

PACS: 75.85.+t, 61.05.cp, 76.30.-v, 75.30.Cr

Т.Н. Тарасенко¹, З.Ф. Кравченко¹, А.С. Мазур¹, В.И. Каменев¹,
Н.Е. Письменова¹, О.Ф. Демиденко², О.В. Игнатенко², Г.И. Маковецкий²,
А.М. Панасевич², К.И. Янушкевич², А.И. Товстолыткин³,
А.Н. Погорелый³, Т.И. Полек³

ОСОБЕННОСТИ МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ СИСТЕМЫ $\text{Vi}_x\text{La}_{1-x}\text{MnO}_3$ ($0.2 \leq x \leq 0.6$): СВЯЗЬ С УСЛОВИЯМИ СИНТЕЗА ПОД ДАВЛЕНИЕМ

¹Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины
ул. Р. Люксембург, 72, г. Донецк, 83114, Украина,

²ГО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению»
ул. П. Бровки, 19, г. Минск, 220072, Беларусь

³Институт магнетизма НАН и МОН Украины
бульв. Акад. Вернадского, 36-б, г. Киев, 03142, Украина

Статья поступила в редакцию 26 июля 2013 года

С целью исследования кристаллических и магнитных свойств мультиферроика ViMnO_3 , разбавленного лантаном, синтезирована серия образцов $\text{Vi}_x\text{La}_{1-x}\text{MnO}_3$ ($0.2 \leq x \leq 0.6$) методом соосаждения гидроокисей. Использовались два режима синтеза в твердой фазе: I – прессование при $P = 0.2 \text{ GPa}$ и обжиг при $800 \text{ }^\circ\text{C}$ (20 h) и II – компактирование при $P = 4 \text{ GPa}$ и $T = 1000 \text{ }^\circ\text{C}$ (60 s). При синтезе I составы с $x = 0.2$ и 0.4 имеют псевдокубическую $R\bar{3}m$ -структуру (как у LaMnO_3), а образец с $x = 0.6$ – моноклинную $C2$ -структуру (как у ViMnO_3). Магнитные и резонансные исследования в диапазоне $77 \leq T \leq 850 \text{ K}$ показали, что в образцах I магнитное упорядочение отсутствует. Из зависимостей обратной интенсивности электронного спинового резонанса (ЭСР) от температуры для всех образцов оценено значение парамагнитной температуры Кюри ($51 \leq \theta \leq 61 \text{ K}$). Условия синтеза II оказались оптимальными для получения ферромагнитного (ФМ) $\text{Vi}_{0.4}\text{La}_{0.6}\text{MnO}_3$ ($T_C = 105 \text{ K}$), удельная намагниченность $\sigma(T)$ которого при 100 K на два порядка превышает σ остальных образцов. Предполагается наличие ФМ-кластеров в этом составе при $T_C < T < T^$ (где $T^* \approx 510 \text{ K}$ – температура потери ближнего магнитного порядка).*

Ключевые слова: нанопорошки, мультиферроики, висмут-лантановые манганиты, моноклинная структура, псевдокубическая структура, магнитные свойства, электронный спиновый резонанс

З метою дослідження кристалічних і магнітних властивостей мультиферроїка ViMnO_3 , розведеного лантаном, синтезовано серію зразків $\text{Vi}_x\text{La}_{1-x}\text{MnO}_3$ ($0.2 \leq x \leq 0.6$) мето-

© Т.Н. Тарасенко, З.Ф. Кравченко, А.С. Мазур, В.И. Каменев, Н.Е. Письменова, О.Ф. Демиденко, О.В. Игнатенко, Г.И. Маковецкий, А.М. Панасевич, К.И. Янушкевич, А.И. Товстолыткин, А.Н. Погорелый, Т.И. Полек, 2013

дом співсадженья гідроксидів. Використовано два режими синтезу в твердій фазі: I – пресування при $P = 0.2 \text{ GPa}$ та випал при 800°C (20 h) і II – компактування при $P = 4 \text{ GPa}$ та $T = 1000^\circ\text{C}$ (60 s). При синтезі I склади з $x = 0.2$ і 0.4 мають псевдокубічну $R\text{m}3\text{m}$ -структуру (як у LaMnO_3), а зразок $x = 0.6$ – моноклінну $C2$ -структуру (як у BiMnO_3). Магнітні та резонансні дослідження в діапазоні $77 \leq T \leq 850 \text{ K}$ показали, що у зразках I магнітне упорядкування відсутнє. Із залежностей зворотної інтенсивності електронного спінового резонансу (ЕСР) від температури для всіх зразків оцінено значення парамагнітної температури Кюри ($51 \leq \theta \leq 61 \text{ K}$). Умови синтезу II виявились оптимальними для отримання ферромагнітного (ФМ) $\text{Bi}_{0.4}\text{La}_{0.6}\text{MnO}_3$ ($T_C = 105 \text{ K}$), питома намагніченість $\sigma(T)$ якого при 100 K на два порядки перевищує σ решти зразків. Передбачається наявність ФМ-кластерів у цьому складі при $T_C < T < T^*$, де $T^* \approx 510 \text{ K}$ – температура втрати ближнього магнітного порядку.

Ключові слова: нанопорошки, мультифероїки, вісмут-лантанові манганіти, моноклінна структура, псевдокубічна структура, магнітні властивості, електронний спіновий резонанс

1. Введение

Твердые растворы на основе мультиферроика BiMnO_3 и антиферромагнетика (АФМ) LaMnO_3 являются примером систем с сильной взаимосвязью магнитных и электрических свойств. Изучение их представляет научный и практический интерес. Разбавленный лантаном манганит висмута может быть использован в качестве магнитного изолирующего барьера спиновых фильтров [1]. Оба манганита обладают структурой перовскита, однако для структуры BiMnO_3 характерны моноклинные, а для LaMnO_3 – орторомбические (или ромбоэдрические) искажения.

BiMnO_3 – мультиферроик с температурами ФМ-упорядочения $T_C = 100 \text{ K}$ и ферроэлектрического упорядочения $\sim 750\text{--}780 \text{ K}$ [2–4]. Искажения перовскитовой структуры BiMnO_3 вызваны сильной поляризацией ионов висмута и ян-теллеровской природой активных ионов марганца.

LaMnO_3 является диэлектриком и слоистым АФМ с температурой Нееля $T_N = 140 \text{ K}$, в котором соседние ФМ-слои ионов Mn^{3+} упорядочены антиферромагнитно (структура A -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 [5–7]. В рамках модели сверхобменных взаимодействий переход АФМ–ФМ в манганитах, наблюдающийся при увеличении концентрации четырехвалентных ионов марганца, связывается с разрушением статического упорядочения d_z^2 -орбиталей ионов Mn^{3+} [8].

Цель работы – изучение влияния условий синтеза на кристаллическую структуру и магнитные свойства мультиферроика BiMnO_3 , разбавленного лантаном, в том числе составов, подверженных воздействию квазигидростатических давлень при синтезе из наноразмерных порошков.

2. Синтез образцов и методики эксперимента

Серия твердых растворов системы $\text{Bi}_x\text{La}_{1-x}\text{MnO}_3$ ($0.2 \leq x \leq 0.6$) синтезирована методом совместного осаждения гидроокисей. Методика синтеза подобна описанной в работе [9] при получении нанопорошков $\text{Bi}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{MnO}_3$ и BiMnO_3 . Для достижения кристаллической однофазности исходные нанопорошки (~ 90 nm) подвергали двум способам обработки: I – прессованию в таблетки в форме параллелепипеда размерами $5 \times 5 \times 15$ mm (при давлении в пресс-форме $P = 0.2$ GPa) и обжигу при 800°C (20 h); II – компактированию в аппаратах высокого давления в течение 60 s при $P = 4$ GPa и 1000°C . Подобное компактирование нанопорошков $\text{Bi}_x\text{La}_{1-x}\text{MnO}_3$ ($x = 0.8$ и 1.0) дало хороший результат при 750°C и $P = 5$ GPa [9]¹.

Кристаллическая структура и фазовый состав полученных твердых растворов изучены методом рентгенографического анализа на порошках в $\text{Cu } K_\alpha$ -излучении в режиме набора информации по точкам. Время набора информации в точке составляло $\Delta t = 3$ s, шаг сканирования по углу $\Delta 2\theta = 0.03^\circ$.

Для получения спектров электронного парамагнитного резонанса использован спектрометр ELEXSYS E500 (Bruker BioSpin GmbH, Germany) с рабочей частотой $\nu = 9.44$ GHz. Образцы для резонансных исследований вырезали в форме пластин со сторонами $8 \times 4.5 \times 1.5$ mm. Спектры ЭСР всех составов I, синтезированных в данной работе, изучены в интервале температур 100–320 K. Исследования выполнены при двух ориентациях внешнего магнитного поля: 1) параллельно наибольшей грани пластины и 2) перпендикулярно ей.

Удельная намагниченность и магнитная восприимчивость составов I и II изучены в диапазоне температур 90–850 K пондеромоторным методом.

3. Результаты эксперимента и обсуждение

3.1. Рентгеноструктурные исследования

Рентгеноструктурные исследования показали, что для всех составов характерна структура деформированного перовскита. На рис. 1 представлены рентгенодифрактограммы системы $\text{Bi}_x\text{La}_{1-x}\text{MnO}_3$ ($x = 0.2, 0.4$ и 0.6) при комнатной температуре. Кристаллическая структура составов I с $x = 0.2$ и 0.4 соответствует псевдокубической пространственной группе $Pm\bar{3}m$. Состав $\text{Bi}_{0.6}\text{La}_{0.4}\text{MnO}_3$ при синтезе I имеет моноклинную $C2$ -структуру (как у BiMnO_3). На поверхности всех составов, кроме $\text{Bi}_{0.4}\text{La}_{0.6}\text{MnO}_3$, при синтезе II наблюдалось выделение фракции белого цвета. Было выдвинуто предположение, что это непрореагировавший оксид лантана, поскольку из использованных компонентов для синтеза белый цвет имеет только нанопорошок La_2O_3 .

¹ В [9] ошибочно указано значение давления при компактировании 50 GPa.

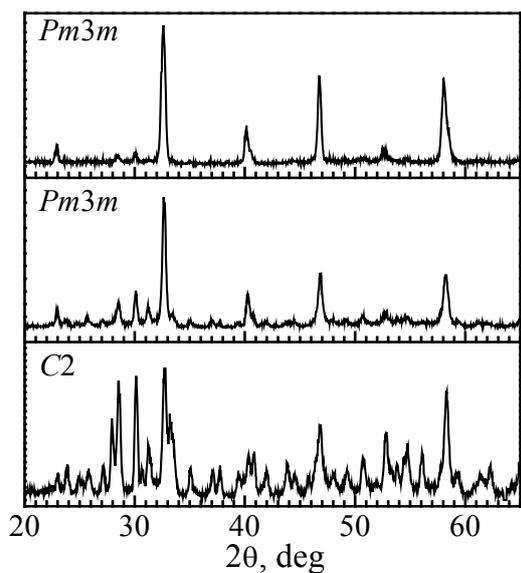


Рис. 1. Рентгенодифрактограммы $\text{Bi}_x\text{La}_{1-x}\text{MnO}_3$ (I) с $x = 0.2$ (а), 0.4 (б) и 0.6 (в) в $\text{Cu } K_{\alpha}$ -излучении при комнатной температуре

750°C для BiMnO_3 [9]. Условия обработки II исходных нанопорошков оказались оптимальными для получения состава $\text{Bi}_{0.4}\text{La}_{0.6}\text{MnO}_3$, удельная намагниченность σ которого при низких температурах на два порядка превосходит σ образцов $\text{Bi}_{0.2}\text{La}_{0.8}\text{MnO}_3$ и $\text{Bi}_{0.6}\text{La}_{0.4}\text{MnO}_3$, что будет подробно описано в подразделе 3.3.

3.2. Резонансные ЭСР-исследования системы $\text{Bi}_x\text{La}_{1-x}\text{MnO}_3$

Электронный спиновый резонанс является информативным методом исследования магнитного фазового состава материалов со сложными видами магнитного упорядочения, особенно в областях, характеризующихся сосуществованием двух или нескольких различных магнитных фаз [10–12].

Для парамагнитной фазы замещенных манганитов интенсивность поглощения I как функция внешнего магнитного поля H представляет собой одиночную симметричную линию [11,12]. Резонансное поле H_0 является функцией частоты электромагнитной волны ν и эффективного g -фактора (g_{eff}):

$$H_0 = \hbar\nu / (g_{\text{eff}} \mu_B),$$

где \hbar – постоянная Планка, μ_B – магнетон Бора [13]. В замещенных манганитах g_{eff} обычно принимает значения, близкие к 2, т.е. к g -фактору свободного электрона [10,12,14,15].

На рис. 2 представлены характерные спектры ЭСР образца I $\text{Bi}_{0.2}\text{La}_{0.8}\text{MnO}_3$ при разных температурах. Спектры ЭСР как при параллельной, так и перпендикулярной ориентации магнитного поля представляют собой одиноч-

Ввиду удачного опыта компактирования составов с большим содержанием висмута и синтеза однофазных составов [9] сделан вывод: в зависимости от содержания висмута для каждого состава $\text{Bi}_x\text{La}_{1-x}\text{MnO}_3$ нужно подбирать соответствующие условия компактирования. Для получения чистого LaMnO_3 нет необходимости в применении высоких давлений, однако с увеличением содержания висмута значение давления при компактировании нанопорошковых твердых растворов $\text{Bi}_x\text{La}_{1-x}\text{MnO}_3$ должно расти от атмосферного (для LaMnO_3) до 4 GPa (для $\text{Bi}_{0.4}\text{La}_{0.6}\text{MnO}_3$) и 5 GPa (для BiMnO_3). При этом температура синтеза должна постепенно снижаться от 1100°C для LaMnO_3 до

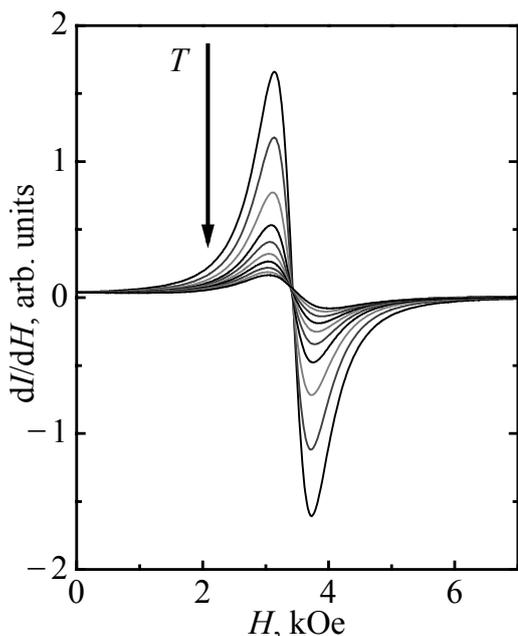


Рис. 2. ЭСР-спектры $\text{Bi}_{0.2}\text{La}_{0.8}\text{MnO}_3$ (I) для параллельной ориентации поля в широком интервале температур T , К: 1 – 111.2, 2 – 129.3, 3 – 148.5, 4 – 169.0, 5 – 190.9, 6 – 211.8, 7 – 231.5, 8 – 249.1, 9 – 268.4, 10 – 288.7

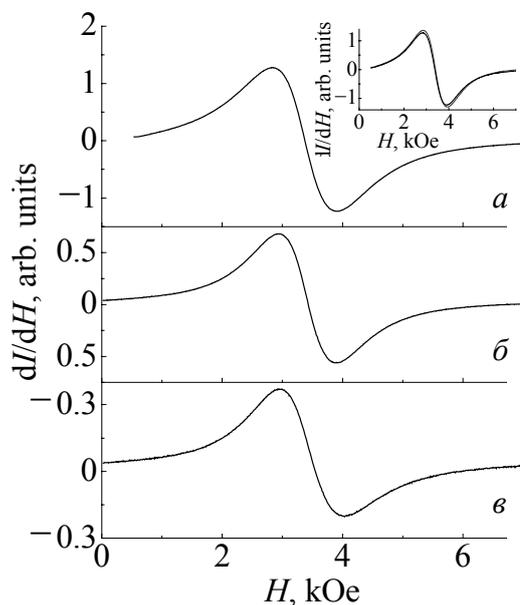


Рис. 3. Типовые ЭСР-спектры $\text{Bi}_{0.6}\text{La}_{0.4}\text{MnO}_3$ (I) для параллельной ориентации магнитного поля при $T = 100$ К (а), 190 К (б), 272 К (в). На вставке: линии резонансного поглощения при температуре 100 К для перпендикулярной (---) и параллельной (—) ориентаций магнитного поля

ную линию резонансного поглощения. Из зависимостей рис. 2 следует, что резонансное поле практически не изменяется и составляет около 3.4 кОе. При повышении температуры интенсивность резонансного поглощения уменьшается, что свойственно парамагнетикам [13]. Подобные спектры ЭСР получены для системы $\text{Bi}_x\text{La}_{1-x}\text{MnO}_3$ ($x = 0.4$ и 0.6). Изменения ширины и положения резонансной линии в зависимости от температуры не наблюдаются.

Зависимость ЭСР-спектра состава $\text{Bi}_{0.6}\text{La}_{0.4}\text{MnO}_3$ (I) при конкретных температурах представлена на рис. 3. Как видно из рисунка, кривые для обеих ориентаций практически совпадают, т.е. ЭСР-спектр не зависит от ориентации образца в магнитном поле. Это также свидетельствует об отсутствии магнитоупорядоченного состояния.

Температурные зависимости резонансных полей составов системы $\text{Bi}_x\text{La}_{1-x}\text{MnO}_3$ показаны на рис. 4. Установлено, что значение резонансного поля не изменяется с изменением концентрации Bi, а также практически не зависит от температуры и составляет ~ 3.4 кОе. Это также свидетельствует об отсутствии в исследуемых составах фаз с магнитным упорядочением [10,11].

Зависимость обратной интенсивности ЭСР от температуры позволяет оценить температуру магнитного фазового перехода. В работах [16–18] показано, что интенсивность электронного парамагнитного резонанса связана с магнитной восприимчивостью, которая, в свою очередь, зависит от температуры по закону Кюри–Вейсса.

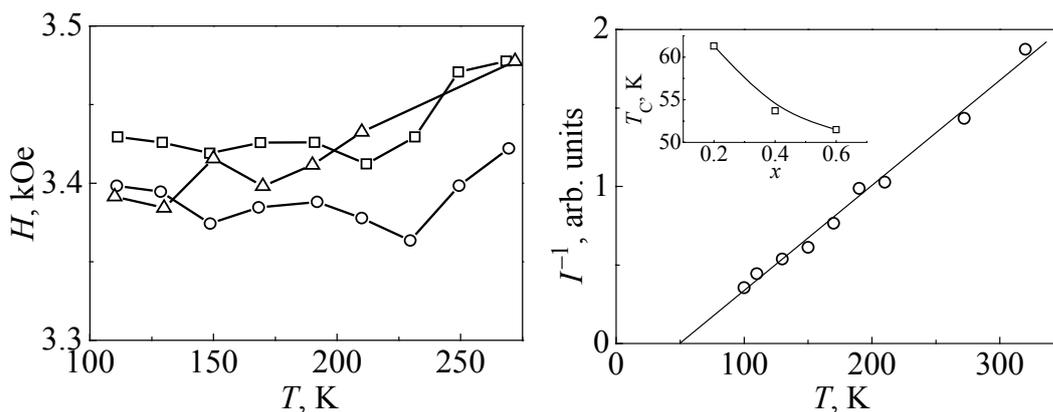


Рис. 4. Зависимость резонансного поля от температуры для образцов $\text{Bi}_x\text{La}_{1-x}\text{MnO}_3$ (I): $\square - x = 0.2$, $\circ - 0.4$, $\triangle - 0.6$

Рис. 5. Зависимость обратной интенсивности ЭСР от температуры для образца $\text{Bi}_{0.6}\text{La}_{0.4}\text{MnO}_3$ (I). На вставке показана зависимость парамагнитной температуры Кюри от концентрации висмута

На рис. 5 представлена зависимость обратной интенсивности ЭСР-спектров от температуры состава $\text{Bi}_{0.6}\text{La}_{0.4}\text{MnO}_3$. Экспериментальные точки зависимости аппроксимируются прямой. Пересечение этой прямой с осью абсцисс дает приблизительное значение парамагнитной температуры Кюри θ . Из зависимостей $\Gamma^{-1}(T)$ оценено значение θ для всех составов (51–61 К) (вставка к рис. 5). Все твердые растворы серии I $\text{Bi}_x\text{La}_{1-x}\text{MnO}_3$ ($0.2 \leq x \leq 0.6$), полученные из спрессованных и спеченных при 800°C нанопорошков, имеют положительное значение парамагнитной температуры Кюри. С ростом концентрации Bi x температура фазового перехода снижается, а разница температур для составов с $x = 0.2$ и 0.6 составляет ~ 10 К.

3.3. Изучение удельной намагниченности и магнитной восприимчивости системы $\text{Bi}_x\text{La}_{1-x}\text{MnO}_3$

Изучение температурной зависимости удельной намагниченности и магнитной восприимчивости составов I также не выявило наличия магнитного упорядочения в отличие от этой зависимости для образцов таких же составов, полученных методом твердофазного синтеза [19].

На рис. 6 приведены температурные зависимости удельной намагниченности $\sigma(T)$ и обратной величины магнитной восприимчивости $1/\chi(T)$ образцов серии II составов $\text{Bi}_x\text{La}_{1-x}\text{MnO}_3$ ($x = 0.2, 0.4, 0.6$). Здесь же представлены зависимости $\sigma(T)$ и $1/\chi(T)$ для образцов с $x = 0.8$ и 1.0 [9]. Удельная намагниченность образца состава II $\text{Bi}_{0.4}\text{La}_{0.6}\text{MnO}_3$, полученного при давлении 4 ГПа и температуре 1000°C , на два порядка превышает намагниченность остальных образцов. Его температура Кюри, определенная по методу термодинамических коэффициентов как точка пересечения линейной части зависимости $\sigma^2(T)$ с осью температур, составляет 125 К. Однако для магнитно-неоднородных систем, како-

выми являются манганиты, содержащие и ФМ-, и АФМ-фазу, такой подход не вполне корректен. В данном случае более приемлемо определение T_C из производной удельной намагниченности $\sigma(T)$ по температуре. Температура T_C , при которой происходит наиболее резкое уменьшение $\sigma(T)$ состава $\text{Bi}_{0.4}\text{La}_{0.6}\text{MnO}_3$, составляет 105 К. Также определена величина температуры Кюри составов с $x = 0.2$ и 0.6. Метод термодинамических коэффициентов дает значения $T_C = 153$ и 218 К для $\text{Bi}_{0.2}\text{La}_{0.8}\text{MnO}_3$ и $\text{Bi}_{0.6}\text{La}_{0.4}\text{MnO}_3$ соответственно. Из соотношения $\partial\sigma(T)/\partial T$ для тех же составов $T_C = 100$ и 131 К.

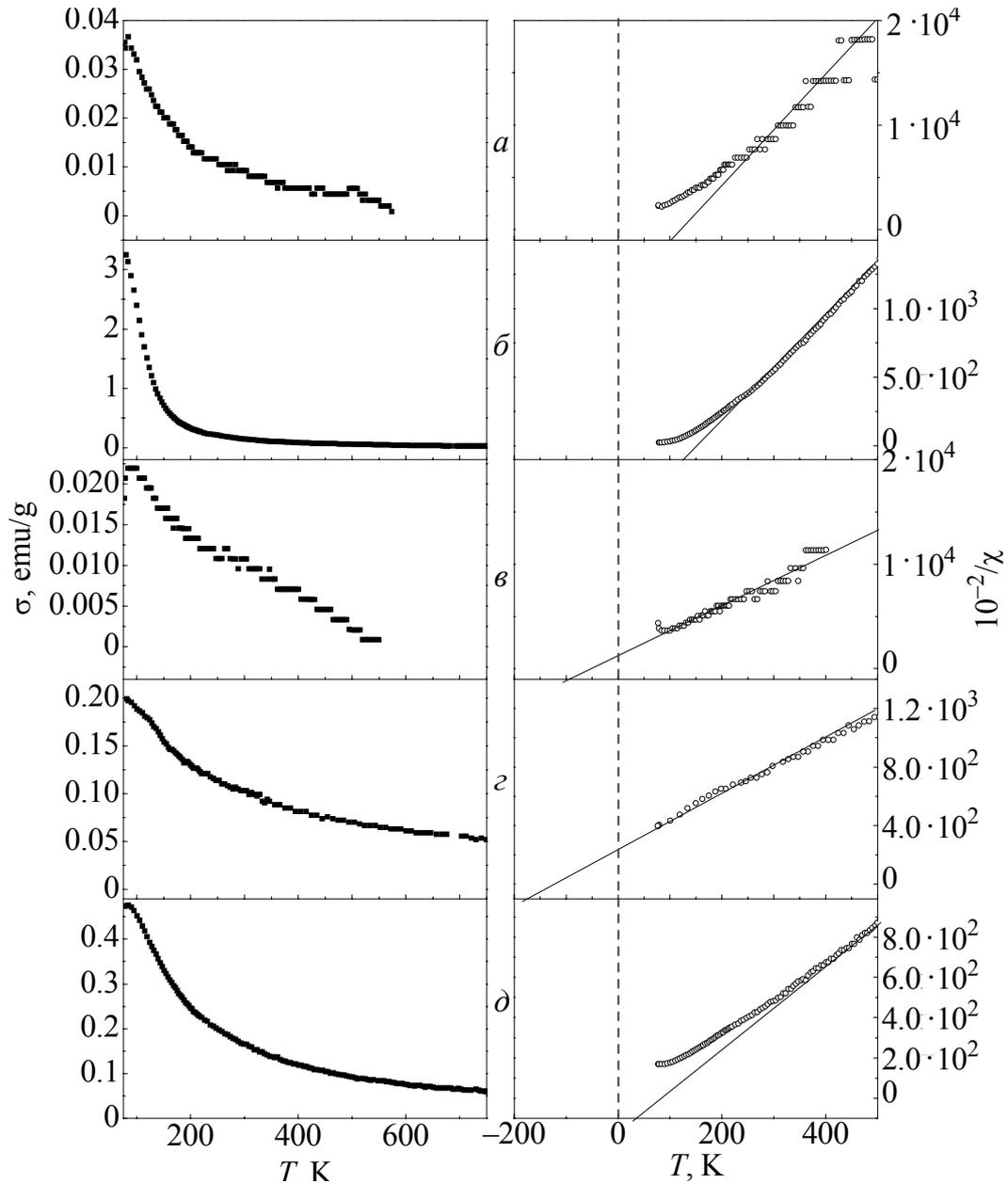


Рис. 6. Температурные зависимости σ и χ^{-1} компактов II образцов системы $\text{Bi}_x\text{La}_{1-x}\text{MnO}_3$: $a - x = 0.2$, $b - 0.4$, $v - 0.6$, $z - 0.8$, $d - 1.0$

Установлено, что для всех синтезированных составов выполняется закон Кюри–Вейсса $\chi(T) = C/(T - \theta)$. Парамагнитная температура Кюри θ является параметром, знак которого определяет преимущественный характер обменной связи между магнитоактивными атомами. Из зависимостей рис. 6 следует, что у составов $\text{Bi}_{0.6}\text{La}_{0.4}\text{MnO}_3$ и $\text{Bi}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{MnO}_3$ знак θ отрицателен, т.е. в этих составах преобладает АФМ-обмен. Это предсказуемо, поскольку орбитально-упорядоченное состояние, которое обуславливает ферромагнетизм манганита висмута BiMnO_3 , очень чувствительно к допированию [20]. При одинаковой валентности висмута и лантана (+3) и близости величин ионных радиусов ($r(\text{Bi}^{3+}) = 1.24 \text{ \AA}$ и $r(\text{La}^{3+}) = 1.22 \text{ \AA}$) [2] строение их внешних электронных оболочек существенно различается. При образовании твердых растворов $\text{Bi}_x\text{La}_{1-x}\text{MnO}_3$ на внешней электронной оболочке иона Bi^{3+} , в отличие от иона La^{3+} , остается изолированная пара $6s^2$ -электронов. Замещение иона Bi^{3+} ионом La^{3+} приводит к орбитальному разупорядочению [4,20] и фрустрации магнитного упорядочения, свойственного BiMnO_3 . Уже при малых концентрациях замещения моноклинная структура $C2$ становится орбитально-разупорядоченной [20]. Дальнейшее увеличение содержания La^{3+} приводит к проявлению магнитного упорядочения, характерного для стехиометрического манганита лантана LaMnO_3 .

При высоких температурах ($T \gg T_C$) состав $\text{Bi}_{0.4}\text{La}_{0.6}\text{MnO}_3$ (II) обладает удельной намагниченностью $\sigma > 0.1 \text{ emu/g}$ (рис. 7). Из зависимостей $\sigma(T)$ и $1/\chi(T)$ следует, что он является магнитно-неоднородным. При этом зависимость $1/\chi(T)$ имеет вид, характерный для ферромагнетика, в котором дальний магнитный порядок разрушен, а ближний еще сохраняется. На зависимости $1/\chi(T)$ можно выделить два прямолинейных участка, продолжения которых до пересечения с осью температур дают значения парамагнитной температуры Кюри θ_1 и θ_2 , причем $\theta_2 > \theta_1 > 0$. Анализ поведения температурной зависимости обратной магнитной восприимчивости в парамагнитной области показывает, что обменное взаимодействие в высокотемпературной

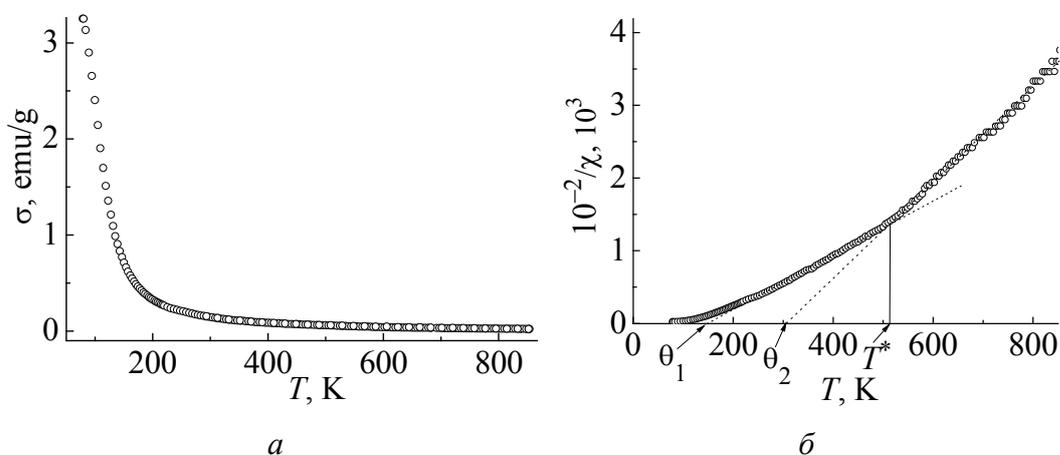


Рис. 7. Температурные зависимости σ (а) и χ^{-1} (б) образца $\text{Bi}_{0.4}\text{La}_{0.6}\text{MnO}_3$ (II)

области ($T_C < T < T^*$, где $T^* \approx 510$ К) является ферромагнитным ($\theta_2 > 0$). Значение $T^* \approx 510$ К можно считать температурой исчезновения ближнего магнитного порядка [11]. В интервале температур $T_C < T < T^*$ реализуется смешанное магнитное состояние – ФМ-кластеры в парамагнитной матрице. При $T < T_C$ имеет место упорядочение ФМ-кластеров, однако при этом величина парамагнитной температуры Кюри $\theta_1 < \theta_2$. Это объясняется тем, что с понижением температуры реализуется смешанное состояние: ФМ-фаза сосуществует с АФМ-фазой.

Сосуществование этих фаз характерно для редкоземельных манганитов. Согласно модели Нагаева [21] 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 $Mn^{4+}-Mn^{3+}$. С ростом температуры дальний АФМ-порядок разрушается гораздо быстрее, чем ближний ФМ-порядок в кластерах. Таким образом, при $T > T_C$ может реализоваться состояние «ФМ-кластеры в ПМ-матрице». Существование устойчивых ФМ-кластеров при температурах выше T_C в манганитах подтверждено исследованиями ЯМР на ядрах ^{139}La [22], нейтронной дифракции [23,24], магнитной восприимчивости и деполяризации поляризованных нейтронов [25]. Важность учета магнитной кластеризации в манганитах при температурах, превышающих T_C в два раза, обсуждается в статье [26].

Анализ зависимостей $\sigma(T)$ и $1/\chi(T)$ состава $Bi_{0.4}La_{0.6}MnO_3$ свидетельствует о наличии малых величин намагниченности при комнатных температурах и выше. В работах [27,28] показано, что редкоземельные манганиты проявляют свойства мультиферроиков при комнатной температуре. При $T < T^*$ появляются неоднородные состояния в виде наноразмерных кластеров, которые имеют ФМ-упорядочение. Значение температуры T^* состава $Bi_{0.4}La_{0.6}MnO_3$ достаточно близко к значению температуры ферроэлектрического перехода в $BiMnO_3$, которое составляет $\sim 750-780$ К [2,3]. Если экспериментальные исследования покажут, что состав $Bi_{0.4}La_{0.6}MnO_3$ подобно $BiMnO_3$ обладает ферроэлектрическим упорядочением при высоких температурах и области существования ферроэлектрической фазы и «температурного окна» $T_C < T < T^*$ перекрываются, то можно говорить о высокотемпературном состоянии мультиферроика $Bi_{0.4}La_{0.6}MnO_3$, при котором ФМ-упорядочение будет проявляться как наноферроик (наноферромагнетик) [29]. В таком случае $Bi_{0.4}La_{0.6}MnO_3$ будет представлять еще больший интерес, чем чистый мультиферроик $BiMnO_3$, который таковым является лишь при температурах ни-

же 100 К, где он упорядочен как ферроэлектрически, так и ферромагнитно. Чтобы это предположение подтвердить, необходимо провести исследования на наличие в $\text{Bi}_x\text{La}_{1-x}\text{MnO}_3$ ферроэлектрического упорядочения в диапазоне температур, включающем интервал $T_C < T < T^*$. Для этого необходимо изучить особенности диэлектрической восприимчивости и поляризации в широком интервале температур.

4. Основные результаты и выводы

Осуществлен синтез составов системы $\text{Bi}_x\text{La}_{1-x}\text{MnO}_3$ ($x = 0.2, 0.4$ и 0.6) методом совместного осаждения гидроокисей. Исходные нанопорошки подвергались двум способам обработки: I – прессованию при $P = 0.2$ GPa и обжигу при 800°C (20 h); II – компактированию при $P = 4$ GPa и 1000°C (60 s). Рентгенодифракционные исследования показали, что $\text{Bi}_{0.6}\text{La}_{0.4}\text{MnO}_3$ обладает моноклинной структурой (P.G.: C2) подобно мультиферроику BiMnO_3 . Составы $\text{Bi}_{0.2}\text{La}_{0.8}\text{MnO}_3$ и $\text{Bi}_{0.4}\text{La}_{0.6}\text{MnO}_3$ имеют псевдокубическую структуру перовскита $Pm\bar{3}m$. В твердых растворах, синтезированных по методике I, магнитного упорядочения не обнаружено, что подтверждено результатами магнитных и резонансных ЭСР-исследований. Из зависимостей обратной интенсивности ЭСР от температуры для всех образцов оценено значение парамагнитной температуры Кюри, лежащее в интервале 51–61 К.

Совокупность полученных экспериментальных результатов позволяет сделать вывод: воздействие высоких давлений и температур при получении компактов из нанопорошков приводит к проявлению магнитного упорядочения в составе $\text{Bi}_{0.4}\text{La}_{0.6}\text{MnO}_3$ ($T_C = 105$ К), удельная намагниченность которого на два порядка превосходит σ составов $\text{Bi}_{0.2}\text{La}_{0.8}\text{MnO}_3$ и $\text{Bi}_{0.6}\text{La}_{0.4}\text{MnO}_3$; спиновые корреляции в составе $\text{Bi}_{0.4}\text{La}_{0.6}\text{MnO}_3$, обуславливающие ближний ФМ-порядок, сохраняются до 510 К; состав $\text{Bi}_{0.4}\text{La}_{0.6}\text{MnO}_3$ характеризуется наличием ФМ-кластеров, т.е. является наноферромагнетиком [29] в «температурном окне» $T_C < T < T^*$, где $T^* \approx 510$ К – температура зарождения кластеров [11].

Если подобно неразбавленному манганиту висмута состав $\text{Bi}_{0.4}\text{La}_{0.6}\text{MnO}_3$ обладает ферроэлектрическими свойствами, то можно говорить о новом состоянии мультиферроика, при котором ФМ-упорядочение будет проявляться как наноферроик [29]. Для выяснения этого обстоятельства нужны дополнительные исследования.

1. M. Gajek, M. Bibes, M. Varela, J. Fontcuberta, G. Herranz, S. Fusil, K. Bouzehouane, A. Barthélémy, and A. Fert, *J. Appl. Phys.* **99**, 08E504 (2006).
2. T. Atou, H. Chiba, K. Ohoyama, Y. Yamaguchi, Y. Syono, *J. Solid State Chem.* **145**, 639 (1999).
3. A. Moreira dos Santos, S. Parashar, A.R. Raju, Y.S. Zhao, A.K. Cheetham, and C.N.R. Rao, *Solid State Commun.* **122**, 49 (2002).

4. *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).
5. *J.A.M. Van Roosmalen, E.H.P. Cordfunke, R.B. Helmholtz, H.W. Zandbergen*, J. Solid State Chem. **110**, 100 (1994).
6. *J.A.M. Van Roosmalen, E.H.P. Cordfunke*, J. Solid State Chem. **110**, 109 (1994).
7. *J. Töpfer, J.B. Goodenough*, J. Solid State Chem. **130**, 117 (1997).
8. *Д. Гуденаф*, Магнетизм и химическая связь, Металлургия, Москва (1968).
9. *Т.Н. Тарасенко, З.Ф. Кравченко, В.И. Каменев, А.И. Галяс, О.Ф. Демиденко, О.В. Игнатенко, Г.И. Маковецкий, К.И. Янушкевич*, ФТВД **20**, № 4, 69 (2010).
10. *A.I. Tovstolytkin, A.M. Pogorily, Yu.I. Dzhezherya, V.V. Dzyublyuk, D.J. Mapps*, J. Phys.: Condens. Matter **21**, 386003 (2009).
11. *E. Dagotto, T. Hotta, and A. Moreo*, Phys. Rep. **344**, 1 (2001).
12. *A. Tovstolytkin, A. Pogorily, I. Lezhnenko, A. Matviyenko, D. Podyalovskii, and V. Kravchik*, Phys. Solid State **45**, 1952 (2003).
13. *Г. Гуревич, Г.А. Мелков*, Магнитные колебания и волны, Наука, Москва (1994).
14. *T.L. Phan, N.D. Tho, M.H. Phand, N.D. Ha, N. Chau, and S.C. Yu*, Physica **B371**, 317 (2006).
15. *Yu.I. Dzhezherya and A.I. Tovstolytkin*, J. Phys.: Condens. Matter **21**, 246212 (2007).
16. *M. Tovar, M.T. Causa, G. Ibanez, C.A. Ramos, A. Butera, F. Rivadulla, B. Alascio, S.B. Oseroff, S.-W. Cheong, X. Obradors, and S. Piñol*, J. Appl. Phys. **83**, 7201 (1998).
17. *J. Joshi, K. Sarathy, A. Sood, S.V. Bhat, and C.N.R. Rao*, J. Phys.: Condens. Matter **16**, 2869 (2004).
18. *H.P. Yang, L. Shi, S.M. Zhou, J.Y. Zhao, L.F. He, and Y.B. Jia*, J. Phys.: Condens. Matter **21**, 046002 (2009).
19. *А.И. Товстолыткин, А.Н. Погорельый, 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**, 115 (2011).
20. *A.A. Belik*, Sci. Technol. Adv. Mater. **12**, 044610 (2011).
21. *E.L. Nagaev*, Physics – Uspekhi **39**, 781 (1996).
22. *V.V. Matveev, E. Ylinen, V.S. Zakhvalinskii, and R. Laiho*, J. Phys.: Condens. Matter **19**, 226209 (2007).
23. *V.Yu. Pomjakushin, D.V. Sheptyakov, E.V. Pomjakushina, K. Conder, and A.M. Balagurov*, J. Phys.: Condens. Matter **22**, 115601 (2010).
24. *M. Uehara, S. Mori, C.H. Chen, S.-W. Cheong*, Nature **399**, 560 (1999).
25. *В.А. Рыжов, П.Л. Молканов, А.В. Лазута, В.В. Рунов, В.П. Хавронин, И.О. Троянчук*, Изв. РАН. Сер. физ. **74**, 1537 (2010).
26. *M.T. Causa, M. Tovar, A. Caneiro, F. Prado, G. Ibañez, C.A. Ramos, A. Butera, B. Alascio, X. Obradors, S. Piñol, Y. Tokura, S.B. Oseroff*, Phys. Rev. **B58**, 3233 (1998).
27. *C.R. Serrao, A. Sundaresan, and C.N.R. Rao*, J. Phys.: Condens. Matter **19**, 496217 (2007).
28. *Р.Ф. Мамин, Т. Игами, Ж. Мартон, С.А. Мигачев, М.Ф. Садыков*, Письма в ЖЭТФ **86**, 731 (2007).
29. *М.Д. Глинчук, А.В. Рогуля*, Наноферроики, Наукова думка, Киев (2010).

T.N. Tarasenko, Z.F. Kravchenko, A.S. Mazur, V.I. Kamenev, N.E. Pismenova, O.F. Demidenko, O.V. Ignatenko, G.I. Makovetskii, A.M. Panasevich, K.I. Yanushkevich, A.I. Tovstolytkin, A.M. Pogorily, T.I. Polek

PECULIARITIES OF MAGNETIC PROPERTIES OF THE $\text{Bi}_x\text{La}_{1-x}\text{MnO}_3$ ($0.2 \leq x \leq 0.6$) SYSTEM: CONNECTION WITH THE CONDITIONS OF THE SYNTHESIS UNDER PRESSURE

Solid solutions based on BiMnO_3 and LaMnO_3 are examples of the systems with a strong relationship of the magnetic and electrical properties. Both manganites have a perovskite structure: BiMnO_3 is a multiferroic with the temperature of ferromagnetic ordering $T_C = 100$ K, the temperature of ferroelectric ordering $\sim 750\text{--}780$ K and monoclinic structure, and LaMnO_3 is an antiferromagnetic ($T_N = 140$ K) with orthorhombic structure.

The synthesis of polycrystalline compounds of the $\text{Bi}_x\text{La}_{1-x}\text{MnO}_3$ system ($x = 0.2, 0.4$ and 0.6) with the dispersion of powder grains up to ~ 90 nm was performed by coprecipitation of the hydroxides. The powders of the compounds with the concentration $x = 0.2, 0.4, 0.6$ (sample I) have been pressed at 0.2 GPa and calcinated at 800°C (20 h). The powders of the same compounds (samples II) have been compacted at 1000°C and $P = 4$ GPa (60 s). X-ray diffraction studies showed that all compounds had distorted perovskite structure. The crystal structure of the solid solutions with $x = 0.2$ and 0.4 is identified as the $Pm\bar{3}m$ pseudocubic space group, and $x = 0.6$ is associated with the $C2$ monoclinic one (like BiMnO_3).

The results of magnetic (measurements of specific magnetization and magnetic susceptibility) and resonance (electron spin resonance (ESR)) tests have demonstrated the absence of magnetically ordered phase in samples I. With increasing temperature, the intensity of the ESR resonance absorption is reduced, which is typical for paramagnetics. The value of the resonant field (≈ 3400 Oe) does not change with increasing concentration x and is not practically dependent on the temperature. The width and the position of the resonance line is the same for the perpendicular and parallel orientations of the magnetic field. The value of the paramagnetic Curie temperature was estimated on the basis of the temperature dependences of inverse intensity of ESR. The value of the specific magnetization of the $\text{Bi}_{0.4}\text{La}_{0.6}\text{MnO}_3$ compact (II) ($T_C = 105$ K) is about 100 times more than the value of specific magnetization of the rest of compounds. The presence of ferromagnetic clusters in the $T_C < T < T^*$ temperature range is assumed.

Keywords: nanopowders, multiferroics, bismuth-lanthanum manganites, monoclinic structure, pseudocubic structure, magnetic properties, electron spin resonance

Fig. 1. X-ray diffractograms of $\text{Bi}_x\text{La}_{1-x}\text{MnO}_3$ (I) with $x = 0.2$ (a), 0.4 (b) and 0.6 (c) in $\text{Cu } K_\alpha$ radiation at room temperature

Fig. 2. ESR spectra of $\text{Bi}_{0.2}\text{La}_{0.8}\text{MnO}_3$ (I) for the parallel orientation of the field in a wide temperature range T , K: 1 – 111.2, 2 – 129.3, 3 – 148.5, 4 – 169.0, 5 – 190.9, 6 – 211.8, 7 – 231.5, 8 – 249.1, 9 – 268.4, 10 – 288.7

Fig. 3. Typical ESR spectra of $\text{Bi}_{0.6}\text{La}_{0.4}\text{MnO}_3$ (I) for the parallel orientation of magnetic field at $T = 100$ K (a), 190 K (b), 272 K (c). In the insert: the lines of resonance absorption at the temperature of 100 K at the perpendicular orientation of magnetic field (⋯) and the parallel one (—)

Fig. 4. Temperature dependence of the resonance field for the $\text{Bi}_x\text{La}_{1-x}\text{MnO}_3$ (I) samples: $\square - x = 0.2$, $\circ - 0.4$, $\Delta - 0.6$

Fig. 5. Temperature dependence of the inverse intensity of ESR for the $\text{Bi}_{0.6}\text{La}_{0.4}\text{MnO}_3$ (I) sample. The insert illustrates bismuth concentration dependence of the paramagnetic Curie temperature

Fig. 6. Temperature dependences of σ and χ^{-1} of the compacts II of the samples of $\text{Bi}_x\text{La}_{1-x}\text{MnO}_3$: $a - x = 0.2$, $\bar{b} - 0.4$, $\bar{c} - 0.6$, $\bar{z} - 0.8$, $\bar{d} - 1.0$

Fig. 7. Temperature dependences of σ (a) and χ^{-1} (\bar{b}) of the $\text{Bi}_{0.4}\text{La}_{0.6}\text{MnO}_3$ (II) sample