз, что говорит о возможности реализации состояния спинового стекла. Возможность существования нескольких ФМ-фаз в дефектном La_xMnO_3 показана в [31] методом ЯМР Mn^{55} . С увеличением степени дефектности (изменение x от 1.0 до 0.815) образцы становятся более магнитно-упорядоченными. При этом ФМ-состояние системы постепенно изменяется от смешанного, в котором сосуществуют изолирующая (основная) и металлическая ФМ-фазы (для $x = 0.97$ и 1.0), до чисто металлического ФМ-состояния (для $x = 0.815$ и 0.90). Методом ЯМР Mn^{55} [31] показано, что как металлическая, так и изолирующая ФМ-фазы неоднородны, и каждая из них состоит из двух фаз с разной динамикой ядерных спинов и разными температурами Кюри.

Представленные результаты позволяют сделать вывод о том, что наличие Bi в составе LaMnO_3 приводит к изменению магнитного состояния манганита лантана [33]. При температурах выше 130 К висмутсодержащий манганит лантана является слабонеоднородным ферромагнетиком, содержащим несколько ФМ-фаз с температурами Кюри в интервале от 150 до 170 К (температура соответствующих максимумов χ''), а ниже 130 К магнитное состояние $\text{Bi}_x\text{La}_{1-x}\text{MnO}_3$ ($x = 0.025, 0.05, 0.075$ и 0.1) характеризуется как спиновое стекло с температурой замерзания магнитных моментов ФМ-кластеров $T_f \approx 115$ К.

Заключение

Для диагностики магнитных неоднородностей в слабелегированном висмуте манганите лантана применен метод воздействия внешним переменным магнитным полем на его спиновую подсистему – метод измерений мнимой части динамической магнитной восприимчивости $\chi''(T)$ при разных частотах модулирующего поля.

Серия образцов $\text{Bi}_x\text{La}_{1-x}\text{MnO}_3$ ($x = 0.0, 0.025, 0.05, 0.075$ и 0.1) синтезирована золь-гель методом, полученные нанопорошки спрессованы и спечены при 1000°C (30 h). Образцы были однофазными и имели структуру перовскита с ромбоэдрическими искажениями.

Значительный рост размера зерна с увеличением степени легирования висмутом в образцах, синтезированных золь-гель методом, является следствием объемной диффузии ионов Bi^{3+} .

Поскольку внедренные ионы висмута имеют тенденцию к гибридизации своих $6s^2$ -орбиталей с $2p^6$ -орбиталями ионов кислорода, смещение иона Bi^{3+} вдоль диагонали $\langle 111 \rangle$ кубической перовскитной ячейки приводит к смещениям ближайших анионов – ионов кислорода. При этом возникают локальные искажения кислородных октаэдров, характерные для BiMnO_3 , изменяются не только расстояния Mn–O, но и углы связи Mn–O–Mn. Это неизбежно должно приводить к разрушению кооперативного ян-теллеровского упорядочения исходных структурных искажений в LaMnO_3 . И, как следствие, двумерный характер обменных ФМ-взаимодействий ($2d$ -орбитальное упорядочение LaMnO_3) сменяется трехмерным ($3d$ -орбитальное упорядочение BiMnO_3) в ФМ-кластерах.

Температурные зависимости $\chi''(T)$ «чистого» LaMnO_3 имеют два узких максимума, соответствующих двум четко выделенным ФМ-фазам с температурами Кюри $T_C \sim 113$ и ~ 127 К. Зависимости $\chi''(T)$ для разных частот модулирующего магнитного поля свидетельствуют об отсутствии признаков спинового стекла в LaMnO_3 .

Для образцов, содержащих добавки Bi^{3+} , вид зависимостей кардинально изменяется. При температурах ниже 130 К наблюдаются максимумы $\chi''(T)$, положение которых совпадает с теми, которые наблюдались в «чистом» LaMnO_3 . Амплитуда этих максимумов уменьшается не только с увеличением содержания Bi в составе манганита, но и с ростом частоты модулирующего поля. Это явление наблюдается для всех составов $\text{Bi}_x\text{La}_{1-x}\text{MnO}_3$ ($x = 0.025, 0.05, 0.075$ и 0.1) и обычно характерно для состояния спинового стекла. Наличие нескольких максимумов на зависимостях $\chi''(T)$ при $150 < T < 170$ К, вероятнее всего, связано с тем, что в структуре BiMnO_3 имеются три неэквивалентные позиции ионов марганца и шесть возможных сверхобменных Mn–O–Mn-связей, четыре из которых являются ферромагнитными [22]. Поэтому в образцах возникают ФМ-кластеры с разными T_C и разными направлениями магнитных моментов ($3d$ -орбитальное упорядочение BiMnO_3).

Таким образом, исследование зависимости $\chi''(T)$ показало, что при температуре выше 130 К висмутсодержащий манганит лантана $\text{Bi}_x\text{La}_{1-x}\text{MnO}_3$ ($0.025 \leq x \leq 0.1$) является слабонеоднородным ферромагнетиком, содержащим несколько ФМ-фаз с температурами Кюри в интервале от 150 до 170 К. Однако при температурах ниже 130 К наблюдается переход в состояние спинового стекла с температурой замерзания магнитных моментов ФМ-кластеров $T_f \approx 115$ К.

1. *J.M.D. Coey, M. Viret, S. von Molnar*, Adv. Phys. **48**, 167 (1999).
2. *В.Е. Найш*, ФММ **92**, № 5, 16 (2001).
3. *В.С. Гавико, А.В. Королев, В.Е. Архипов, Н.Г. Бебенин, Я.М. Муковский*, ФТТ **47**, 1255 (2005).
4. *J. Blasco, J. Garcia, G. Subias, V.C. Sanchez*, Phys. Rev. **B70**, 094426 (2004).
5. *A. Urushibara, Y. Moritomo, T. Arima, A. Asamitsu, G. Kido, Y. Tokura*, Phys. Rev. **B51**, 14103 (1995).
6. *P. Schiffer, A.P. Ramirez, W. Bao, S. W. Cheong*, Phys. Rev. Lett. **75**, 3336 (1995).
7. *Л.П. Горьков*, УФН **168**, 665 (1998).
8. *С.М. Дунаевский*, ФТТ **46**, 193 (2004).
9. *S. Jin, T.H. Tiefel, M. McCormack, R.A. Fastnacht, R. Ramesh, L.H. Chen*, Science **264**, 413 (1994).
10. *E. Dagotto, T. Hotta, A. Moreo*, Phys. Rep. **344**, 1 (2001).
11. *E.L. Nagaev*, Phys. Rep. **346**, 387 (2001).
12. *Э.Л. Нагаев*, УФН **166**, 833 (1996).
13. *М.М. Савоста, В.Д. Дорошев, В.И. Каменев, В.А. Бородин, Т.Н. Тарасенко, А.С. Мазур, М. Маришко*, ЖЭТФ **124**, 633 (2003).
14. *Э.Л. Нагаев*, УФН **165**, 529 (1995).
15. *К.И. Кугель, Д.И. Хомский*, УФН **136**, 621 (1982).
16. *Ю. Каган, К.И. Кугель*, УФН **171**, 578 (2001).
17. *N.G. Bebenin*, JMMM **324**, 3593 (2012).
18. *T. Kimura, S. Kawamoto, I. Yamada, M. Azuma, M. Takano, Y. Tokura*, Phys. Rev. **B67**, 180401 (2003).
19. *T. Ogawa, H. Shindo, H. Takeuchi, Y. Koizumi*, Jpn. J. Appl. Phys. **45**, 8666 (2006).
20. *I.O. Troyanchuk, O.S. Mantyskaja, H. Szymczak, M.Yu. Shvedun*, Fiz. Nizk. Temp. **28**, 790 (2002) [Low Temp. Phys. **28**, 569 (2002)].
21. *В.А. Хомченко, И.О. Троянчук, О.С. Мантыцкая, М. Товар, Г. Шимчак*, ЖЭТФ **130**, 64 (2006).
22. *A. Moreira dos Santos, A.K. Cheetham, T. Atou, Y. Syono, Y. Yamaguchi, K. Ohoyama, H. Chiba, C.N.R. Rao*, Phys. Rev. **B66**, 064425 (2002).
23. *T. Atou, H. Chiba, K. Ohoyama, Y. Yamaguchi, Y. Syono*, J. Solid State Chem. **145**, 639 (1999).
24. *A. Moreira dos Santos, S. Parashar, A.R. Raju, Y.S. Zhao, A.K. Cheetham, C.N.R. Rao*, Solid State Commun. **122**, 49 (2002).
25. *J.A.M. Van Roosmalen, E.H.P. Cordfunke, R.B. Helmholtz, H.W. Zandbergen*, J. Solid State Chem. **110**, 100 (1994).
26. *J.A.M. Van Roosmalen, E.H.P. Cordfunke*, J. Solid State Chem. **110**, 109 (1994).
27. *J. Töpfer, J.B. Goodenough*, J. Solid State Chem. **130**, 117 (1997).

28. Д. Гуденаф, Магнетизм и химическая связь, Металлургия, Москва (1968).
29. Ю.Г. Чукалкин, А.Е. Теплых, ФТТ **48**, 2183 (2006).
30. Ю.А. Изюмов, Ю.Н. Скрябин, УФН **171**, 121 (2001).
31. Т.Н. Тарасенко, А.С. Мазур, А.И. Линник, В.Т. Довгий, Г.И. Маковецкий, К.И. Янушкевич, ФТТ **53**, 899 (2011).
32. L. Ghivelder, I. Abrego Castillo, M.A. Gusmão, J.A. Alonso, L.F. Cohen, Phys. Rev. **B60**, 12184 (1999).
33. Т.Н. Тарасенко, З.Ф. Кравченко, В.В. Бурховецкий, А.С. Мазур, В.И. Каменев, А.И. Линник, Изв. РАН. Сер. физ. **81**, 344 (2017).
34. А.В. Егорышева, В.Д. Володин, О.Г. Эллерт, Н.Н. Ефимов, В.М. Скориков, А.Е. Баранчиков, В.М. Новоторцев, Неорганические материалы **49**, 308 (2013).
35. А.В. Егорышева, Т.Б. Кувшинова, В.Д. Володин, О.Г. Эллерт, Н.Н. Ефимов, В.М. Скориков, А.Е. Баранчиков, В.М. Новоторцев, Неорганические материалы **49**, 316 (2013).
36. И.Я. Коренблит, Е.Ф. Шендер, УФН **157**, 267 (1989).
37. Л.И. Рабкин, С.А. Соскин, Б.Ш. Эпштейн, Ферриты. Строение, свойства, технология производства, Энергия, Ленинград (1968).
38. J.A.M. van Roosmalen, P. van Vlaanderen, E.H.P. Cordfunke, W.L. Ijdo, D.J.W. Ijdo, J. Solid State Chem. **114**, 516 (1995).
39. А.И. Товстолыткин, А.Н. Погорелый, Д.И. Подъяловский, Т.И. Полек, Т.Н. Тарасенко, В.И. Каменев, О.Ф. Демиденко, Г.И. Маковецкий, К.И. Янушкевич, Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии **9**, № 1, 115 (2011).
40. А.М. Haghiri-Gosnet, J. P. Renard, J. Phys. D: Appl. Phys. **36**, R127 (2003).
41. А.И. Товстолыткин, Т.И. Полек, Д.И. Подъяловский, Т.Н. Тарасенко, З.Ф. Кравченко, В.В. Бурховецкий, Металлофиз. новейшие технол. **37**, 1503 (2015).

T.N. Tarasenko, A.I. Linnik, V.I. Valkov, V.V. Burkhovetskii,
Z.F. Kravchenko, V.I. Kamenev, A.S. Mazur

MAGNETIC INHOMOGENEITIES IN LaMnO_3 LIGHTLY DOPED ($\leq 10\%$) BY THE Bi^{3+} IONS: DIAGNOSTICS BY MEASUREMENT OF THE IMAGINARY COMPONENT OF MAGNETIC SUSCEPTIBILITY

Magnetic inhomogeneities appearing in lanthanum manganite LaMnO_3 lightly doped by the bismuth ions Bi^{3+} are studied by measuring temperature dependences of the imaginary component of dynamical magnetic susceptibility $\chi''(T)$. The nanopowders $\text{Bi}_x\text{La}_{1-x}\text{MnO}_3$ ($x = 0.0, 0.025, 0.05, 0.075$ и 0.1) are synthesized by zol-gel method. They are the basis for production of single-phase bulk samples characterized by perovskite structure with rhombohedral distortions. It is found that the growth of the grain size related to increased degree of doping is a consequence of volume diffusion of Bi^{3+} ions. It follows from the $\chi''(T)$ dependences that at the temperatures above 130 K, $\text{Bi}_x\text{La}_{1-x}\text{MnO}_3$ is a weakly inhomogeneous ferromagnetic that contains a number of ferromagnetic (FM) phases characterized by the Curie temperature within the range from 150 to 170 K. This temperature range does not almost depend on the Bi concentration. However, at the temperatures below 130 K, a transition to the spin glass state is observed. The freezing point of the magnetic moments of FM clusters is $T_f \approx 115$ K.

Keywords: lightly doped lanthanum manganite, ions of Bi^{3+} , nanopowders, volume ionic diffusion, microstructure, magnetic inhomogeneities, imaginary component of dynamical magnetic susceptibility, spin glass

Fig. 1. Spatial orientation of d_{z^2} -orbitals of the Mn^{3+} ions (marked by solid black segments) [22]: a – $2d$ -orbital ordering in LaMnO_3 ; \bar{b} – $3d$ -orbital ordering in BiMnO_3

Fig. 2. Morphology of the fracture surface of the $\text{Bi}_x\text{La}_{1-x}\text{MnO}_3$ samples synthesized by zol-gel method: a – $x = 0.0$, $d_{\text{av}} = 0.5 \mu\text{m}$; \bar{b} – $x = 0.025$, $d_{\text{av}} = 1.5 \mu\text{m}$; \bar{c} – $x = 0.05$, $d_{\text{av}} = 5 \mu\text{m}$; \bar{z} – $x = 0.075$, $d_{\text{av}} = 10 \mu\text{m}$; \bar{d} – $x = 0.1$, $d_{\text{av}} = 12 \mu\text{m}$

Fig. 3. Bismuth content x dependence of the average grain size d_{av} of weakly bismuth-doped compounds $\text{Bi}_x\text{La}_{1-x}\text{MnO}_3$ ($0.0 \leq x \leq 0.1$) synthesized by zol-gel method

Fig. 4. Temperature dependences of the imaginary component of magnetic susceptibility χ'' of the $\text{Bi}_x\text{La}_{1-x}\text{MnO}_3$ samples ($x = 0.025$ (\circ), 0.05 (\square), 0.075 (\bullet), 0.1 (\blacktriangledown)) synthesized by zol-gel method, under the modulation frequency, Hz: a – 192, \bar{b} – 333, \bar{c} – 970; amplitude of the modulation field is 10 Oe. The insets: $\chi''(T)$ in «pure» LaMnO_3 at the same modulation frequencies