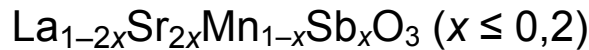


Кристаллическая структура и магнитные взаимодействия в твердых растворах



Д.В. Карпинский^{1,2}, И.О. Троянчук^{1,2}, М.В. Силибин¹, С.А. Гаврилов¹, М.В. Бушинский²,
В. Сиколенко³, В. Сиренко⁴, Д. Теббенс⁵

¹Национальный исследовательский университет «МИЭТ», г. Зеленоград, Россия

E-mail: karpinsky@physics.by

²НПЦ НАН Беларуси по материаловедению, г. Минск, Беларусь

³Объединенный институт ядерных исследований, г. Дубна, Россия

⁴Физико-технический институт низких температур им. Б.И. Веркина НАН Украины
пр. Ленина, 47, г. Харьков, 61103, Украина

⁵Helmholtz Zentrum Berlin for Materials and Energy, Berlin, Germany

Статья поступила в редакцию 20 июля 2015 г., опубликована онлайн 23 октября 2015 г.

Проведены исследования кристаллической структуры и магнитных свойств стехиометрических составов $\text{La}_{1-2x}\text{Sr}_{2x}\text{Mn}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_3$ ($0,1 \leq x \leq 0,2$), в которых ионы марганца находятся в трехвалентном состоянии. При комнатной температуре эти соединения имеют ромбоэдрическую структуру, понижение температуры вызывает структурный переход в орторомбическую фазу без признаков орбитального упорядочения. Соединения с $x \leq 0,2$ характеризуются наличием дальнего ферромагнитного порядка, намагниченность их уменьшается с увеличением концентрации ионов-заместителей. Предполагается, что ферромагнетизм обусловлен разрушением орбитального упорядочения и существенной гибридизацией e_g -орбиталей Mn^{3+} и $2p$ -орбиталей кислорода.

Проведено дослідження кристалічної структури і магнітних властивостей стехіометричних складів $\text{La}_{1-2x}\text{Sr}_{2x}\text{Mn}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_3$ ($0,1 \leq x \leq 0,2$), в яких іони марганцю знаходяться в тривалентному стані. При кімнатній температурі ці сполуки мають ромбоєдричну структуру, зниження температури викликає структурний перехід в орторомбічну фазу без ознак орбітального упорядкування. Сполуки з $x \leq 0,2$ характеризуються наявністю далекого феромагнітного порядку, їх намагніченість зменшується зі збільшенням концентрації іонів-замісників. Передбачається, що феромагнетизм обумовлено руйнуванням орбітального упорядкування та суттєвою гібридизацією e_g -орбіталей Mn^{3+} та $2p$ -орбіталей кисню.

PACS: 61.05.F– Дифракция и рассеяние нейтронов;

75.50.Dd Неметаллические ферромагнитные материалы;

75.30.Et Обменные и сверхобменные взаимодействия;

75.60.Ej Кривые намагничивания, гистерезис, эффект Баркхаузена и связанные эффекты.

Ключевые слова: орбитальное упорядочение, обменное взаимодействие, ферромагнитное состояние, манганиты.

Введение

Ферромагнетизм в манганитах $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ ($\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) традиционно объясняется в рамках модели двойного обмена, предложенного Зенером [1]. Замещение щелочноземельными элементами приводит к появлению разновалентных ионов марганца, что сопровождается изменением типа проводимости и вызывает пере-

ход в ферромагнитное состояние. Модель двойного обмена предполагает реальный перенос e_g -электронов между ионами Mn^{3+} и Mn^{4+} , при этом коллинеарная ориентация спинов локализованных t_{2g} -электронов энергетически более выгодна.

Наряду с моделью двойного обмена существует модель сверхобменных взаимодействий, которая предполагает виртуальный перенос носителей заряда между

локализованными электронами [2]. Предполагается, что виртуальный перенос заряда между наполовину заполненными (half-filled) орбиталями локализованных t_{2g} -электронов обуславливает антиферромагнитные взаимодействия; ферромагнитный характер сверхобменных взаимодействий вызван виртуальным переносом e_g^1 -электронов на незаполненные e_g -орбитали ближайших ионов марганца [3].

Исследования парамагнитной восприимчивости стехиометрического соединения LaMnO_3 свидетельствуют о ферромагнитных взаимодействиях выше температуры орбитального порядка (750 К) с константой Вейсса около 160 К [4,5]. В соединении LaMnO_3 сверхобменные взаимодействия между e_g -электронами в плоскости (001) являются ферромагнитными, а обменные взаимодействия вдоль оси c между t_{2g} -электронами — антиферромагнитными. Таким образом, для формирования дальнего ферромагнитного порядка необходимо изменение характера химической связи Mn–O вдоль оси c элементарной ячейки.

Установлено, что системы, содержащие ионы марганца только в $3+$ окислительном состоянии, характеризуются наличием дальнего ферромагнитного порядка ($\text{LaMn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$, $\text{LaMn}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_3$) [4,6–8]. Авторы [9] предположили, что ферромагнетизм в системе $\text{LaMn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ обусловлен локальной переориентацией орбиталей марганца, находящихся вблизи ионов Ga^{3+} . Однако экспериментальные факты противоречат модели однородного ферромагнитного упорядочения при наличии кооперативного орбитального порядка. Согласно измерениям динамической магнитной восприимчивости, $\text{LaMn}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{O}_3$ не является однородным ферромагнетиком: этот состав содержит антиферромагнитные кластеры в ферромагнитной матрице [10]. Диэлектрическое ферромагнитное состояние было обнаружено в орбитально разупорядоченном манганите $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{0,85}\text{Nb}_{0,15}\text{O}_3$, в котором ионы разновалентного марганца, по-видимому, также отсутствуют [11].

Известно, что в системах, содержащих ионы марганца только в $3+$ окислительном состоянии, усиление антиферромагнитной компоненты обменных взаимодействий сопровождается уменьшением угла связи Mn–O–Mn [12,13]. Следует отметить, что угол связи Mn–O–Mn определяет величину гибридизации e_g -орбиталей марганца и $2p$ -орбиталей кислорода и таким образом влияет на характер химической связи Mn–O. Вероятно, магнитные свойства манганитов, содержащих только ионы Mn^{3+} , могут быть объяснены в модели сверхобменных взаимодействий, в которой тип обменных взаимодействий определяется характером химических связей Mn–O.

Чтобы выяснить природу ферромагнитного упорядочения в манганитах, не содержащих разновалентные ионы марганца, нами проведены исследования кристаллической структуры и магнитных свойств составов

$\text{La}_{1-2x}\text{Sr}_{2x}\text{Mn}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_3$. В настоящей работе показано, что замещение ионами сурьмы стабилизирует $3+$ окислительное состояние ионов марганца, магнитные свойства составов определяются только магнитной подрешеткой ионов Mn^{3+} . Показано, что твердые растворы сохраняют ромбоэдрическую структуру при комнатной температуре, химическое замещение приводит к незначительному изменению параметров кристаллической структуры, при которой изменяется характер сверхобменных взаимодействий.

Эксперимент

Поликристаллические образцы $\text{La}_{1-2x}\text{Sr}_{2x}\text{Mn}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_3$ ($x = 0,1; 0,15; 0,2$) получены методом твердофазных реакций по обычной керамической технологии. Исходные реактивы высокой чистоты La_2O_3 , Mn_2O_3 , Sb_2O_5 , SrCO_3 взяты в стехиометрическом соотношении, тщательно смешаны в планетарной шаровой мельнице фирмы RETSCH. Синтез образцов проводился в два этапа. Вначале образцы обжигались при температуре 1200°C в течение 5 часов. Окончательный синтез проводился при температуре 1500°C на воздухе в течение 7 часов. Затем образцы охлаждались со скоростью $300^\circ\text{C}/\text{ч}$ до температуры 300°C . Рентгеноструктурный анализ проводился на дифрактометре DRON-3M с использованием K_α -излучения Cu. Нейтронографические исследования проведены на порошковом дифрактометре высокого разрешения HRPT (Paul Scherrer Institute). Уточнение кристаллической и магнитной структур проводилось по методу Ритвельда с использованием программы FullProf [14]. Магнитные измерения выполнены на установке для измерения физических свойств (PPMS Cryogenic Ltd). Распределение зарядовой плотности вычислено на основании данных нейтронографических и рентгеноструктурных исследований, визуализация карт зарядовой плотности выполнена с помощью программы Vesta.

Результаты и обсуждение

Структурные исследования позволили точно определить параметры кристаллической структуры и заселенность ионных позиций. Данные нейтронографии свидетельствуют о последовательном изменении параметров кристаллической структуры при увеличении концентрации ионов заместителей, при этом составы характеризуются стехиометрическим содержанием кислорода.

Результаты структурных исследований твердых растворов $\text{La}_{1-2x}\text{Sr}_{2x}\text{Mn}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_3$ свидетельствуют о том, что кристаллическая структура составов с замещением $x \leq 0,2$ является ромбоэдрической при комнатной температуре. Увеличение концентрации ионов заместителей приводит к незначительному увеличению объема элементарной ячейки твердых растворов и

уменьшению структурных искажений (см. табл. 1). С ростом концентрации ионов Sr и Sb координаты ионов кислорода незначительно смещаются в сторону позиций, характерных для идеальной структуры перовскита, при этом несколько удлиняется связь Mn–O и увеличивается угол Mn–O–Mn. Следует отметить, что

ионный радиус ионов Sb^{5+} лишь незначительно меньше ионного радиуса ионов Mn^{3+} и более чем на 10% превышает ионный радиус иона Mn^{4+} в том же координационном окружении [15]. Выбранная схема замещения способствует стабилизации окислительного состояния $3+$ для ионов марганца. Отметим, что ионный радиус

Таблица 1. Параметры элементарной ячейки, длины и углы связей между ионами марганца и кислорода, величины магнитных моментов ионов, вычисленные для составов $\text{La}_{1-2x}\text{Sr}_{2x}\text{Mn}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_3$ ($x = 0,1; 0,15; 0,2$) на основании нейтронографических данных

Состав	$x = 0,1$	$x = 0,15$	$x = 0,2$	$x = 0,1$
T, K	2	2	2	300
Пространственная группа	$Pnma$	$Pnma$	$Pnma$	$R-3c$
$a, \text{Å}$	5,5178(1)	5,5289(1)	5,5423(1)	5,5618(1)
$b, \text{Å}$	7,8134(2)	7,8260(2)	7,8452(2)	5,5618(1)
$c, \text{Å}$	5,5585(2)	5,5662(2)	5,5753(1)	13,4651(2)
$V, \text{Å}^3$	239,64(5)	240,84(6)	242,42(8)	360,723(8)
La/Sr	4c	4c	4c	6a
x	0,5144(2)	0,5117(3)	0,5141(3)	0
y	0,25	0,25	0,25	0
z	0,0032(3)	0,0015(4)	0,0028(4)	0,25
$B_{\text{iso}}, \text{Å}^2$	0,73(1)	0,91(2)	0,83(1)	1,10(2)
Mn/Sb (0,0,0)	4a	4a	4a	6b
$B_{\text{iso}}, \text{Å}^2$	0,38(2)	0,28(1)	0,24(1)	0,21(4)
O1	4c	4c	4c	18e
x	0,9944(4)	0,9927(6)	0,9942(5)	0,5508(1)
y	0,25	0,25	0,25	0
z	0,9374(3)	0,9371(3)	0,9393(3)	0,25
$B_{\text{iso}}, \text{Å}^2$	1,04(3)	0,97(3)	0,94(3)	1,65(1)
O2	8d	8d	8d	
x	0,2660(2)	0,2674(7)	0,2669(3)	
y	0,0335(1)	0,0326(4)	0,0319(2)	
z	0,2345(2)	0,2333(6)	0,2310(3)	
$B_{\text{iso}}, \text{Å}^2$	1,27(2)	1,85(3)	1,31(3)	
Mn–O(1), Å	1,984(1)	1,988(3)	1,991(1)	1,9791(5)
Mn–O(2), Å	1,980(1)	1,980(4)	1,977(2)	
Mn–O(2), Å	1,978(1)	1,985(2)	1,995(2)	
Mn–O(1)–Mn, град	159,72(1)	159,58(1)	160,33(1)	163,58(5)
Mn–O(2)–Mn, град	163,20(5)	163,31(4)	163,37(7)	
M, μ_B	3,28(2)	2,91(3)	2,42(2)	
$R_p/R_{wp}, \%$	3,34/4,43	3,87/4,95	3,42/4,57	4,13/5,53
$R_{\text{Bragg}}, \%$	2,26	2,74	2,34	2,65
Магнитный R-фактор	1,95	4,26	3,81	
χ^2	2,27	3,24	2,89	3,64

Mn^{3+} практически на 20% больше ионного радиуса ионов Mn^{4+} .

При понижении температуры происходит фазовый переход в орторомбическую структуру, характерную для исходного соединения $LaMnO_3$. Данный переход наблюдается для всех рассматриваемых составов. Для $x = 0,1$ температура перехода $T_O \approx 250$ К, с увеличением концентрации ионов-заместителей температура перехода уменьшается и для $x = 0,2$ $T_O \approx 180$ К. Ниже температуры перехода изменение параметров структуры носит монотонный характер, какие-либо структурные аномалии не обнаружены. При увеличении концентрации ионов-заместителей структура составов при $T = 2$ К также характеризуется уменьшением структурных искажений (см. табл. 1). Длины химической связи $Mn-O_{1,2}$ практически одинаковые для ионов кислорода, находящихся в различных структурных позициях (разность составляет менее 1%); углы связи $Mn-O_{1,2}-Mn$ незначительно увеличиваются с увеличением концентрации ионов-заместителей, разность в величинах углов

связей не превышает 2%. Таким образом, структурные данные, полученные на основе нейтронографических исследований, свидетельствуют об отсутствии орбитального упорядочения, характерного для исходного соединения $LaMnO_3$.

Следует отметить, что при уменьшении температуры, наряду с характерными структурными изменениями, на нейтронограммах соединений появляются рефлексы, обусловленные когерентным магнитным рассеянием нейтронов (рис. 1, вставка). Анализ дифрактограмм свидетельствует о наличии дальнего ферромагнитного порядка во всех рассматриваемых составах, при этом вычисленный магнитный момент существенно уменьшается с увеличением ионов стронция и сурьмы (табл. 1). Уточнение магнитной структуры позволило определить величину и направление магнитного момента относительно элементарной ячейки. Полученные данные свидетельствуют о том, что магнитный момент преимущественно направлен вдоль параметра b элементарной ячейки, компонента магнитного момента вдоль параметра c составляет ~30%, вдоль параметра a — ~10%. Изменение температуры не приводит к перестройке магнитной структуры вплоть до температуры магнитного перехода, указанное поведение характерно для всех рассматриваемых соединений.

Данные о магнитной структуре составов, полученные методом нейтронографии, хорошо согласуются с результатами исследования намагниченности. На рис. 2 представлены температурные зависимости намагниченности составов, полученные в поле 0,02 Тл. Кривые намагниченности указывают на формирование дальнего ферромагнитного порядка для $x = 0,1$ и $0,15$ при температурах ~175 и ~145 К соответственно. Следует отметить, что температура перехода в магнитоупорядоченное состояние существенно уменьшается с увеличением концентрации ионов-заместителей, что обусловлено диамагнитным разбавлением магнитной подрешетки, сформированной ионами марганца. Температурный

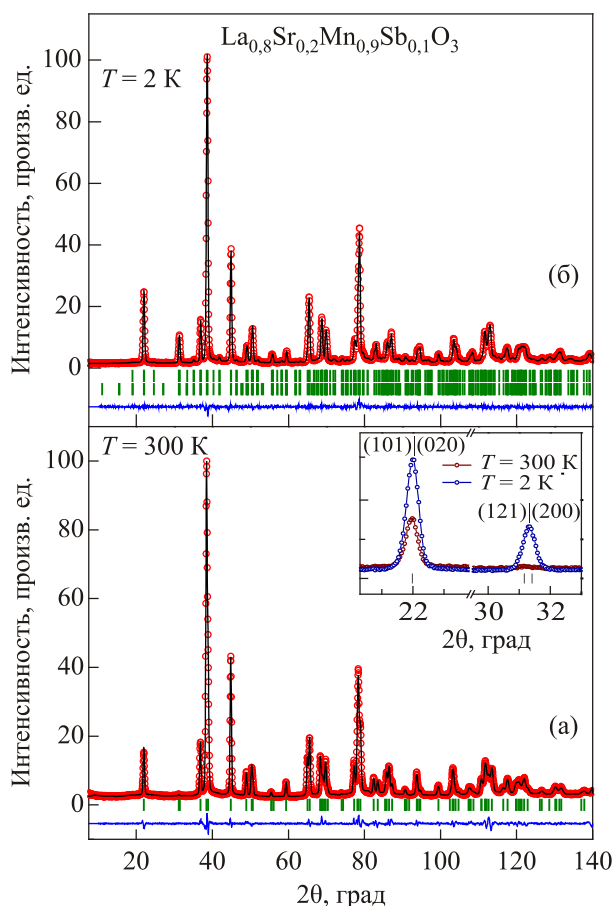


Рис. 1. (Онлайн в цвете) Экспериментальный и рассчитанный профили нейтронограммы $La_{0,8}Sr_{0,2}Mn_{0,9}Sb_{0,1}O_3$, полученные при $T = 2$ К (орторомбическая фаза) и 300 К (ромбоэдрическая фаза). Штрихами отмечено расположение рефлексов структурной фазы (а), структурной и магнитной фаз (б), верхний и нижний ряды соответственно). На вставке показана эволюция магнитных рефлексов.

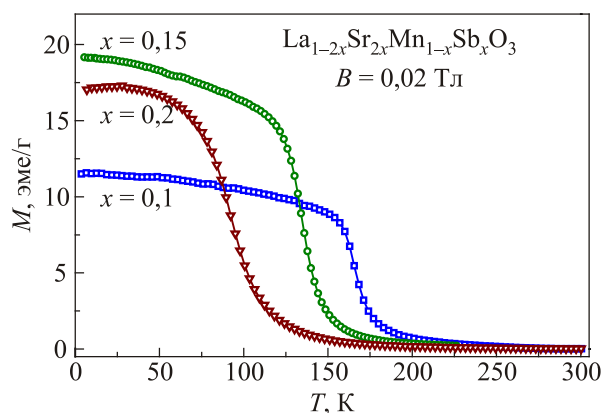


Рис. 2. (Онлайн в цвете) Температурные зависимости намагниченности $La_{1-2x}Sr_{2x}Mn_{1-x}Sb_xO_3$ ($x = 0,1; 0,15, 0,2$), полученные в поле $T = 0,02$ Тл.

интервал перехода в магнитоупорядоченное состояние увеличивается с увеличением уровня замещения, и для $x = 0,2$ составляет более 50 К, что свидетельствует о формировании неоднородного магнитного состояния.

На рис. 3 представлены полевые зависимости намагниченности, полученные при 5 К. Эти зависимости характеризуются малой коэрцитивной силой (100–200 Э), что свидетельствует о слабой магнитной анизотропии составов. Максимальной намагниченностью насыщения обладает $x = 0,1$, что хорошо согласуется с величиной магнитного момента, вычисленной на основании нейтронографических данных. Увеличение концентрации ионов-заместителей до $x = 0,15$ приводит к незначительному уменьшению намагниченности. Характер кривой намагниченности для $x = 0,2$ свидетельствует о его неоднородном магнитном состоянии, которое изменяется в сильных магнитных полях: намагниченность резко увеличивается с ростом магнитного поля до 0,2 Тл и при дальнейшем увеличении магнитного поля до 7 Тл продолжает медленно увеличиваться. Дальнейший рост магнитного поля не приводит к росту намагниченности, намагниченность насыщения соответствует величинам, характерным для соединений с меньшим уровнем замещения.

Результаты нейтронографических исследований и данные по намагниченности позволяют сделать вывод о магнитной структуре и характере магнитных взаимодействий. Данные нейтронографии свидетельствуют об отсутствии орбитального упорядочения в рассматриваемых соединениях, заселенность ионных позиций также соответствует химической формуле $\text{La}_{1-2x}\text{Sr}_{2x}\text{Mn}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_3$, согласно которой ионы марганца находятся преимущественно в 3^+ окислительном состоянии, содержание ионов Mn^{4+} пренебрежимо мало.

Следует отметить, что длины связей $\text{Mn}-\text{O}_{1,2}$ и углы связи $\text{Mn}-\text{O}_{1,2}-\text{Mn}$ в значительной степени определяют знак сверхобменных взаимодействий между ионами марганца. Согласно работе [3], сверхобменные взаимодействия в исходном соединении LaMnO_3 между

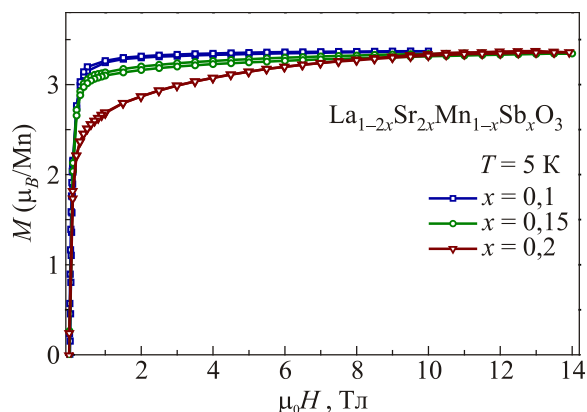


Рис. 3. (Онлайн в цвете) Полевые зависимости намагниченности $\text{La}_{1-2x}\text{Sr}_{2x}\text{Mn}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_3$ ($x = 0,1; 0,15, 0,2$) при $T = 5$ К.

ионами Mn^{3+} через ионы кислорода O_2 носят ферромагнитный характер, в то время как обменные взаимодействия вдоль цепочек $\text{Mn}-\text{O}_1-\text{Mn}$ антиферромагнитные.

Полученные структурные данные для соединений $\text{La}_{1-2x}\text{Sr}_{2x}\text{Mn}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_3$ свидетельствуют о слабом искажении кислородных октаэдров. Длины характерных связей $\text{Mn}-\text{O}_{1,2}$ практически одинаковы, углы связи $\text{Mn}-\text{O}_{1,2}-\text{Mn}$ также слабо отличаются друг от друга и составляют около 160° . При увеличении концентрации ионов-заместителей происходит увеличение углов связи $\text{Mn}-\text{O}_{1,2}-\text{Mn}$, при этом угол $\text{Mn}-\text{O}_1-\text{Mn}$ увеличивается быстрее (см. табл. 1). Вероятно, изменение углов связи приводит к изменению характера химических связей $\text{Mn}-\text{O}$, что обуславливает изменение магнитной структуры составов.

Карты зарядовой плотности, построенные для выбранных сечений орторомбической элементарной решетки, позволяют проследить эволюцию гибридизации e_g -орбиталей марганца и $2p$ -орбиталей кислорода при изменении концентрации ионов-заместителей (рис. 4, данные приведены для $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$ [16] и $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Mn}_{0,8}\text{Sb}_{0,2}\text{O}_3$). При увеличении концентрации ионов-заместителей заметно увеличение углов связи $\text{Mn}-\text{O}_{1,2}-\text{Mn}$, усиливается гибридизация e_g -орбиталей марганца и $2p$ -орбиталей кислорода, что обуславливает увеличение ковалентной компоненты химической связи $\text{Mn}-\text{O}$. Усиление ковалентности химической связи $\text{Mn}-\text{O}$ способствует стабилизации ферромагнитной компоненты обменных взаимодействий между ионами Mn^{3+} [17]. Химическая связь $\text{Mn}-\text{O}_2$ характеризуется заметно большей степенью ковалентности (по сравнению со связью $\text{Mn}-\text{O}_1$), что обеспечивает доминирование ферромагнитных обменных взаимодействий в плоскости ab .

При увеличении концентрации x угол связи $\text{Mn}-\text{O}_1-\text{Mn}$ увеличивается быстрее, чем угол $\text{Mn}-\text{O}_2-\text{Mn}$ (см. табл. 1), что приводит к более быстрому росту ковалентной компоненты связи $\text{Mn}-\text{O}_1$. Таким образом, увеличение концентрации ионов-заместителей приводит к усилению ковалентности химических связей вдоль цепочек $\text{Mn}-\text{O}_1-\text{Mn}$ и $\text{Mn}-\text{O}_2-\text{Mn}$. Положительная компонента сверхобменных взаимодействий становится доминирующей вдоль всех пространственных направлений.

Для сравнения построена карта зарядовой плотности для орторомбической ячейки $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$ при температуре 10 К [16] (плоскость (111)). Следует отметить, что в данном соединении наблюдается анизотропный характер ковалентных связей $\text{Mn}-\text{O}_{1,2}$, что наиболее заметно для химических связей, расположенных в плоскости ab . Полученные данные хорошо согласуются с результатами исследования кристаллической структуры и магнитных взаимодействий, выполненных для исходного соединения [3,18], согласно которым обменные взаимодействия в плоскости ab преимущест-

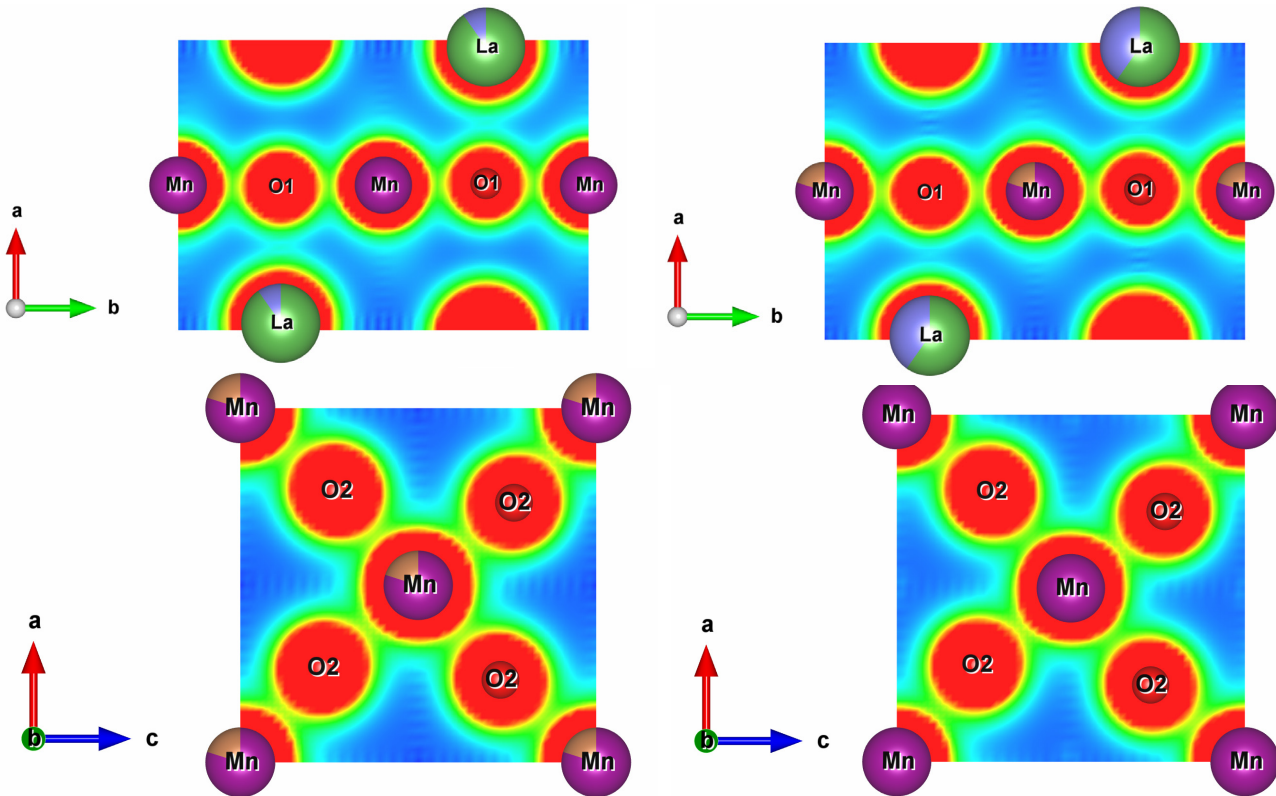


Рис. 4. (Онлайн в цвете) Карты распределения зарядовой плотности составов $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$ и $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Mn}_{0,8}\text{Sb}_{0,2}\text{O}_3$ (слева направо) полученные для орторомбической ячейки при $T = 2$ К (плоскости (010) и (001)).

венно ферромагнитные, а между плоскостями — антиферромагнитные. Данные, полученные для замещенных составов, свидетельствуют об изменении характера химических связей и их геометрии при увеличении концентрации ионов-заместителей.

Авторы полагают, что магнитная структура замещенных составов обусловлена конкуренцией положительных и отрицательных сверхобменных взаимодействий между изовалентными ионами Mn^{3+} . Полученные результаты свидетельствуют о том, что химическое замещение, согласно формуле $\text{La}_{1-2x}\text{Sr}_{2x}\text{Mn}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_3$, приводит к изменению параметров кристаллической структуры, при котором происходит увеличение ковалентной составляющей химической связи $\text{Mn}-\text{O}_{1,2}$, изменяется пространственная ориентация e_g -орбиталей Mn^{3+} и $2p$ -кислорода, приобретая анизотропный характер. Ковалентная компонента химической связи стабилизирует положительные обменные взаимодействия между ионами Mn^{3+} , что способствует стабилизации дальнего ферромагнитного упорядочения в рассматриваемых манганитах, при этом диамагнитное разбавление магнитной подрешетки ионов марганца приводит к уменьшению намагниченности составов.

Заключение

В результате структурных исследований и измерения намагниченности показано, что манганиты

$\text{La}_{1-2x}\text{Sr}_{2x}\text{Mn}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_3$ ($0,1 < \text{Sb}^{5+} < 0,2$) являются преимущественно ферромагнитными с T_c до 175 К, несмотря на отсутствие эффекта смешанной валентности ионов марганца. Кристаллическая структура составов при комнатной температуре ромбоэдрическая, при понижении происходит структурный переход в орторомбическую фазу без признаков орбитального упорядочения. С увеличением содержания ионов-заместителей температура Кюри несколько уменьшается вследствие диамагнитного разбавления. Более низкое значение магнитного момента, чем можно ожидать в чисто ионной модели химической связи, можно связать с наличием незначительной доли антиферромагнитных взаимодействий, которые появляются из-за локальной флуктуации угла связи $\text{Mn}-\text{O}-\text{Mn}$. Увеличение угла связи $\text{Mn}-\text{O}-\text{Mn}$ приводит к увеличению ковалентной составляющей химической связи и возрастанию ферромагнитной компоненты.

Работа поддержана Российским научным фондом (проект №15-19-20038).

1. C. Zener, *Phys. Rev.* **82**, 403 (1951).
2. C. Şen, G. Alvarez, and E. Dagotto, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 127202 (2007).
3. J. Rodríguez-Carvajal, M. Hennion, F. Moussa, A.H. Moudden, L. Pinsard, and A. Revcolevschi, *Phys. Rev. B* **57**, R3189 (1998).

4. J.S. Zhou and J.B. Goodenough, *Phys. Rev. B* **60**, R15002 (1999).
5. F. Moussa, M. Hennion, J. Rodriguez-Carvajal, H. Moudden, L. Pinsard, and A. Revcolevschi, *Phys. Rev. B* **54**, 15149 (1996).
6. J. Blasco, J. García, J. Campo, M.C. Sánchez, and G. Subías, *Phys. Rev. B* **66**, 174431 (2002).
7. J.S. Zhou and J.B. Goodenough, *Phys. Rev. B* **77**, 172409 (2008).
8. J.S. Zhou, H.Q. Yin, and J.B. Goodenough, *Phys. Rev. B* **63**, 184423 (2001).
9. J. Farrell and G.A. Gehring, *New J. Phys.* **6**, 168 (2004).
10. D. Rinaldi, R. Caciuffo, J.J. Neumeier, D. Fiorani, and S.B. Oseroff, *J. Magn. Magn. Mater.* **272–276**, E571 (2004).
11. I.O. Troyanchuk, M.V. Bushinsky, H. Szymczak, K. Bärner, and A. Maignan, *Eur. Phys. J. B* **28**, 75 (2002).
12. J.L. García-Muñoz, J. Fontcuberta, B. Martínez, A. Seffar, S. Piñol, and X. Obradors, *Phys. Rev. B* **55**, R668 (1997).
13. O. Chmaissem, B. Dabrowski, S. Kolesnik, J. Mais, J.D. Jorgensen, and S. Short, *Phys. Rev. B* **67**, 094431 (2003).
14. J.R.-C.T. Roisnel, *Materials Science Forum* **378**, 118 (2001).
15. R. Shannon, *Acta Crystallogr., Sect. A* **32**, 751 (1976).
16. B. Dabrowski, X. Xiong, Z. Bukowski, R. Dybziński, P.W. Klamut, J.E. Siewenie, O. Chmaissem, J. Shaffer, C.W. Kimball, J.D. Jorgensen, and S. Short, *Phys. Rev. B* **60**, 7006 (1999).
17. P. Ravindran, A. Kjekshus, H. Fjellvåg, A. Delin, and O. Eriksson, *Phys. Rev. B* **65**, 064445 (2002).
18. J.S. Zhou and J.B. Goodenough, *Phys. Rev. B* **91**, 064414 (2015).

Crystal structure and magnetic exchange in solid solutions $\text{La}_{1-2x}\text{Sr}_{2x}\text{Mn}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_3$ ($x \leq 0.2$)

D.B. Karpinsky, I.O. Troyanchuk, M.B. Silibin, S.A. Gavrilov, M.V. Bushinsky, V. Sikolenko, V. Sirenko, and D. Tebbens

The crystal structure and magnetic properties for stoichiometric $\text{La}_{1-2x}\text{Sr}_{2x}\text{Mn}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_3$ ($0.1 \leq x \leq 0.2$) compositions with a manganese ions in the 3+ oxidation state are studied. The rhombohedral structure at ambient temperatures transforms at cooling to an orthorhombic one without any signature of orbital ordering. Compositions with $x \leq 0.2$ reveal a ferromagnetic ordering, their magnetization decreases with a growing content of substitutions. The observed ferromagnetism is assumed to stem from disordering of orbitals and significant hybridization between e_g orbitals of Mn^{3+} and $2p$ orbitals of oxygen.

PACS: 61.05.F– Neutron diffraction and scattering;
 75.50.Dd Nonmetallic ferromagnetic materials;
 75.30.Et Exchange and superexchange interactions;
 75.60.Ej Magnetization curves, hysteresis, Barkhausen and related effects.

Keywords: orbital ordering, exchange interaction, ferromagnetic state, manganites.