

Магнитная фазовая диаграмма манганитов



О.С. Мانتыцкая, И.О. Троянчук, А.Н. Чобот

*Институт физики твердого тела и полупроводников НАН Беларуси
ул. П. Бровки, 17, г. Минск, 220072, Беларусь
E-mail: troyan@ifttp.bas-net.by*

Г. Шимчак

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

Статья поступила в редакцию 9 декабря 2002 г., после переработки 6 ноября 2003 г.

Проведено экспериментальное исследование кристаллической структуры, магнитных и упругих свойств манганитов $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$. Выявлены следующие фазовые превращения: ферромагнетик ($x < 0,15$) – спиновое стекло ($0,15 \leq x \leq 0,25$) – зарядово-упорядоченный антиферромагнетик ($0,35 \leq x \leq 0,8$). Ферромагнитному состоянию соответствует упорядочение орбиталей ионов Mn^{3+} . Предполагается, что в системе $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ в интервале концентраций $0,15 \leq x \leq 0,35$ орбитально-разупорядоченная фаза не реализуется. Образцы с $0,25 \leq x \leq 0,8$ претерпевают кристаллоструктурный переход I рода, который был приписан упорядочению ионов Mn^{3+} и Mn^{4+} в отношении 1:1 ($x \leq 0,6$) и 1:3 ($x \geq 0,7$). Антиферромагнитная зарядово-упорядоченная фаза и спин-стекляная фаза сосуществуют в образцах с $0,25 < x < 0,35$, что, возможно, обусловлено мартенситным характером фазового превращения зарядовый порядок – беспорядок. Построена гипотетическая магнитная фазовая диаграмма.

Проведено експериментальне дослідження кристалічної структури, магнітних і пружних властивостей манганітів $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$. Виявлено такі фазові перетворення: феромагнетик ($x < 0,15$) – спінове скло ($0,15 \leq x \leq 0,25$) – зарядово-упорядкований антиферомагнетик ($0,35 \leq x \leq 0,8$). Феромагнітному стану відповідає упорядкування орбіталей іонів Mn^{3+} . Припускається, що в системі $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ в інтервалі концентрацій $0,15 \leq x \leq 0,35$ орбітально-розупорядкована фаза не реалізується. Зразки з $0,25 \leq x \leq 0,8$ зазнають кристаллоструктурний перехід I роду, який було приписаний упорядкуванню іонів Mn^{3+} і Mn^{4+} в співвідношенні 1:1 ($x \leq 0,6$) та 1:3 ($x \geq 0,7$). Антиферомагнітна зарядово-упорядкована фаза і спин-скляна фаза співіснують в зразках з $0,25 < x < 0,35$, що, мабуть, обумовлено мартенситним характером фазового перетворення зарядовий порядок – безладдя. Побудовано гіпотетичну магнітну фазову діаграму.

PACS: 72.15.Gd, 75.30.Kz, 75.70.Pa

1. Введение

Окислы со структурой перовскита $\text{A}_{1-x}\text{B}_x\text{MnO}_3$ ($\text{B} = \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Pb}^{2+}, \text{Ba}^{2+}$) можно отнести к магнитным полупроводникам, в которых наблюдается сильная взаимосвязь между магнитными и электрическими свойствами. Особый интерес к этим соединениям вызван обнаруженным в них эффектом гигантского магнитосопротивления вблизи температуры Кюри [1].

Перовскиты с химической формулой LnMnO_3 ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Y}$, редкоземельный ион) являются антиферромагнетиками с магнитной структурой A-типа и, согласно [2], характеризуются O' -орторомбическими искажениями элементарной ячейки ($c/\sqrt{2} < a < b$) вследствие упорядочения e_g -орбиталей ионов Mn^{3+} . Ферромагнетизм манганитов, легированных щелочноземельными ионами $\text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Pb}^{2+}, \text{Ba}^{2+}$, связывают с положительным обменным взаимодействием между ионами $\text{Mn}^{4+}-\text{Mn}^{3+}$ [2,3].

Согласно теории двойного обмена, ферромагнитные свойства манганитов обусловлены реальными переходами носителей заряда между ионами марганца, т.е. появлением разновалентных ионов марганца. Например, замещение иона La^{3+} на Sr^{2+} в системе $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ сопровождается переходом антиферромагнетик – ферромагнетик при $x = 0,12$ [4]. Магнитные измерения показывают, что $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ является ферромагнетиком с наиболее высокой температурой Кюри ($T_C = 375$ К) среди ортоманганитов со структурой перовскита.

Среди манганитов AMnO_3 своими свойствами выделяется BiMnO_3 . Это соединение является ферромагнетиком с температурой перехода в парамагнитное состояние около 100 К [5,6]. Кристаллическая структура характеризуется триклинными искажениями. Замещение иона Bi^{3+} на Sr^{2+} в системе $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ведет к уменьшению спонтанной намагниченности [6]. Хотя проводимость постепенно возрастает, но в металлическую, вплоть до $x = 0,67$, не переходит [7]. Другое весьма интересное свойство манганита висмута, легированного ионами стронция, – очень высокая температура зарядового упорядочения T_{co} (около 550 К), обнаруженная в соединении $\text{Bi}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}(\text{Mn}_{0,5}^{3+}\text{Mn}_{0,5}^{4+})\text{O}_3$ [8,9].

Несмотря на отличия в магнитных свойствах и кристаллической структуре, манганит висмута, как и редкоземельные манганиты, является диэлектриком. Высказано предположение, что причина подобного поведения – особый тип орбитального упорядочения, отличный от такового в редкоземельных манганитах [10]. Структурные исследования, проведенные недавно [11], подтверждают это предположение.

Цель настоящей работы – установление механизма концентрационных фазовых превращений ферромагнетик – антиферромагнетик и зарядовый беспорядок – порядок в системе $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$.

2. Методика эксперимента

Твердые растворы серии $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($0,2 \leq x \leq 0,8$) были получены обычным керамическим методом из шихты, состоящей из оксидов и карбонатов чистоты не менее 99,99%. Исходные компоненты смешивались в стехиометрическом отношении. Предварительный обжиг проведен на воздухе при температуре 900°C в течение 6 ч. Синтез проводили при $1100\text{--}1250^\circ\text{C}$ на воздухе в течение 2 ч. С ростом концентрации стронция температура синтеза равномерно повышалась. Образцы медленно охлаждались с печью (100°C в час). Точность поддержания температуры составляла $\pm 5^\circ\text{C}$. Перовскиты BiMnO_3 и $\text{Bi}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{MnO}_3$ получены в условиях высокого давления ($P = 5$ ГПа, $T = 900^\circ\text{C}$).

Образец $\text{Bi}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{MnO}_3$ после синтеза был восстановлен. Для этого его помещали в откачанную ($P \sim 10^{-4}$ Па) кварцевую ампулу вместе с определенным количеством металлического тантала, который использовался как поглотитель кислорода. Кварцевая ампула выдерживалась при 900°C в течение 10 ч с последующим охлаждением до комнатной температуры со скоростью 100 градусов в час.

Рентгеноструктурный анализ, выполненный на дифрактометре ДРОН-3 в $\text{CuK}\alpha$ -излучении, показал, что все составы являются однофазными перовскитами. Абсолютная погрешность в определении углового положения дифракционных максимумов составляла $\pm 0,01^\circ$. Для увеличения точности расчеты рентгенограмм проводились по рефлексам, расположенным выше 60° . Точность определения параметров элементарных ячеек была не ниже $0,001$ Å. Удельную намагниченность измеряли на вибрационном магнитометре типа Foner в полях до 16 кЭ с точностью не ниже 10^{-2} Гс·см³/г. Для исследования упругих свойств измеряли температурную зависимость резонансной частоты при возбуждении механических колебаний в образце. Как известно, квадрат резонансной частоты ν^2 пропорционален модулю Юнга. Исследования проводили на образцах в форме цилиндра длиной 50–55 мм и диаметром 5 мм. Скорость изменения температуры равна 2°C в минуту. Точность определения резонансной частоты составляла ± 1 Гц.

Удельное электросопротивление определяли стандартным четырехзондовым методом на образцах размерами $2 \times 2 \times 10$ мм с относительной погрешностью 0,6%. Контакты формировались путем ультразвукового нанесения индия. Точность поддержания температуры при исследовании магнитных и электрических свойств образцов составляла ± 1 К.

3. Результаты и обсуждение

Согласно результатам рентгеноструктурного анализа, образцы с концентрацией стронция $x = 0,20$; $0,22$ и $0,25$ характеризовались моноклинной элементарной ячейкой. Составы в интервале $0,3 \leq x \leq 0,8$ имели тетрагонально искаженную элементарную ячейку. Следует отметить, что дифракционные пики были довольно узкими, что указывает на однородный химический состав и совершенство кристаллической решетки. Синтез в условиях высоких давлений и закалка от 1000°C слабо влияли на параметры элементарных ячеек.

В таблице приведены параметры элементарных ячеек некоторых полученных твердых растворов. Анализ таблицы показывает, что степень тетрагонального искажения (величина c/a) достигает максимального значения при $x = 0,5$. Характерно так-

же, что с ростом x от 0,35 до 0,5 параметр a практически не меняется, а при дальнейшем увеличении x до 0,75 — линейно уменьшается. Параметр c , наоборот, уменьшается в области $x = 0,35-0,5$ и остается практически неизменным при $x = 0,5-0,75$. Объем элементарной ячейки постепенно уменьшается с ростом концентрации стронция.

Таблица

Параметры элементарных ячеек соединений в зависимости от концентрации стронция

Состав, x	Симметрия	Параметры, Å	c/a	$V, \text{Å}^3$
0	Тг	$a=c=7,86, b=7,98,$ $\alpha=91,20, \beta=90,35$		246,36
0,25	М	$a=3,894, b=3,925,$ $c=3,992, \beta=90,47$		61,01
0,35	Т	$a=3,926, c=3,856$	0,982	59,45
0,40	Т	$a=3,927, c=3,839$	0,978	59,20
0,42	Т	$a=3,914, c=3,803$	0,972	58,24
0,50	Т	$a=3,909, c=3,794$	0,971	57,96
0,58	Т	$a=3,901, c=3,791$	0,972	57,68
0,60	Т	$a=3,882, c=3,795$	0,976	57,19
0,70	Т	$a=3,869, c=3,791$	0,980	56,74
0,75	Т	$a=3,866, c=3,793$	0,981	56,69
0,80	Т	$a=3,855, c=3,813$	0,989	56,67

Примечание: Тг — триклинная, Т — тетрагональная, М — моноклинная симметрии.

Соединение BiMnO_3 , полученное нами, имеет температуру Кюри $T_C = 104$ К и магнитный момент, оцененный из полевых зависимостей намагниченности, около $3,3 \mu_B / \text{Mn}^{3+}$, что хорошо согласуется с литературными данными [5,6]. Небольшие замещения Bi^{3+} на Sr^{2+} привели к резкому ослаблению ферромагнитных обменных взаимодействий. Образец $\text{Bi}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{MnO}_3$ характеризуется $T_C = 80$ К и магнитным моментом около $2,3 \mu_B / \text{Mn}^{3+}$. Намагниченность не достигает насыщения в полях до 16 кЭ. Магнитные свойства этого твердого раствора находятся в резком контрасте со свойствами редкоземельных манганитов $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}$), в которых замещение небольшой части ионов Ln ионами Sr (10%) стабилизирует ферромагнитное состояние [12].

На рис. 1 приведены результаты исследования температурных зависимостей удельной намагниченности твердых растворов в интервале $0,2 \leq x \leq 0,35$, выполненные при отогреве после охлаждения в ну-

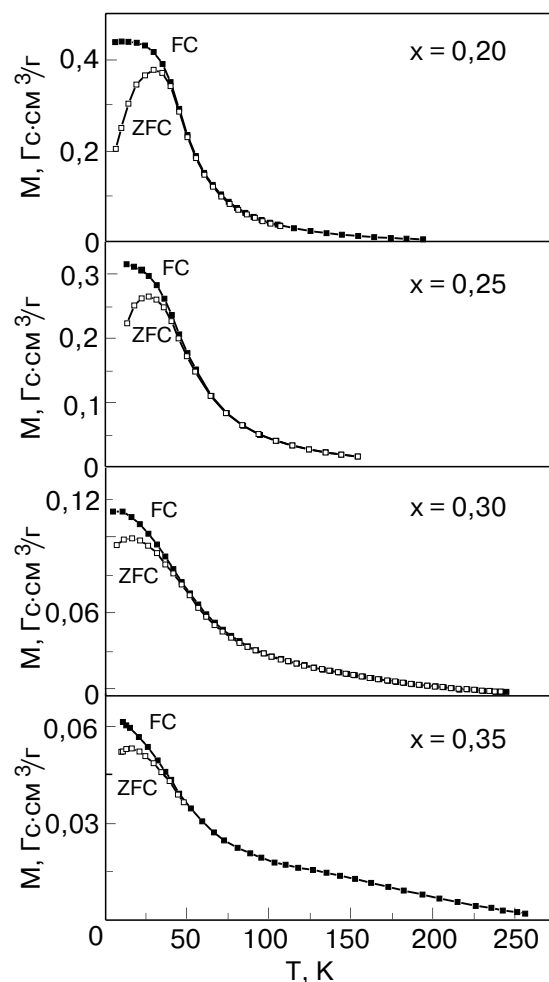


Рис. 1. ZFC- и FC-намагниченности в зависимости от температуры твердых растворов составов $0,20 \leq x \leq 0,35$, измеренные в поле $H = 100$ Э.

левом поле (zero field cooling, ZFC) и после охлаждения в достаточно слабом поле 100 Э (field cooling, FC). Следует отметить, что для всех образцов FC- и ZFC-кривые расходятся вблизи 40 К. Выше этой температуры зависимости практически совпадают. Температура магнитного упорядочения, определяемая точкой перегиба ZFC-кривой, монотонно уменьшается с увеличением концентрации стронция. Намагниченности в поле $H = 15$ кЭ при температуре 5 К далеки от насыщения (рис. 2).

На рис. 3 показаны магнитные свойства образца с $x = 0,25$ до и после восстановления. Для стехиометрического $\text{Bi}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{MnO}_3$ отмечается значительное возрастание удельной намагниченности $M(T)$ в поле 10 кЭ при температурах ниже 80 К (рис. 3,а). Мы связываем это с ростом числа суперпарамагнитных кластеров с типом ближнего магнитного порядка, свойственного BiMnO_3 . Величина удельной намагниченности восстановленного образца сильно уменьшается. На зависимости $M(T)$ в поле 5 кЭ

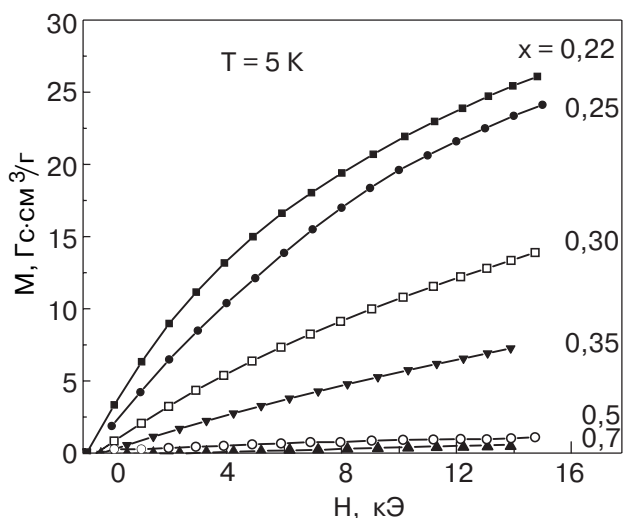


Рис. 2. Полевые зависимости удельной намагниченности составов $0,22 \leq x \leq 0,7$ при $T = 5$ К.

вблизи температуры $T_N = 150$ К наблюдается ярко выраженный излом (рис. 3,б), который можно связать с температурой антиферромагнитного упорядочения. Это говорит о том, что некоторые области для стехиометрического состава $x = 0,25$ также антиферромагнитно упорядочены с $T_N = 150$ К. Как известно [13,14], с увеличением концентрации ва-

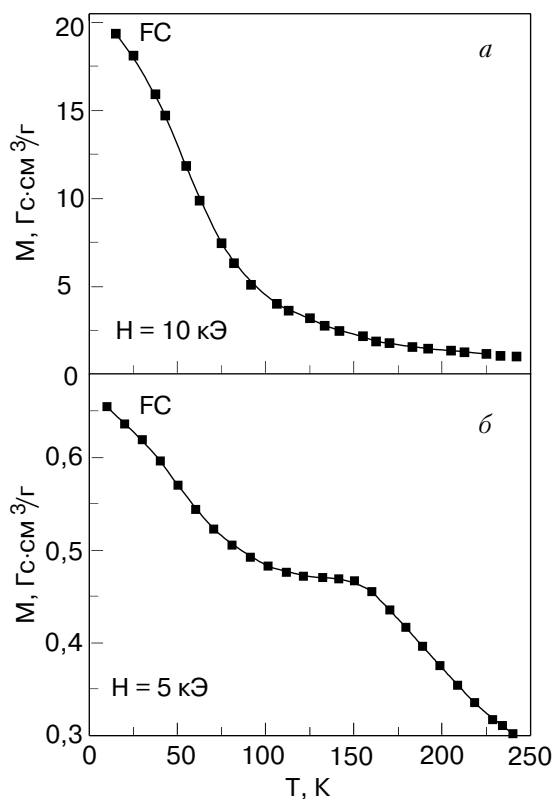


Рис. 3. Температурные зависимости удельной намагниченности состава $x = 0,25$ до (а) и после (б) восстановления.

кансий кислорода антиферромагнитная компонента обменных взаимодействий должна возрастать, что и наблюдалось для соединения $\text{Bi}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{MnO}_{3-\gamma}$.

Для стехиометрических образцов $0,35 \leq x \leq 0,6$ также наблюдалось anomalous поведение удельной намагниченности вблизи 150 К (рис. 4). Наиболее яркая аномалия наблюдалась для состава $x = 0,6$. Именно при температуре 150 К обнаружено антиферромагнитное упорядочение в $\text{Bi}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{MnO}_3$ при исследовании методом нейтронографии [8]. Поэтому anomalous поведение $M(T)$ вблизи T_N мы связываем с антиферромагнитным упорядочением. Для составов $x = 0,35; 0,42$ и $0,5$ температуры магнитного упорядочения определены из магнитных измерений (рис. 4) как точки пересечения аппроксимирующих прямых линий и равны 153, 150 и 140 К соответственно. Магнитное поведение качественно менялось для интервала концентраций $0,7 \leq x \leq 0,8$. Удельная намагниченность соединений с $x = 0,75$ и $0,8$ по мере приближения к комнатной температуре начинает увеличиваться. В силу технических причин мы не смогли измерить намагниченность выше температуры 380 К, однако видно, что вблизи $T_{co} = 380$ К удельная намагниченность образца с $x = 0,75$ максимальна (рис. 4,з, вставка). Точка Нееля, по-видимому, находится ниже этой температуры. Мы предполагаем, что $T_N = 260$ К, так как вблизи этой температуры наблюдался излом на зависимости $M(T)$. Следует отметить, что anomalous поведение удельной намагниченности, связанное с магнитным упорядочением, в системе $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ весьма слабо выражено, что затрудняет определение точки Нееля. Мы допускаем, что истинные значения температур магнитного упорядочения могут отличаться от приведенных в этой статье на 5–10 К. Для точного определения T_N необходимы нейтронографические измерения.

Дополнительная информация была получена из исследования упругих свойств (рис. 5). Для всех образцов в интервале концентраций $0,25 \leq x \leq 0,75$ на кривой $\nu^2(T)$ наблюдался минимум. Anomalous поведение модуля Юнга можно связать с наличием кристаллоструктурного фазового превращения. Температура этого фазового превращения уменьшалась по мере возрастания содержания стронция от $T_{co} = 600$ К ($x = 0,25$) до $T_{co} = 375$ К ($x = 0,75$). Температурный гистерезис вблизи температуры кристаллоструктурного превращения для состава $x = 0,75$ свидетельствует о фазовом переходе первого рода. В районе фазового превращения намагниченность имеет максимум (рис. 4,з, вставка).

Измерения удельного электрического сопротивления $\rho(T)$ твердых растворов системы $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ выявили полупроводниковый характер проводимо-

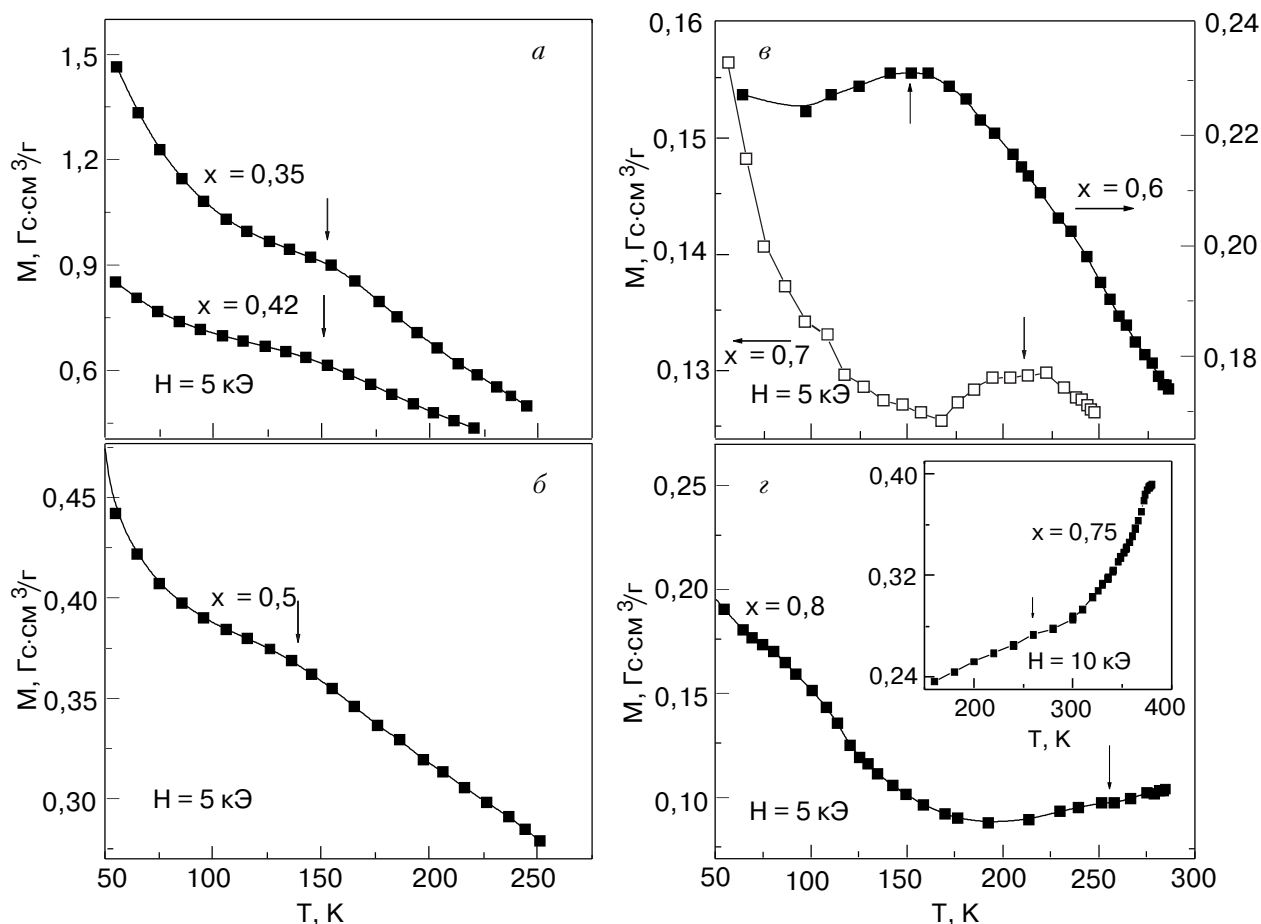


Рис. 4. Температурные зависимости намагниченности для образцов с $x = 0,35; 0,42; 0,5; 0,6; 0,7; 0,8$ в поле $H = 5 \text{ кЭ}$ и $x = 0,75$ в поле $H = 10 \text{ кЭ}$.

сти. На рис. 6 показано поведение сопротивления образцов с $x = 0,75$ и $0,8$. Для $\text{Bi}_{0,25}\text{Sr}_{0,75}\text{MnO}_3$ вблизи температуры 375 K наблюдалось изменение хода зависимости $\rho(T)$, что коррелирует с поведением намагниченности и модуля Юнга. Для $\text{Bi}_{0,2}\text{Sr}_{0,8}\text{MnO}_3$ аналогичное поведение удельного электрического сопротивления происходит при 360 K . Выше температуры перехода электропроводность практически не меняется при повышении температуры.

На рис. 7 представлена гипотетическая магнитная фазовая диаграмма системы $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, построенная по результатам проведенных исследований. Соединение BiMnO_3 является ферромагнитным диэлектриком с $T_C = 104 \text{ K}$. Замещение Bi^{3+} на Sr^{2+} привело к уменьшению точки Кюри и магнитного момента. Дальний ферромагнитный порядок, по-видимому, разрушается вблизи критической концентрации $x \approx 0,15$ (штриховая линия на фазовой диаграмме, проходящая через точку $x = 0,15$, является серединой отрезка между точками $x = 0,1$ и $0,2$), при которой объемы ферромагнитной и антиферромагнитной фаз становятся сопоставимыми. Система разбивается на кластеры с разным магнит-

ным порядком. Конкуренция во взаимодействии между ферромагнитно- и антиферромагнитно-упорядоченными кластерами приводит к возникновению состояния типа кластерного спинового стекла. В образцах с концентрацией $0,35 \leq x \leq 0,6$ ниже точки Нееля реализуется дальний антиферромагнитный порядок. Для состава $x = 0,7$ критическая температура T_N находится вблизи 210 K . Точки Нееля образцов с $x = 0,75$ и $0,8$ — около 260 K , так как вблизи этой температуры кривые намагниченности имеют излом (рис. 4,г). Таким образом, в случае антиферромагнитных составов температура магнитного упорядочения почти не меняется для интервала концентраций от $x = 0,35$ до $0,6$, а затем возрастает до 260 K , что указывает на смену типа антиферромагнитного упорядочения. Температура кристаллоструктурного превращения, определенная из исследований упругих свойств (рис. 5) и измерений удельного электросопротивления (рис. 6), с ростом концентрации стронция от $x = 0,25$ до $0,8$ плавно уменьшается.

Проанализируем природу магнитного состояния в недопированных щелочноземельными ионами

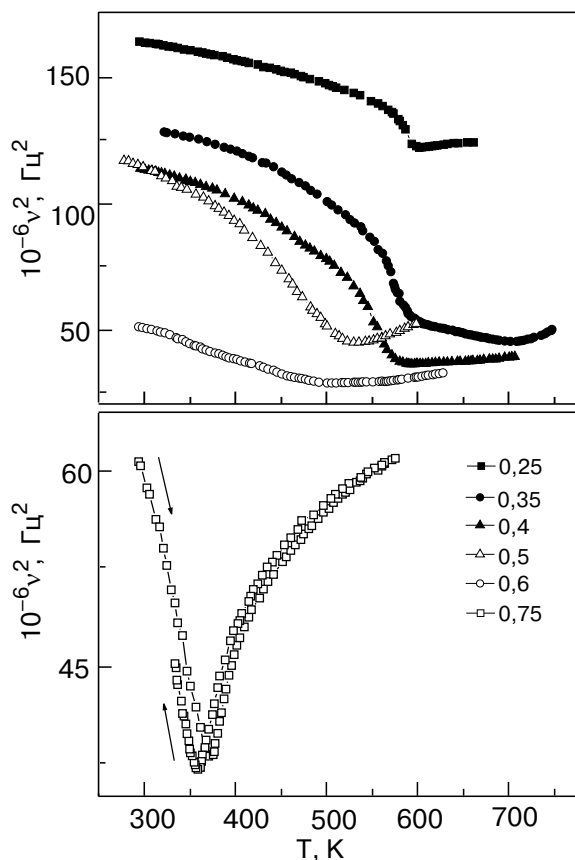


Рис. 5. Температурные зависимости квадрата резонансной частоты для составов $x = 0,25; 0,35; 0,4; 0,5; 0,6$ и $0,75$.

манганитах. Эти соединения содержат ионы марганца только в трехвалентном состоянии. Антиферромагнитную структуру LnMnO_3 ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Y}$, редко-

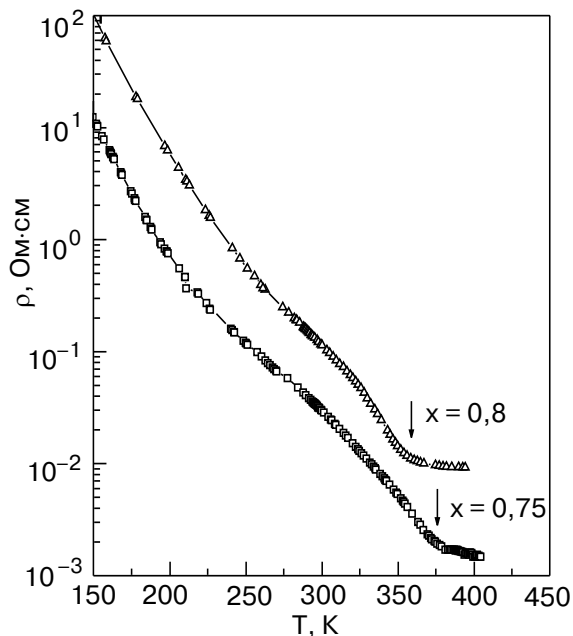


Рис. 6. Зависимости удельного электросопротивления от температуры для образцов с $x = 0,75$ и $0,8$.

земельный ион) можно объяснить на основе правил Канамори–Гуденафа при учете антиферродисторсионного упорядочения орбиталей типа d_{z^2} [15]. При таком типе упорядочения орбиталей обменные взаимодействия в плоскости ab ферромагнитны, а между плоскостями антиферромагнитны. В этом случае половина обменных связей имеет положительный знак, а другая половина – отрицательный. Для BiMnO_3 ситуация меняется. Методом нейтронографических исследований были выявлены три разные позиции Mn^{3+} , которые резко отличаются типом искажения октаэдров MnO_6 [11]. Несмотря на это отличие, всем ионам Mn^{3+} было приписано основное орбитальное состояние d_{z^2} , причем для каждого типа искаженного октаэдра направление орбиталей различное. В этой модели две трети от общего количества обменных связей положительны и результирующая магнитная структура является ферромагнитной. Однако следует отметить, что, на наш взгляд, нейтронографические данные работы [11] можно интерпретировать иначе. Согласно нашей модели, одна треть ионов марганца находится в состоянии d_{z^2} , а две трети в состоянии $d_{x^2-y^2}$, что соответствует растяжению одной трети и сжатию двух третьих октаэдров MnO_6 . В этом случае можно ожидать, что все обменные связи будут ферромагнитными. С нашей точки зрения, эта модель лучше объясняет экспериментальные результаты работы [11].

Согласно нейтронографическим исследованиям [8], в образце с $x = 0,5$ реализуется магнитное двухфазное состояние из антиферромагнитных структур типа А и С0. Типу С0 магнитного порядка соответствует зарядово-упорядоченная фаза, подобно той, что реализуется в манганитах типа $\text{Pr}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{MnO}_3$ [16]. Переход в зарядово-разупорядоченное состояние наблюдается при очень высокой (по сравнению с серией перовскитов $\text{Ln}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{MnO}_3$) температуре 520 К. Наши результаты по исследованию упругих свойств образца с $x = 0,5$ показывают критическую температуру, близкую к полученным в [16]. Поэтому мы полагаем, что минимум на зависимости $v^2(T)$ обусловлен фазовым переходом зарядовый порядок–беспорядок. Для соединений с $0,25 \leq x \leq 0,4$ также наблюдается аномальное поведение упругих свойств при $T = 500\text{--}600$ К, что близко к температуре аномального поведения образца с $x = 0,5$. Поэтому естественно предположить, что эти аномалии также обусловлены эффектом зарядового упорядочения. В твердых растворах $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ [17] зарядовое упорядочение по типу 1:1 ($\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$) начинается при $x = 0,3$ и заканчивается при $x = 0,7$. По-видимому, зарядовое упорядочение в системе $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ начинается еще при меньшем уровне легирования. В принципе, это согласуется с ано-

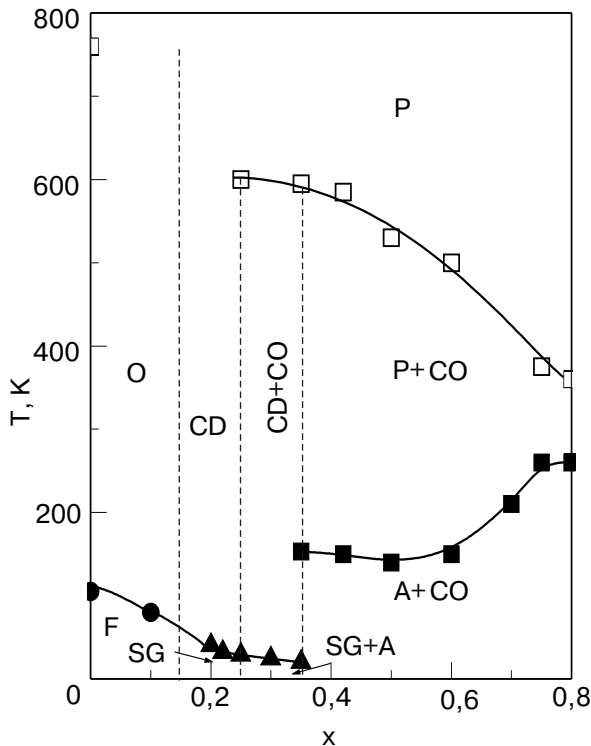


Рис. 7. Гипотетическая магнитная фазовая диаграмма манганитов $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$: F — ферромагнитная фаза, O — орбитально-упорядоченная фаза, P — парамагнитная фаза, CO — зарядово-упорядоченная фаза, CD — зарядово-разупорядоченная фаза, A — антиферромагнитная фаза, SG — кластерное спиновое стекло. Критические температуры обозначены следующими символами: ● — T_C , ▲ — температура замерзания магнитных моментов кластеров, ■ — T_N , □ — температура кристаллоструктурного фазового превращения.

мально высокой температурой зарядового упорядочения (более 500 К). Система $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ отличается от системы $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ еще тем, что T_{CO} по мере увеличения содержания четырехвалентного марганца уменьшается, тогда как в празеодим-кальциевой серии эта температура несколько увеличивается. Возможно, это связано с определенной ролью ионов висмута в формировании типа зарядовой и орбитальной структуры. В отличие от лантаноидов, ионы висмута активно участвуют в химической связи, при этом кристаллическая структура может сильно искажаться благодаря анизотропии, наведенной ионами висмута. Наличие ионов висмута приводит к тому, что зарядовые структуры $\text{Bi}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{MnO}_3$ и $\text{Pr}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{MnO}_3$ различаются. В празеодимовой серии зарядовую структуру можно представить как чередование слоев, занятых ионами Mn^{3+} и Mn^{4+} , тогда как в $\text{Bi}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{MnO}_3$ эти слои чередуются по два [18]. В принципе, в образцах с большим содержанием ионов висмута слоев с ионами трехвалентного марганца должно быть больше, чем слоев с четырехвалентным марганцем. Возможно, ионы Mn^{3+}

замещают позиции ионов Mn^{4+} , но в этом случае температура зарядового упорядочения должна понижаться с уменьшением содержания Sr. В системе $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ концентрационный переход от ферромагнитного в зарядово-упорядоченное антиферромагнитное состояние происходит через смешанное двухфазное состояние, как это выявлено при оптических и электронно-микроскопических исследованиях [19]. Мы считаем, что в системе $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ при концентрациях $0,25 < x < 0,35$ также реализуется состояние, состоящее из спинового стекла и зарядово-упорядоченной антиферромагнитной фазы. На это косвенно указывают данные исследования упругих и магнитных свойств. То есть аномалии упругих свойств (рис. 5) можно связать с зарядовым упорядочением, а аномалия намагниченности восстановленного образца с $x = 0,25$ при $T = 150$ К (рис. 3,б) практически совпадает с температурой антиферромагнитного упорядочения стехиометрических составов $0,35 \leq x \leq 0,6$.

В образцах с $0,7 \leq x \leq 0,8$ происходит смена типа магнитного и зарядового упорядочения. Это согласуется с результатами исследования сильнолегированной системы $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ [20]. Так, в соединении $\text{Pr}_{0,15}\text{Sr}_{0,85}\text{MnO}_3$ методом нейтронографии была выявлена магнитная структура С-типа, которой соответствует зарядовое упорядочение Mn^{3+} и Mn^{4+} в отношении 1:3. Точка Нееля и температура зарядового упорядочения находятся вблизи комнатной температуры. Мы полагаем, что аналогичный тип магнитной структуры и зарядового упорядочения реализуется в $\text{Bi}_{0,25}\text{Sr}_{0,75}\text{MnO}_3$ и $\text{Bi}_{0,2}\text{Sr}_{0,8}\text{MnO}_3$. Температуры $T_{CO} = 375$ К для состава $x = 0,75$ и $T_{CO} = 360$ К для $x = 0,8$ можно приписать переходу зарядовый порядок — беспорядок. Из имеющихся данных трудно определить температуры магнитного упорядочения. Однако исходя из магнитных измерений (рис. 4) можно предположить, что они находятся вблизи 260 К, где наблюдался излом полтерм $M(T)$.

Рассмотрим природу обменных взаимодействий в допированных манганитах, содержащих ионы четырехвалентного марганца. Для объяснения магнитных и электрических свойств ферромагнитных манганитов была предложена модель так называемого двойного обменного взаимодействия [21], развитая в дальнейшем более детально [22]. Двойной обмен базируется на реальном переходе электрона с полузаполненной e_g -орбитали иона Mn^{3+} на свободную e_g -орбиталь Mn^{4+} . Такой переход энергетически выгоден при параллельном расположении локальных спинов S ионов Mn^{3+} и Mn^{4+} , которые являются ближайшими соседями. Ферромагнитное упорядочение локальных спинов увеличивает вероятность

перескоков e_g -электронов и способствует возникновению металлической проводимости. Однако для высокой проводимости необходимо сильное перекрытие $3d$ -орбиталей марганца и $2p$ -орбиталей кислорода. Считается, что этот параметр контролируется углом связи Mn–O–Mn [4,15]. Чем больше по размерам ион лантаноида, тем больше угол Mn–O–Mn, шире $3d$ -зона и, соответственно, выше температура магнитного упорядочения и проводимость. Углы Mn–O–Mn в манганитах на основе ионов висмута достаточно велики, о чем свидетельствуют кристаллоструктурные исследования [11] и довольно высокая температура Кюри BiMnO_3 . Следовательно, в случае орбитально-разупорядоченной фазы можно ожидать доминирование ферромагнитной части обменных взаимодействий, что противоречит нашему эксперименту. Кроме того, мы не наблюдали перехода к металлической проводимости при легировании BiMnO_3 ионами Sr^{2+} . Поэтому мы полагаем, что в системе BiMnO_3 в интервале концентраций $0,15 \leq x \leq 0,25$, в отличие от редкоземельных манганитов, орбитально-разупорядоченная фаза не реализуется. Температура орбитального разупорядочения в BiMnO_3 , по-видимому, достаточно высока — около 760 К. Именно при этой температуре наблюдается выделение скрытой теплоты превращения [23]. При легировании ионами Sr^{2+} появляются не ян-теллеровские ионы Mn^{4+} и температура орбитального упорядочения постоянно уменьшается, пока не реализуется другой тип орбитального состояния. Состоянию типа орбитального стекла должно соответствовать определенное магнитное состояние с ближним типом магнитного порядка. Поэтому мы полагаем, что состояние спинового стекла в системе $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ реализуется в результате конкуренции между ферромагнитными кластерами с типом ближнего магнитного порядка, свойственного BiMnO_3 , и антиферромагнитными кластерами, в которых орбитали ионов Mn^{3+} заморожены в случайном направлении. По мере увеличения концентрации ионов Sr^{2+} появляется новый тип антиферромагнитных кластеров, обусловленных зарядовым упорядочением.

Таким образом, мы можем заключить, что магнитные свойства системы $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ тесно связаны с такими явлениями, как орбитальное и зарядовое упорядочения. Роль этих явлений, по-видимому, значительно больше, чем в других системах манганитов, вследствие высокой поляризуемости иона Bi^{3+} .

Работа была поддержана Фондом фундаментальных исследований Республики Беларусь (проект Ф01-014), ГПОФИ «Наноматериалы и нанотехнологии» (задание наноматериалы и нанотехнологии 3.3.).

1. M. McCormack and S. Jin, *Appl. Phys. Lett.* **64**, 3045 (1994).
2. Д. Гуденаф, *Магнетизм и химическая связь*, Металлургия, Москва (1968).
3. P.G. De Gennes, *Phys. Rev.* **18**, 141 (1960).
4. H. Kuwahara, Y. Tomioka, A. Asamitsu, Y. Moritomo, and Y. Tokura, *Science* **270**, 961 (1995).
5. F. Sugawara, S. Iida, Y. Syono, and S. Akimoto, *J. Phys. Soc. Jpn.* **20**, 1529 (1965).
6. И.О. Троянчук, В.Н. Деркаченко, *ФТТ* **32**, 2474 (1990).
7. H. Chiba, T. Atou, and Y. Syono, *J. Solid State Chem.* **132**, 139 (1997).
8. C. Frontera, J.L. Garcia-Munoz, A. Llobet, M.A.G. Aranda, C. Ritter, M. Respaud, and J. Vanacken. *J. Phys.: Condens. Matter* **13**, 1071 (2001).
9. J.L. Garcia-Munoz, C. Frontera, M.A.G. Aranda, A. Llobet, and C. Ritter, *Phys. Rev.* **B63**, 064415 (2001).
10. I.O. Troyanchuk, N.V. Kasper, O.S. Mantyskaya, and S.N. Pastushonok, *Sov. Phys.-JETP* **78**, 212 (1994).
11. T. Atou, H. Chiba, K. Ohoyama, Y. Yamaguchi, and Y. Syono, *J. Solid State Chem.* **145**, 639 (1999).
12. I.O. Troyanchuk, N.V. Samsonenko, H. Szymczak, and A. Nabialek, *J. Solid State Chem.* **131**, 144 (1997).
13. K.P. Poeppelmeier, M.E. Leonowicz, and J.M. Longo, *J. Solid State Chem.* **44**, 89 (1982).
14. S.V. Trukhanov, N.V. Kasper, I.O. Troyanchuk et al. *J. Solid State Chem.* **169**, 85 (2002).
15. J.B. Goodenough, A. Wold, R.J. Arnett, and N. Menyuk, *Phys. Rev.* **124**, 373 (1961).
16. Y. Tomioka, A. Asamitsu, H. Kuwahara, and Y. Moritomo, *Phys. Rev.* **B53**, R1689 (1996).
17. C. Frontera, J.L. Garcia-Munoz, A. Llobet, J.S. Lord, and A. Planes, *Phys. Rev.* **B62**, 3381 (2000).
18. M. Hervieu, A. Maignan, C. Martin, N. Nguyen, and B. Raveau, *Chem. Mater.* **13**, 1356 (2001).
19. I.G. Deas, J.F. Mitchell, and P. Schiffer, *Phys. Rev.* **B63**, 172408 (2001).
20. C. Martin, A. Maignan, M. Hervieu, B. Raveau, Z. Jirak, A. Kurbakov, V. Trounov, G. Andre, and F. Bouree, *J. Magn. Magn. Mater.* **205**, 184 (1999).
21. C. Zener, *Phys. Rev.* **82**, 403 (1951).
22. P.G. De Gennes, *Phys. Rev.* **118**, 141 (1960).
23. H. Fagir, H. Chiba, M. Kikuchi, Y. Syono, M. Mansori, P. Satre, and A. Sebaoun, *J. Solid State Chem.* **142**, 113 (1999).

The magnetic phase diagram of $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ manganites

O.S. Mantyskaya, I.O. Troyanchuk, A.N. Chobot, and H. Szymczak

The crystal structure, magnetic and elastic properties of $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ manganites have been investigated experimentally. The following phase transitions were found out: ferromagnet

($x < 0.1$)—spin glass ($0.15 \leq x \leq 0.25$)—charge ordered antiferromagnet ($0.35 \leq x \leq 0.8$). The orbital ordering of the Mn^{3+} ions corresponds to the ferromagnetic state. It is supposed that in the $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ system the orbital ordered phase is not realized in concentration interval $0.15 \leq x \leq 0.35$. In a range $0.25 \leq x \leq 0.8$ the samples exhibit the first-order phase transition which is ascribed to the ordering of the Mn^{3+}

and Mn^{4+} ions in the ratio 1:1 ($x \leq 0,6$) and 1:3 ($x \geq 0,7$). The antiferromagnetic charge ordered phase and the spinglass one coexist in the samples with $0.25 < x < 0.35$, what is apparently caused by the martensitic character of the charge order—disorder phase transition. A hypothetic magnetic phase diagram is constructed.