

# КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ И МАГНИТНАЯ СТРУКТУРЫ МАНГАНИТОВ $\text{La}_{1-x}\text{Bi}_x\text{MnO}_{3+\delta}$

*В. А. Хомченко\**, *И. О. Троянчук*, *О. С. Мантыцкая*

*Объединенный институт физики твердого тела и полупроводников  
Национальной академии наук Беларуси  
220072, Минск, Беларусь*

*М. Товар\*\**

*Берлинский центр нейтронографических исследований, Институт Хана-Мейтнер  
D-14109, Берлин, Германия*

*Г. Шимчак\*\*\**

*Институт физики Польской академии наук  
02-668, Варшава, Польша*

Поступила в редакцию 2 января 2006 г.

Проведено исследование кристаллической и магнитной структур, а также магнитных свойств манганитов  $\text{La}_{1-x}\text{Bi}_x\text{MnO}_{3+\delta}$  ( $0.4 \leq x \leq 0.6$ ;  $0 \leq \delta \leq 0.06$ ). Показано, что стехиометрические по кислороду твердые растворы являются орбитально упорядоченными антиферромагнетиками *A*-типа. Установлено, что увеличение содержания кислорода выше стехиометрического, инициирующее появление в решетке перовскита ионов  $\text{Mn}^{4+}$ , приводит к снятию кооперативных ян-теллеровских искажений и возникновению дальнего ферромагнитного упорядочения, разрушающегося при дальнейшем возрастании концентрации четырехвалентных ионов марганца. Тенденция к разрушению ферромагнитного порядка усиливается по мере увеличения содержания висмута. Магнитные свойства интерпретируются в рамках модели сверхобменных взаимодействий в предположении наличия локальных искажений решетки, обусловленных анизотропной направленностью химических связей  $6s^2(\text{Bi}^{3+})-2p^6(\text{O}^{2-})$ .

PACS: 75.30.Kz, 75.47.Lx, 61.50.Ks

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Сложные магнитные оксиды на основе марганца проявляют большое разнообразие физических явлений: эффект колоссального магнитосопротивления, орбитальное и зарядовое упорядочение, структурное и магнитное фазовое расслоение, концентрационные и температурные переходы диэлектрик – металл, антиферромагнетик – ферромагнетик [1, 2], изучение и объяснение которых является одним из наиболее приоритетных направлений современной физики конденсированного состояния. Несмотря на многочисленные исследования, посвященные тематике манганитов, существует целый ряд дискуссионных

вопросов, к которым относится и проблема объяснения магнитных свойств манганитов, содержащих висмут. В то время как манганиты лантана и редкоземельных элементов  $\text{LnMnO}_3$  являются антиферромагнетиками, манганит висмута  $\text{BiMnO}_3$  характеризуется ферромагнитным упорядочением спиновых магнитных моментов ионов  $\text{Mn}^{3+}$ . Кроме того, если замещение лантаноида щелочноземельным металлом ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ), индуцирующее появление четырехвалентных ионов марганца, приводит к переходу от антиферромагнитного диэлектрического к ферромагнитному металлическому состоянию [3, 4], то аналогичное замещение для манганитов на основе  $\text{BiMnO}_3$  разрушает ферромагнитный порядок [5, 6].

Считается, что ферромагнетизм в  $\text{BiMnO}_3$  ( $T_C = 105$  К) обусловлен спецификой упорядочения

\*E-mail: khomchen@ifttp.bas-net.by

\*\*M. Tovar

\*\*\*H. Szymczak

$d_{22}$ -орбиталей ионов  $Mn^{3+}$  [7]. Кристаллическая структура данного соединения описывается в моноклинной пространственной группе  $C2$ , где существуют три неэквивалентные позиции катионов марганца. Каждый из трех полиэдров  $MnO_6$  характеризуется осевым удлинением, типичным для ян-теллеровских катионов в структурах перовскита. При этом взаимное пространственное расположение  $d_{22}$ -орбиталей таково, что две трети от общего числа обменных связей являются положительными и результирующая структура оказывается ферромагнитной. Специфика кристаллической структуры и орбитального упорядочения в  $BiMnO_3$  обусловлена стереохимией изолированной пары  $6s^2$ -электронов ионов  $Bi^{3+}$  [7], играющей ключевую роль в возникновении спонтанного дипольного упорядочения ниже сегнетоэлектрической температуры Кюри  $T_E = 770$  К [8].

В отличие от манганита висмута, в  $LaMnO_3$   $d_{22}$ -орбитали упорядочиваются антиферродисторсионно, что проявляется в  $O'$ -орторомбической структуре кристалла (пространственная группа  $Pnma$ ) [9]. Антиферродисторсионное орбитальное упорядочение приводит к формированию антиферромагнитной структуры  $A$ -типа, возникающей ниже  $T_N = 140$  К [10].

Принимая во внимание кардинальные различия в типах орбитального упорядочения и магнитной структуры манганитов висмута и лантана, изучение кристаллоструктурных характеристик и физических свойств твердых растворов на их основе представляет особенный интерес. Предыдущие исследования содержащих висмут манганитов лантана позволили выявить эволюцию их магнитных и транспортных свойств при изменении катион-катионного и катион-анионного соотношений [11, 12]. Построены магнитные фазовые диаграммы систем  $La_{1-x}Bi_xMnO_3$  и  $La_{1-x}Bi_xMnO_{3.07}$  [11]. Вместе с тем детальный анализ взаимосвязи между длинами и углами химических связей, магнитной структурой и магнитными свойствами манганитов  $La_{1-x}Bi_xMnO_{3+\delta}$  ранее не проводился. В данной работе представлены результаты нейтронографического исследования кристаллической и магнитной структур твердых растворов  $La_{1-x}Bi_xMnO_{3+\delta}$  вблизи середины концентрационного интервала катионного замещения.

## 2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Синтез поликристаллических образцов  $La_{1-x}Bi_xMnO_{3+\delta}$  проводился методом твердо-

фазных реакций. В качестве исходных реагентов использовались оксиды  $La_2O_3$ ,  $Bi_2O_3$  и  $Mn_2O_3$ . Смесь оксидов, взятых в необходимом катионном соотношении, отжигалась на воздухе при температуре  $950^\circ C$  в течение 1 ч с последующей закалкой. Данная методика позволила получить однофазные образцы, содержащие до 60% ионов висмута в  $A$ -подрешетке перовскита  $ABO_3$ . Выше указанной концентрации катионов висмута синтез беспримесных перовскитов требует применения техники высоких давлений [11, 12]. Содержание кислорода в синтезированных образцах определялось методом термогравиметрического анализа путем определения потери массы при восстановлении до оксидов  $La_2Bi_2O_6$  и  $MnO$ . В результате выполненного исследования было установлено, что содержание кислорода в полученных образцах превышает стехиометрическое значение и соответствует химической формуле  $La_{1-x}Bi_xMnO_{3.06\pm 0.01}$ . Восстановление образцов проводилось путем отжига в потоке аргона при температуре  $900^\circ C$  в течение 1 ч. Потеря кислорода в восстановленных образцах контролировалась путем их взвешивания до и после реакции восстановления.

Рентгеноструктурный анализ выполнялся на дифрактометре ДРОН-3М в  $K_\alpha$ -излучении  $Cu$ . Магнитные свойства образцов исследовались с помощью вибрационного магнитометра OI-3001 в температурном интервале  $4.2$  К  $\leq T \leq 300$  К в полях до 15 кЭ. При проведении измерений температурных зависимостей намагниченности использовались режимы нагрева образцов после охлаждения в отсутствие поля (ZFC) и после охлаждения в поле измерения (FC). Нейтронографические исследования были проведены в Берлинском нейтронографическом центре (BENSC) Института Хана-Мейтнер на нейтронном порошковом дифрактометре высокого разрешения E9 (FIREPOD) с длиной волны  $\lambda = 1.7971$  Å. Обработка данных проводилась методом Ритвельда с помощью программы FullProf [13].

## 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты рентгеновской дифракции свидетельствуют о том, что манганиты  $La_{1-x}Bi_xMnO_{3+\delta}$  ( $0.4 \leq x \leq 0.6$ ;  $0 \leq \delta \leq 0.06$ ) характеризуются орторомбическим типом искажения кристаллической решетки (пространственная группа  $Pnma$ ). В твердых растворах, содержащих избыток кислорода, элементарная ячейка является  $O$ -орторомбической ( $b/\sqrt{2} \approx c \approx a$ ). Стехиометрические по кислороду

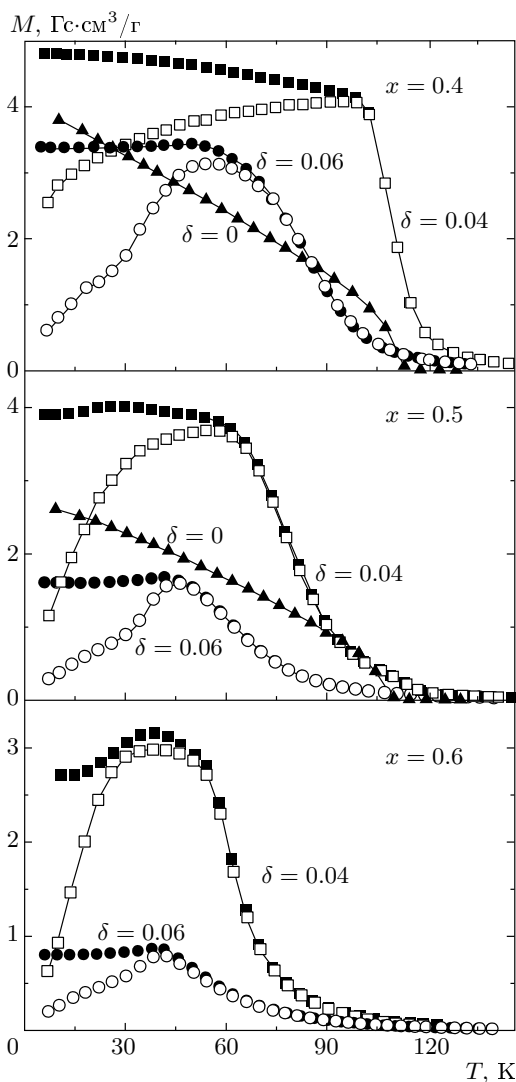


Рис. 1. Температурные зависимости удельной намагниченности (режим ZFC — светлые символы, режим FC — темные символы) для образцов  $\text{La}_{1-x}\text{Bi}_x\text{MnO}_{3+\delta}$  ( $0.4 \leq x \leq 0.6$ ;  $0 \leq \delta \leq 0.06$ ), полученные в поле 100 Э

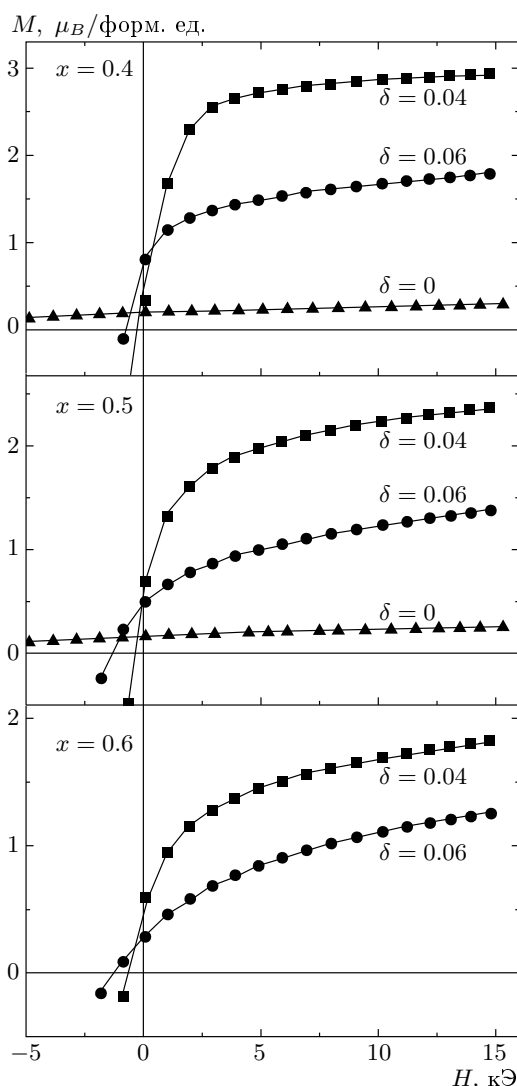


Рис. 2. Полевые зависимости удельной намагниченности для твердых растворов  $\text{La}_{1-x}\text{Bi}_x\text{MnO}_{3+\delta}$  ( $0.4 \leq x \leq 0.6$ ;  $0 \leq \delta \leq 0.06$ ) при  $T = 5$  К, полученные после охлаждения в магнитном поле 15 кЭ

образцы имеют  $O'$ -орторомбическую ( $b/\sqrt{2} < c < a$ ) решетку. По мере увеличения содержания кислорода объем элементарной ячейки уменьшается, что должно быть связано с переходом ионов марганца из трехвалентного в четырехвалентное состояние, характеризующееся меньшим ионным радиусом [14].

Магнитные свойства твердых растворов  $\text{La}_{1-x}\text{Bi}_x\text{MnO}_{3+\delta}$  ( $0.4 \leq x \leq 0.6$ ;  $0 \leq \delta \leq 0.06$ ) существенно зависят от концентрации кислорода. Образец  $\text{La}_{0.6}\text{Bi}_{0.4}\text{MnO}_{3.06}$ , приготовленный на воздухе, характеризуется температурой перехода в парамагнитное состояние  $T = 90$  К, тогда как

восстановленный образец  $\text{La}_{0.6}\text{Bi}_{0.4}\text{MnO}_{3.04}$  показывает более высокую температуру Кюри, равную 110 К (рис. 1). Уменьшение содержания кислорода приводит к увеличению намагниченности с 1.8 до  $2.9 \mu_B/\text{форм. ед.}$  в магнитном поле 15 кЭ (рис. 2). Стехиометрический по кислороду твердый раствор  $\text{La}_{0.6}\text{Bi}_{0.4}\text{MnO}_3$  характеризуется весьма низкой удельной намагниченностью ( $0.3 \mu_B/\text{форм. ед.}$  в поле 15 кЭ) и высокой коэрцитивной силой (более 10 кЭ), при этом переход в парамагнитное состояние ( $T_N = 110$  К) является достаточно резким, что характерно для слабых ферромагнетиков [15].

Увеличение концентрации висмута приводит к разрушению ферромагнитного состояния. Для твердого раствора  $\text{La}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{MnO}_{3.06}$  переход в парамагнитное состояние становится размытым по температуре. На температурной зависимости ZFC-намагниченности при  $T_f = 45$  К наблюдается пик. Намагниченность образца не насыщается в относительно высоких магнитных полях и при  $H = 15$  кЭ составляет  $1.4 \mu_B/\text{форм. ед.}$  Подобные магнитные свойства характерны для спиновых стекол [16]. Восстановление данного образца до  $\delta = 0.04$  ведет к увеличению удельной намагниченности и температуры магнитного фазового перехода (рис. 1, 2). Как и в случае стехиометрического по кислороду твердого раствора с  $x = 0.4$ , магнитные свойства манганита  $\text{La}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{MnO}_3$  свидетельствуют о его слабоферромагнитном состоянии.

Температурная и полевая зависимости намагниченности образца  $\text{La}_{0.4}\text{Bi}_{0.6}\text{MnO}_{3.06}$  сходны с зависимостями, полученными для твердого раствора  $\text{La}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{MnO}_{3.06}$  (рис. 1, 2). Уменьшение содержания кислорода до  $\delta = 0.04$  приводит к существенному увеличению намагниченности и температуры перехода в парамагнитное состояние, который становится более резким. На температурной зависимости ZFC-намагниченности появляется плато. Такое поведение намагниченности характерно для возвратных спиновых стекол [16].

С целью определения магнитной структуры и выявления кристаллоструктурных особенностей содержащих висмут манганитов  $\text{La}_{1-x}\text{Bi}_x\text{MnO}_{3+\delta}$  было выполнено нейтронографическое исследование ряда образцов с характерными магнитными свойствами. Во всех случаях уточнение кристаллической структуры было выполнено в пространственной группе  $R\bar{3}m$  с помощью однофазной структурной модели. На рис. 3 видно соответствие между типичными наблюдаемым и расчетным дифракционными профилями. Структурные данные, а также длины и углы связей в октаэдрах  $\text{MnO}_6$ , полученные в результате уточнения кристаллической структуры образцов методом Ритвельда, представлены в табл. 1, 2.

Можно видеть, что в случае стехиометрических по кислороду образцов углы связей  $\text{Mn-O-Mn}$  не превышают  $154^\circ$ . Данные значения близки к величинам углов, которые выявлены в результате нейтронографических исследований, выполненных для соединения  $\text{LaMnO}_3$  [9, 17]. Величина углов связей характерна для антиферромагнитных взаимодействий [17]. Октаэдры  $\text{MnO}_6$  являются сильно искаженными, причем тип искажений, представляющих собой растяжение октаэдров вдоль одной из трех

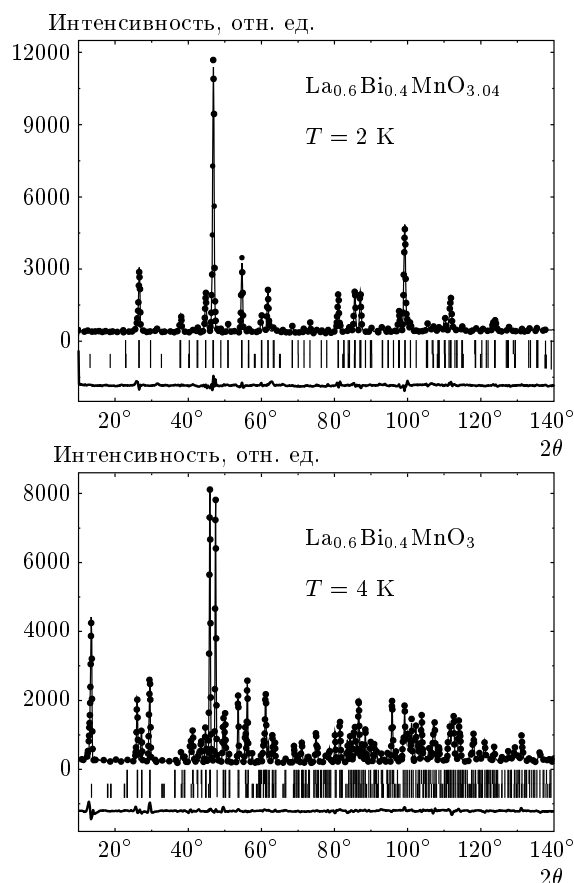


Рис. 3. Наблюдаемый и рассчитанный спектры нейтронной дифракции для образцов  $\text{La}_{0.6}\text{Bi}_{0.4}\text{MnO}_{3.04}$  и  $\text{La}_{0.6}\text{Bi}_{0.4}\text{MnO}_3$  в магнитоупорядоченной фазе

осей исходной кубической решетки, указывает на антиферродисторсионное упорядочение  $d_{2z}$ -орбиталей ионов  $\text{Mn}^{3+}$ , присущее  $\text{LaMnO}_3$  [9]. В соответствии с правилами сверхобменных взаимодействий [18] данный тип орбитального упорядочения обуславливает формирование A-типа антиферромагнитной структуры, в которой магнитные моменты ионов марганца ( $3.52(3)\mu_B$  в образце с  $x = 0.4$  и  $3.42(3)\mu_B$  в твердом растворе с  $x = 0.5$ ) ферромагнитно упорядочены (вдоль оси  $x$ ) в пределах антиферромагнитно связанных между собой плоскостей (010).

Нейтронографические исследования, проведенные для образцов  $\text{La}_{0.6}\text{Bi}_{0.4}\text{MnO}_{3.04}$  и  $\text{La}_{0.4}\text{Bi}_{0.6}\text{MnO}_{3.04}$ , не выявили значительных искажений кислородных октаэдров, что свидетельствует о снятии кооперативного статического антиферродисторсионного орбитального упорядочения. Средние величины углов связей для твердых растворов  $\text{La}_{0.6}\text{Bi}_{0.4}\text{MnO}_{3.04}$  и  $\text{La}_{0.4}\text{Bi}_{0.6}\text{MnO}_{3.04}$  составляют соответственно около  $159^\circ$  и  $158^\circ$ .

**Таблица 1.** Параметры элементарной ячейки, координаты атомов и показатели соответствия, полученные при уточнении кристаллической структуры образцов  $\text{La}_{1-x}\text{Bi}_x\text{MnO}_{3+\delta}$  при различных температурах

Образец	$T$ , К	Размеры ячейки, Å	Атомы	$x$	$y$	$z$	
$\text{La}_{0.6}\text{Bi}_{0.4}\text{MnO}_{3.04}$	200 $Pnma$	$a = 5.5254(1)$	La/Bi 4c	0.0196(4)	0.25	0.9966(4)	$R_p = 5.38$
		$b = 7.8220(2)$	Mn 4b	0	0	0.5	$R_{wp} = 7.00$
		$c = 5.5475(1)$	O1 4c	0.4923(4)	0.25	0.0692(4)	$R_B = 7.04$
		$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	O2 8d	0.2262(5)	0.5358(4)	0.2255(5)	$\chi^2 = 2.94$
	2 $Pnma$	$a = 5.5315(2)$	La/Bi 4c	0.0202(4)	0.25	0.9945(4)	$R_p = 5.61$
		$b = 7.8230(2)$	Mn 4b	0	0	0.5	$R_{wp} = 7.41$
		$c = 5.5509(2)$	O1 4c	0.4898(5)	0.25	0.0698(5)	$R_B = 7.24$
		$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	O2 8d	0.2242(5)	0.5355(4)	0.2276(5)	$\chi^2 = 3.27$
$\text{La}_{0.6}\text{Bi}_{0.4}\text{MnO}_3$	250 $Pnma$	$a = 5.7731(1)$	La/Bi 4c	0.0550(3)	0.25	0.9929(3)	$R_p = 5.42$
		$b = 7.6565(2)$	Mn 4b	0	0	0.5	$R_{wp} = 7.12$
		$c = 5.4987(1)$	O1 4c	0.4833(4)	0.25	0.0793(4)	$R_B = 5.59$
		$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	O2 8d	0.1894(3)	0.5388(2)	0.2199(3)	$\chi^2 = 2.59$
	4 $Pnma$	$a = 5.7709(2)$	La/Bi 4c	0.0557(4)	0.25	0.9928(4)	$R_p = 6.40$
		$b = 7.6308(2)$	Mn 4b	0	0	0.5	$R_{wp} = 8.88$
		$c = 5.4985(1)$	O1 4c	0.4830(4)	0.25	0.0792(4)	$R_B = 5.20$
		$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	O2 8d	0.1892(4)	0.5391(3)	0.2194(4)	$\chi^2 = 3.95$
$\text{La}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{MnO}_3$	250 $Pnma$	$a = 5.7817(2)$	La/Bi 4c	0.0563(4)	0.25	0.9927(4)	$R_p = 5.56$
		$b = 7.6512(2)$	Mn 4b	0	0	0.5	$R_{wp} = 7.49$
		$c = 5.4919(1)$	O1 4c	0.4828(5)	0.25	0.0793(5)	$R_B = 7.08$
		$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	O2 8d	0.1885(4)	0.5382(3)	0.2189(4)	$\chi^2 = 2.99$
	4 $Pnma$	$a = 5.7791(2)$	La/Bi 4c	0.0570(4)	0.25	0.9931(4)	$R_p = 6.77$
		$b = 7.6256(2)$	Mn 4b	0	0	0.5	$R_{wp} = 9.16$
		$c = 5.4922(1)$	O1 4c	0.4826(5)	0.25	0.0799(5)	$R_B = 6.95$
		$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	O2 8d	0.1886(4)	0.5390(3)	0.2185(4)	$\chi^2 = 4.35$
$\text{La}_{0.4}\text{Bi}_{0.6}\text{MnO}_{3.04}$	300 $Pnma$	$a = 5.5420(2)$	La/Bi 4c	0.0207(3)	0.25	1.0222(4)	$R_p = 6.35$
		$b = 7.8415(2)$	Mn 4b	0	0	0.5	$R_{wp} = 8.10$
		$c = 5.5476(2)$	O1 4c	0.4824(5)	0.25	0.0784(5)	$R_B = 7.79$
		$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	O2 8d	0.2203(5)	0.5348(4)	0.2280(5)	$\chi^2 = 2.37$
	2 $Pnma$	$a = 5.5279(2)$	La/Bi 4c	0.0202(4)	0.25	1.0204(4)	$R_p = 7.25$
		$b = 7.8232(2)$	Mn 4b	0	0	0.5	$R_{wp} = 9.27$
		$c = 5.5415(2)$	O1 4c	0.4907(5)	0.25	0.0773(5)	$R_B = 8.50$
		$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	O2 8d	0.2266(5)	0.5362(5)	0.2320(5)	$\chi^2 = 4.42$

Известно, что обменные взаимодействия в допированных щелочноземельными ионами манганитах  $\text{LaMnO}_3$  меняют знак с положительного на отрицательный при уменьшении угла связи Mn–O–Mn, при этом критическое значение угла связи составляет  $157\text{--}159^\circ$  [19, 20].

Анализ спектров показывает, что в твердом растворе  $\text{La}_{0.6}\text{Bi}_{0.4}\text{MnO}_{3.04}$  магнитные моменты ионов

марганца ( $2.4(1)\mu_B$ ) ферромагнитно упорядочиваются вдоль оси  $y$ . Рассчитанный магнитный момент значительно меньше ожидаемого в предположении однородного коллинеарного ферромагнитного упорядочения. Оцененный в поле  $15$  кЭ магнитный момент, равный  $2.9\mu_B/\text{форм.ед.}$ , предполагает наличие в образце  $\text{La}_{0.6}\text{Bi}_{0.4}\text{MnO}_{3.04}$  дополнительной спин-стекольной компоненты. При ней-

**Таблица 2.** Длины (в ангстремах) и углы связей (в градусах) в октаэдрах  $\text{MnO}_6$  для твердых растворов  $\text{La}_{1-x}\text{Bi}_x\text{MnO}_{3+\delta}$  при различных температурах

Образец	T, К	Длина связи, Å			Угол связи	
		Mn–O1 (m)	Mn–O2 (s)	Mn–O2 (l)	Mn–O1–Mn	Mn–O2–Mn
$\text{La}_{0.6}\text{Bi}_{0.4}\text{MnO}_{3.04}$	200	1.993	1.983	1.990	157.65°	160.40°
	2	1.995	1.975	2.000	157.36°	160.56°
$\text{La}_{0.6}\text{Bi}_{0.4}\text{MnO}_3$	250	1.966	1.912	2.183	153.73°	153.47°
	4	1.959	1.914	2.182	153.65°	153.31°
$\text{La}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{MnO}_3$	250	1.964	1.912	2.185	153.72°	153.33°
	4	1.959	1.915	2.183	153.43°	153.10°
$\text{La}_{0.4}\text{Bi}_{0.6}\text{MnO}_{3.04}$	300	2.010	1.960	2.019	154.38°	160.31°
	2	2.003	1.963	2.004	155.13°	161.07°

тронографическом исследовании твердого раствора  $\text{La}_{0.4}\text{Bi}_{0.6}\text{MnO}_{3.04}$  когерентного магнитного вклада в рассеяние нейтронов достоверно выявить не удалось. Отсутствие когерентного магнитного вклада при  $T = 2$  К и результаты магнитных измерений (рис. 1, 2) свидетельствуют о том, что при гелиевой температуре образец  $\text{La}_{0.4}\text{Bi}_{0.6}\text{MnO}_{3.04}$  является спиновым стеклом. Возможно, в температурном интервале от 30 до 60 К в данном образце существует дальний ферромагнитный порядок, разрушающийся при понижении температуры вследствие фрустрации обменных связей.

Таким образом, стехиометрические твердые растворы  $\text{La}_{1-x}\text{Bi}_x\text{MnO}_3$  ( $0.4 \leq x \leq 0.5$ ) по типу орбитального и магнитного упорядочения сходны с соединением  $\text{LaMnO}_3$ . Увеличение содержания кислорода выше стехиометрического влечет за собой возникновение дальнего ферромагнитного порядка, разрушающегося при последующем увеличении концентрации четырехвалентных ионов марганца. Тенденция к разрушению ферромагнитного порядка и установлению спин-стеклового состояния усиливается по мере увеличения содержания ионов  $\text{Bi}^{3+}$ .

Данные нейтронной дифракции свидетельствуют о том, что замещение в  $\text{BiMnO}_3$  ионов  $\text{Bi}^{3+}$  ионами  $\text{La}^{3+}$  приводит к разрушению обуславливающего ферромагнетизм орбитального упорядочения и возникновению орбитальной структуры, присущей соединению  $\text{LaMnO}_3$ . В соответствии с правилами сверхобменных взаимодействий [18] допирование твердых растворов  $\text{La}_{1-x}\text{Bi}_x\text{MnO}_3$  четырехвалентными ионами марганца путем создания нестехиометрии по кислороду должно приводить

к возникновению ферромагнетизма, однако эксперимент выявляет спин-стеклоное состояние ряда нестехиометрических образцов  $\text{La}_{1-x}\text{Bi}_x\text{MnO}_{3+\delta}$ . Причиной возникновения состояния спинового стекла в манганитах со структурой перовскита является наличие структурного беспорядка или конкуренции обменных взаимодействий разных знаков. В  $\text{LaMnO}_{3+\delta}$  спин-стеклоное поведение, проявляющееся в результате увеличения числа вакансий на кристаллоструктурных позициях ионов марганца, имеющего место при возрастании содержания кислорода (избыток кислорода в  $\text{LaMnO}_{3+\delta}$  размещается путем образования равного количества вакансий в A- и B-подрешетках перовскита  $\text{ABO}_3$  [21]), возникает при  $\delta \sim 0.15$  [22]. В манганитах  $\text{La}_{1-x}\text{Bi}_x\text{MnO}_{3+\delta}$  спин-стеклоная фаза появляется при значительно меньших концентрациях катионных вакансий. Принимая во внимание, что тенденция к разрушению дальнего ферромагнитного упорядочения по мере увеличения концентрации ионов  $\text{Mn}^{4+}$  наблюдается не только для нестехиометрических по кислороду твердых растворов  $\text{La}_{1-x}\text{Bi}_x\text{MnO}_{3+\delta}$ , но и для замещенных манганитов  $\text{Bi}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$  (A =  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  и др.) [5, 6], можно сделать вывод, что состояние спинового стекла является следствием сосуществования антиферромагнитных и ферромагнитных взаимодействий. Учитывая, что увеличение концентрации ионов  $\text{Bi}^{3+}$  способствует разрушению дальнего ферромагнитного порядка, можно предположить, что локальные искажения кислородных октаэдров, связанные с тенденцией изолированной пары  $6s^2$ -электронов  $\text{Bi}^{3+}$  к гибридизации с  $2p$ -орбиталями кислорода [7, 12],

способствуют созданию фрустрированных связей, обуславливающих возникновение спин-стекольного состояния. Для проверки данной гипотезы необходимо проведение исследований локальной структуры манганитов  $\text{La}_{1-x}\text{V}_x\text{MnO}_{3+\delta}$  с применением методов рентгеноспектрального анализа.

Работа выполнена при финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (проект Ф04-025).

## ЛИТЕРАТУРА

1. E. Dagotto, T. Hotta, and A. Moreo, Phys. Rep. **344**, 1 (2001).
2. E. L. Nagaev, Phys. Rep. **346**, 387 (2001).
3. A. Urushibara, Y. Moritomo, T. Arima et al., Phys. Rev. B **51**, 14103 (1995).
4. P. Schiffer, A. P. Ramirez, W. Bao, and S.-W. Cheong, Phys. Rev. Lett. **75**, 3336 (1995).
5. H. Chiba, T. Atou, and Y. Syono, J. Sol. St. Chem. **132**, 139 (1997).
6. И. О. Троянчук, О. С. Мантыцкая, А. Н. Чобот, ФТТ **44**, 2164 (2002).
7. A. Moreira dos Santos, A. K. Cheetham, T. Atou et al., Phys. Rev. B **66**, 064425 (2002).
8. T. Kimura, S. Kawamoto, I. Yamada et al., Phys. Rev. B **67**, 180401(R) (2003).
9. J. Rodriguez-Carvajal, M. Hennion, F. Moussa et al., Phys. Rev. B **57**, R3189 (1998).
10. E. O. Wollan and W. C. Koehler, Phys. Rev. **100**, 545 (1955).
11. И. О. Троянчук, О. С. Мантыцкая, Г. Шимчак, М. Ю. Шведун, ФНТ **28**, 790 (2002).
12. Y. D. Zhao, J. Park, R.-J. Jung et al., J. Magn. Magn. Mater. **280**, 404 (2004).
13. J. Rodriguez-Carvajal, Physica B **192**, 55 (1993).
14. R. D. Shannon, Acta Crystallogr., Sect. A: Cryst. Phys., Diffr. Theor. Gen. Crystallogr. **A32**, 751 (1976).
15. I. Dzyaloshinsky, J. Phys. Chem. Sol. **4**, 241 (1958).
16. И. Я. Коренблит, Е. Ф. Шендер, *Спиновые стекла*, Знание, Москва (1984).
17. Q. Huang, A. Santoro, J. W. Lynn et al., Phys. Rev. B **55**, 14987 (1997).
18. J. B. Goodenough, Phys. Rev. **100**, 564 (1955).
19. F. Rivadulla, M. A. Lopez-Quintela, J. Mira, and J. Rivas, Phys. Rev. B **64**, 052403 (2001).
20. J. Blasco, J. Garcia, J. M. De Teresa et al., J. Phys.: Condens. Matter **8**, 7427 (1996).
21. J. A. M. Van Roosmalen, E. H. P. Cordfunke, R. B. Helmholtz, and H. W. Zandbergen, J. Sol. St. Chem. **110**, 100 (1994).
22. C. Ritter, M. R. Ibarra, J. M. De Teresa et al., Phys. Rev. B **56**, 8902 (1997).