

PACS numbers: 61.05.cp, 61.05.Qr, 61.72.Hh, 75.30.Kz, 75.47.Gk, 75.47.Lx, 76.30.-v

Особенности смешанных магнитных состояний в образцах системы $(La, Bi)MnO_{3+\delta}$

А. И. Товстолыткин, А. Н. Погорелый, Д. И. Подъяловский,
Т. И. Полек, Т. Н. Тарасенко*, В. И. Каменев*, О. Ф. Демиденко**,
Г. И. Маковецкий**, К. И. Янушкевич**

*Институт магнетизма НАН Украины,
бульв. Акад. Вернадского, 36^б,
03142 Киев, Украина*

**Донецкий физико-технический институт НАН Украины,
ул. Р. Люксембург, 72,
83114 Донецк, Украина*

***Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению,
ул. П. Бровки, 19,
220072 Минск, Беларусь*

Исследованы электрические, магниторезистивные и резонансные свойства поликристаллических образцов $La_{1-x}Bi_xMnO_{3+\delta}$ ($x = 0-0,6$). Обнаружено, что увеличение содержания висмута приводит к увеличению размеров элементарной кристаллической ячейки, повышению удельного электрического сопротивления и снижению температуры зарождения ферромагнитной фазы T_C . Показано, что фазовый переход между парамагнитной и ферромагнитной фазами осуществляется путём плавного перераспределения объёмов пара- и ферромагнитных областей в широком интервале температур. Установлено, что температурный диапазон сосуществования двух фаз, рассчитанный в единицах T_C , расширяется с ростом x . Показано, что в области смешанного состояния магнитное поле особенно сильно влияет на электрическую проводимость материала.

Досліджено електричні, магнеторезистивні та резонансні властивості полікристалічних зразків $La_{1-x}Bi_xMnO_{3+\delta}$ ($x = 0-0,6$). Виявлено, що збільшення вмісту висмуту призводить до збільшення розмірів елементарної кристалічної комірки, підвищення питомого електричного опору і зниження температури зародження ферромагнетної фази T_C . Показано, що фазовий перехід між парамагнетною і ферромагнетною фазами відбувається шляхом плавного перерозподілу об'ємів пара- і ферромагнетних областей у широкому інтервалі температур. Установлено, що температурний діапазон співіснування двох фаз, розрахований в одиницях T_C , розширя-

ється з ростом x . Показано, що в області змішаного стану магнетне поле особливо сильно впливає на електричну провідність матеріялу.

Electrical, magnetoresistive, and resonance properties of $\text{La}_{1-x}\text{Bi}_x\text{MnO}_{3+\delta}$ ($x = 0-0.6$) polycrystalline samples are studied. As revealed, the increase in bismuth content results in the growth of the parameters of elementary unit cell, the increase in electrical resistivity, and the decrease in the temperature of ferromagnetic-phase nucleation (T_C). As shown, the phase transition between paramagnetic and ferromagnetic phases occurs by means of a smooth redistribution of the volumes of para- and ferromagnetic regions over a wide temperature range. As demonstrated, the temperature region of the coexistence of two phases calculated in the units of T_C widens with the x growth. As revealed, magnetic field has an especially strong effect on the electrical conductivity of the material within the region of a mixed state.

Ключевые слова: замещённые манганиты, переход парамагнетик–ферромагнетик, магнитный резонанс, магнитный фазовый состав.

(Получено 19 октября 2010 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

В последнее время особый интерес в физике твёрдого тела представляет изучение смешанных состояний, которые характеризуются сосуществованием фаз с различными видами структурного, магнитного и/или электронного упорядочения на микро- и наномасштабном уровнях [1, 2]. С одной стороны, работы в этом направлении позволяют глубже взглянуть на природу и свойства каждой из сосуществующих фаз. С другой стороны, они могут привести к обнаружению новых эффектов, так как в смешанном состоянии даже небольшое внешнее возбуждение может вызвать существенное изменение свойств материала [1–3].

Замещённые манганиты со структурой перовскита $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ (A — щелочной или щёлочноземельный элемент) являются ярким примером материалов, в которых смешанные состояния наблюдаются в широком температурном и концентрационном диапазонах [3, 4]. В частности, результатом сосуществования фаз, характеризующихся различным магнитным упорядочением и электрической проводимостью, является колоссальное магнитосопротивление: в этих материалах относительно небольшое изменение магнитного поля может приводить к существенному (на несколько порядков) изменению электрического сопротивления [1, 3, 4].

Интерес к изучению висмутсодержащих манганитов лантана обусловлен тем фактом, что они являются удобными модельными объектами для решения фундаментальных задач взаимодействия магнитной и электрической подсистем [5–7]. К настоящему времени свойства этих веществ в окрестности температуры магнитного пре-

вращения «магнитный порядок–магнитный беспорядок» изучены недостаточно. В данной работе для исследования особенностей трансформации магнитного фазового состава вблизи температуры магнитного превращения и углубления анализа связи магнитного состояния с электрическими и магниторезистивными свойствами поликристаллических образцов $\text{La}_{1-x}\text{Bi}_x\text{MnO}_{3+\delta}$ применён метод магнитного резонанса.

Цель работы — установление закономерностей трансформации магнитного состояния в области перехода от парамагнитного беспорядка к ферромагнитному упорядочению, а также изучение взаимосвязи между характерными особенностями магнитного превращения и магниторезистивными свойствами составов системы $\text{La}_{1-x}\text{Bi}_x\text{MnO}_{3+\delta}$.

2. ОБРАЗЦЫ И МЕТОДЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Образцы системы $\text{La}_{1-x}\text{Bi}_x\text{MnO}_{3+\delta}$ ($x = 0, 0,2, 0,4, 0,6$) были приготовлены методом твердофазного синтеза на воздухе из порошкообразных оксидов $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$, La_2O_3 и MnO_2 высокой степени чистоты. La_2O_3 предварительно был прокалён при 950°C в течение 3 часов, Bi_2O_3 и MnO_2 — при 500°C в течение 3 часов. Полученная шихта спрессовывалась в брусочки размером $5 \times 5 \times 15 \text{ мм}^3$, которые размещались на подложке из платинородиевой проволоки, и подвергалась предварительному обжигу при 800°C в течение 12 часов. После этого образцы были размолоты, спрессованы с пластификатором в брусочки и подвергнуты спеканию при 1000°C в течение 30 часов.

Кристаллическую структуру и фазовый состав полученных образцов определяли рентгенографическим методом на дифрактометре ДРОН-1.5 в излучении NiK_α и модифицированном дифрактометре ДРОН-2 в режиме набора информации по точкам в CuK_α — излучении на порошках. Время набора информации в точке составляло $\Delta t = 3$ секунды, шаг сканирования по углу $\Delta 2\theta = 0,03^\circ$. При необходимости получения более чётких профилей рефлексов применён режим съёмки: $\Delta t = 5$ секунд, $\Delta 2\theta = 0,01^\circ$. При обработке рентгенограмм использован метод полнопрофильного анализа всех дифракционных рефлексов исследуемого диапазона углов 2θ .

Электрическое сопротивление образцов измеряли четырехзондовым методом в температурном интервале $77\text{--}350 \text{ К}$. Серебряные контакты наносили методом магнетронного напыления. Магнетосопротивление (MR) измеряли в магнитных полях с индукцией до $1,5 \text{ Т}$ и вычисляли по формуле: $MR = (R_0 - R_B)/R_0 \cdot 100\%$, где R_0 — электрическое сопротивление в нулевом поле, а R_B — в поле с индукцией B .

Для получения резонансных спектров использовали спектрометр электронного парамагнитного резонанса ELEXSYS E500 (Bruker

BioSpin GmbH, Germany) с рабочей частотой $\nu = 9,44$ ГГц. Образцы для резонансных исследований были вырезаны в форме пластин со сторонами $0,8 \times 3,5 \times 4,6$ мм³. Спектры электронного спинового резонанса (ЭСР) были исследованы в температурном интервале 90–300 К для всех образцов, синтезированных в данной работе. Исследования выполняли для двух ориентаций внешнего магнитного поля: (1) внешнее поле приложено параллельно наибольшей грани пластины (параллельный случай) и (2) внешнее поле приложено перпендикулярно ей (перпендикулярный случай).

3. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Рентгеноструктурные исследования

Рентгеноструктурные исследования показали, что все образцы являются структурно однофазными и характеризуются структурой деформированного перовскита; примесных фаз обнаружено не было. Однако результаты рентгеновской дифракции допускают двоякую интерпретацию относительно симметрии и параметров кристаллической решётки. Ниже будут изложены оба варианта интерпретации.

Анализ данных, полученных в NiK_α -излучении, показывает, что образцы имеют кристаллическую структуру перовскита с ромбоэдрическими искажениями (S.G.: $R3m$), что соответствует результатам работ [5, 8]. С изменением содержания висмута x от 0,1 до 0,2 степень ромбоэдрических искажений уменьшается. Образцы с $x = 0,4$ и 0,6 имеют псевдокубическую кристаллическую структуру перовскита. Кристаллографические параметры, полученные в результате обработки этих данных, приведены в табл. 1.

Согласно рентгенографическим исследованиям в CuK_α -излучении, составы системы $\text{La}_{1-x}\text{Bi}_x\text{MnO}_{3+\delta}$ в интервале концентраций $0 \leq x \leq 0,6$ обладают орторомбической элементарной кристаллической ячейкой пространственной группы $Rnma$ (62), что согласуется с результатами нейтронодифракционных исследований [9]. На рисунке 1, а, б приведены рентгенограммы для составов с $x = 0$ и 0,4.

ТАБЛИЦА 1. Кристаллографические параметры образцов $\text{La}_{1-x}\text{Bi}_x\text{MnO}_{3+\delta}$, полученные в результате обработки данных рентгеновской дифракции в NiK_α -излучении.

| Состав | Вид структуры | a , нм | α , град. | V , нм ³ |
|---|------------------|----------|------------------|-----------------------|
| $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ | ромбоэдрическая | 0,5447 | 60, 54 | 0,2313 |
| $\text{La}_{0,8}\text{Bi}_{0,2}\text{MnO}_{3+\delta}$ | ромбоэдрическая | 0,5480 | 60, 37 | 0,2346 |
| $\text{La}_{0,6}\text{Bi}_{0,4}\text{MnO}_{3+\delta}$ | псевдокубическая | 0,3908 | 90 | 0,2387 |
| $\text{La}_{0,4}\text{Bi}_{0,6}\text{MnO}_{3+\delta}$ | псевдокубическая | 0,3926 | 90 | 0,2421 |

Смещение угловых положений определённых рефлексов в сторону меньших углов при замещении ионов La ионами Bi указывает на то, что размеры элементарной орторомбической ячейки пространственной группы $Pnma$ (62) по граням a , b , и c увеличиваются. Размеры элементарных ячеек составов LaMnO_3 , $\text{La}_{0,6}\text{Bi}_{0,4}\text{MnO}_{3+\delta}$ и $\text{La}_{0,4}\text{Bi}_{0,6}\text{MnO}_{3+\delta}$ представлены в табл. 2.

Из данных табл. 2 следует, что при замещении ионов La ионами Bi в количестве до 40% наибольшие изменения в элементарной ячейке исследуемых составов в сторону увеличения происходят по граням a и b . В целом, увеличение содержания Bi до 60% при заме-

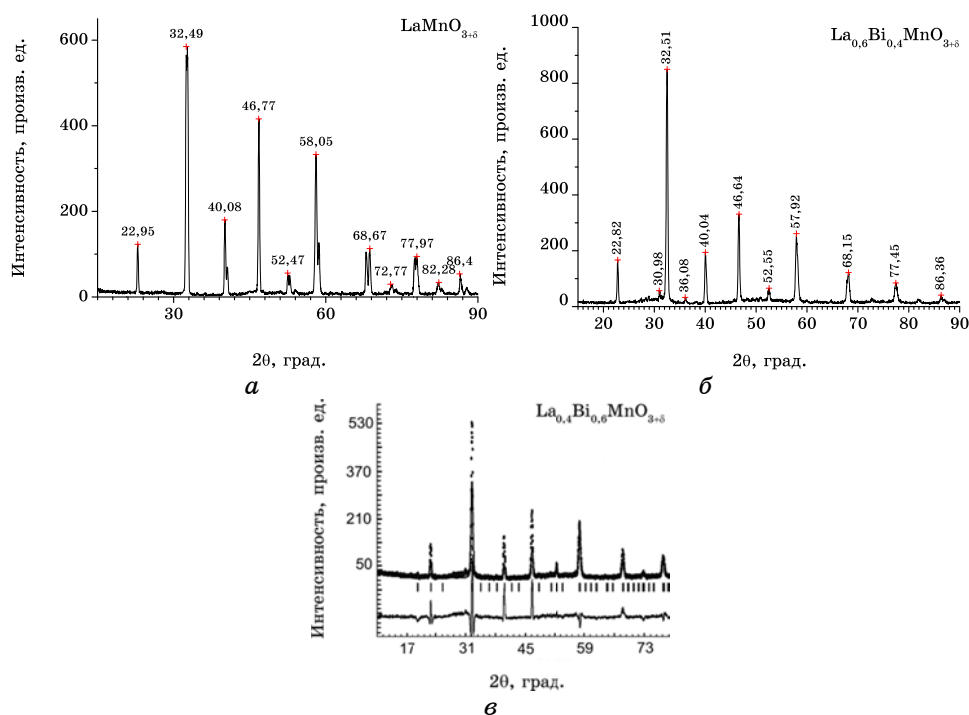


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы для составов $\text{La}_{1-x}\text{Bi}_x\text{MnO}_{3+\delta}$ с $x = 0$ (а), 0,4 (б), 0,6 (в) в $\text{CuK}\alpha$ -излучении.

ТАБЛИЦА 2. Кристаллографические параметры образцов $\text{La}_{1-x}\text{Bi}_x\text{MnO}_{3+\delta}$, полученные в результате обработки данных рентгеновской дифракции в $\text{CuK}\alpha$ -излучении.

| Состав | a , нм | b , нм | c , нм | $\alpha = \beta = \gamma$ | V , нм ³ |
|---|----------|----------|----------|---------------------------|-----------------------|
| $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ | 0,5468 | 0,7784 | 0,5539 | 90° | 0,2357 |
| $\text{La}_{0,6}\text{Bi}_{0,4}\text{MnO}_{3+\delta}$ | 0,5499 | 0,7796 | 0,5495 | 90° | 0,2356 |
| $\text{La}_{0,4}\text{Bi}_{0,6}\text{MnO}_{3+\delta}$ | 0,5509 | 0,7804 | 0,5511 | 90° | 0,2369 |

щении лантана приводит к увеличению объёма элементарной ячейки. Полнопрофильный анализ рентгенограмм показал, что увеличение содержания висмута в составах системы $\text{La}_{1-x}\text{Bi}_x\text{MnO}_{3+\delta}$ приводит к снятию кристаллических искажений орторомбической структуры. Согласно результатам полнопрофильного анализа, наилучшее совпадение экспериментальных и расчётных данных получено для состава $\text{La}_{0,4}\text{Bi}_{0,6}\text{MnO}_{3+\delta}$ (рис. 1, в).

3.2. Электрическое сопротивление и магнетосопротивление

На рисунке 2, а показана зависимость удельного сопротивления ρ от температуры T для исходного образца, не содержащего висмута ($x = 0$). С понижением температуры сопротивление увеличивается, достигает максимума при $T_m \approx 105$ К, после чего характер зависимости изменяется на противоположный.

Наличие пика на зависимости $\rho(T)$ для незамещённого манганита лантана свидетельствует о том, что образцы нестехиометричны по кислороду [4, 10]. Как известно, стехиометрическое соединение LaMnO_3 является антиферромагнитным диэлектриком [4]. Орбитальное упорядочение ионов марганца, находящихся в ионизационном состоянии $3+$, затрудняет перенос заряда между соседними узлами кристаллической решётки, поэтому заметная проводимость активационного типа ($d\rho/dT < 0$) появляется только в области высоких температур [4, 10]. При отклонении содержания кислорода от стехиометрического значения часть ионов Mn^{3+} конвертируется в Mn^{4+} . Так называемый двойной обмен [11] между трёхкратно и четырёхкратно ионизированными ионами марганца делает энерги-

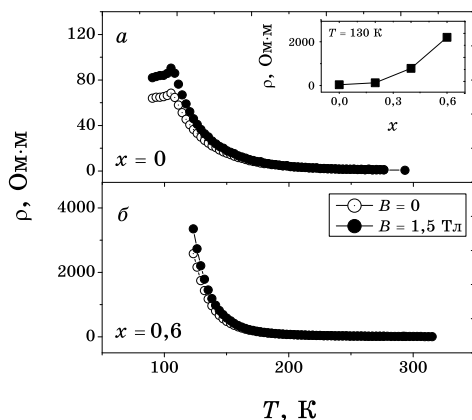


Рис. 2. Зависимость удельного сопротивления для образцов системы $\text{La}_{1-x}\text{Bi}_x\text{MnO}_{3+\delta}$ с $x = 0$ (а) и 0,6 (б). На вставке изображена концентрационная зависимость удельного сопротивления, измеренная при $T = 130$ К.

чески выгодным формированием ферромагнитной фазы, характеризующейся металлической проводимостью ($d\rho/dT > 0$). Следует отметить, что в замещённых манганитах металлический характер проводимости имеет только ферромагнитная фаза, которая формируется в результате обменных взаимодействий между разновалентными ионами марганца [4, 10]. Таким образом, появление металлического характера проводимости в LaMnO_{3+δ} (см. рис. 2, а) косвенно свидетельствует о формировании ферромагнитной фазы.

Увеличение содержания висмута приводит к росту абсолютного значения сопротивления и уменьшению T_m . В образце с $x = 0,6$ сопротивление в области низких температур становится настолько большим, что выходит за пределы измерения имеющейся установки (рис. 2, б). Представление о характере изменения удельного сопротивления с увеличением концентрации висмута даёт вставка к рис. 2, на которой показана зависимость $\rho(x)$ при фиксированной температуре ($T = 130$ К).

При анализе температурной зависимости электрического сопротивления манганитов выше температуры максимума T_m рассматривают несколько возможных механизмов проводимости (см., например, обзорную работу [12]). Первый механизм предполагает наличие псевдощели на уровне Ферми, в результате чего удельное сопротивление описывается простым активационным законом:

$$\rho_a = \text{const} \cdot \exp(\epsilon_0/k_B T), \quad (1)$$

где ϵ_0 — ширина щели, k_B — постоянная Больцмана [13]. Вторым механизмом базируется на предположении, что перенос заряда осуществляется поляронами малого радиуса, существенную роль в образовании которых играют локальные искажения кристаллической решётки, вызванные, в частности, эффектом Яна–Теллера [12, 14]. В этом случае в адиабатическом приближении температурная зависимость электрического сопротивления описывается формулой:

$$\rho_{\text{pol}} = \text{const} \cdot T \exp(\epsilon_0/k_B T), \quad (2)$$

где ϵ_0 — энергия активации полярона [14]. Третий механизм предполагает существенное влияние магнитного беспорядка на локализацию носителей заряда, что приводит к прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка [12, 15]. В последнем случае поведение электрического сопротивления описывается законом Мотта:

$$\rho_{\text{Mott}} = \text{const} \cdot \exp(T_M/T)^{1/4}, \quad (3)$$

где T_M зависит от радиуса локализованного состояния и плотности состояний на уровне Ферми [15].

Нами был сделан анализ поведения электрического сопротивления в области высоких температур ($T \gg T_m$). Как следует из результатов анализа, зависимость $\rho(T)$ наилучшим образом описывается законом проводимости, вызванной прыжками малых поляронов (формула (2)). С ростом x энергия активации возрастает с 0,09 эВ ($x = 0$) до 0,12 эВ ($x = 0,6$).

Во всех образцах, исследованных в данной работе, магнитное поле сильно изменяет электрическое сопротивление как ниже, так и выше T_m . На рисунке 2 показаны температурные зависимости удельного сопротивления, измеренные в нулевом магнитном поле и в поле с индукцией 1,5 Т. Температура, ниже которой абсолютное значение MR становится заведомо выше точности измерения магнитосопротивления (3%), была обозначена T^{MR} . С увеличением x от нуля до 0,6 значение T^{MR} уменьшается от 200 К до 130 К. Обращает на себя внимание то, что заметное влияние магнитного поля на электрическое сопротивление появляется при температурах, существенно превышающих T_m .

Для образца с $x = 0$ магнитосопротивление достигает максимального значения вблизи T_m ($MR(T_m) \approx 25\%$). С ростом содержания висмута $MR(T_m)$ возрастает до $\approx 40\%$ (в образце с $x = 0,2$), а затем уменьшается до $\approx 15\%$ (для состава с $x = 0,4$).

3.3. Электронный спиновый резонанс

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 [3, 4, 16].

Для парамагнитной фазы замещённых манганитов интенсивность поглощения I как функция внешнего магнитного поля H представляет собой одиночную симметричную линию [4, 16]. Резонансное поле H_0 является функцией частоты электромагнитной волны ν и эффективного g -фактора g_{eff} :

$$H_0 = h\nu / (g_{\text{eff}}\mu_B), \quad (4)$$

где h — постоянная Планка, а μ_B — магнетон Бора [17]. В замещённых манганитах g_{eff} обычно принимает значения, близкие к двойке, т.е. к g -фактору свободного электрона [3, 16, 18, 19]. Резонансное поле практически не зависит от температуры и направления внешнего магнитного поля [18, 19]. С понижением температуры интенсивность резонансного поглощения возрастает. Ширина линии изменяется немонотонно, обнаруживая минимум при температуре, несколько превышающей температуру перехода из парамагнитного

в ферромагнитное состояние T_C [3, 16, 18].

В ферромагнитном состоянии резонансное поле определяется эффективной намагниченностью, которая зависит от спонтанной намагниченности и анизотропии. Последняя включает в себя магнитокристаллическую и магнитострикционную анизотропии, а также анизотропию формы [16–19]. Как результат, резонансное поле ферромагнитной фазы зависит от формы образца и от его ориентации по отношению к внешнему магнитному полю.

Спектры ЭСР были исследованы для всех образцов системы $\text{La}_{1-x}\text{Bi}_x\text{MnO}_{3+\delta}$, синтезированных в данной работе. Характер температурной эволюции спектров достаточно близок во всех исследованных образцах, основное отличие состоит лишь в значениях характерных температур и параметров линий резонансного поглощения. Представление об основных чертах температурного изменения спектров может быть получено из рисунков 3 и 4, на которых показаны резонансные спектры для образцов с $x = 0,2$ и $0,6$, соответственно.

Как видно из рис. 3, в области высоких температур ($T > 160$ К) дифференциальные спектры $dI/dB = f(B)$ (здесь B — индукция внешнего магнитного поля) для образца с $x = 0,2$ представляют собой одиночную линию резонансного поглощения. Положение линии практически не зависит от направления внешнего магнитного поля. Значение резонансного поля соответствует $g_{\text{eff}} \approx 2$, что характерно

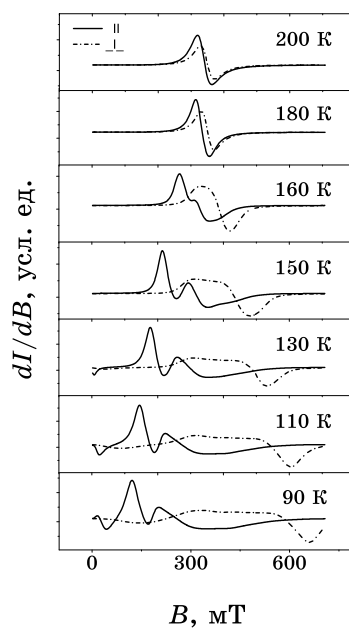


Рис. 3. Спектры ЭСР для образца $\text{La}_{1-x}\text{Bi}_x\text{MnO}_{3+\delta}$ с $x = 0,2$ при параллельной (\parallel) и перпендикулярной (\perp) ориентациях магнитного поля.

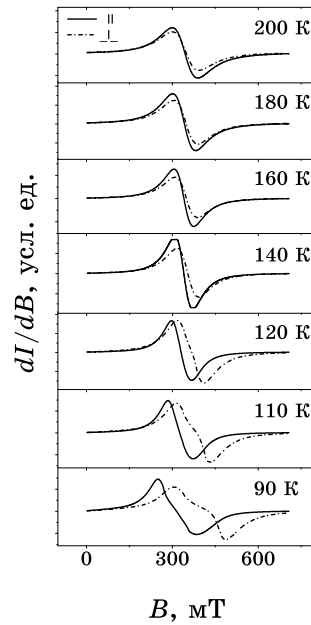


Рис. 4. Спектры ЭСР для образца $\text{La}_{1-x}\text{V}_x\text{MnO}_{3+\delta}$ с $x = 0,6$ при параллельной (\parallel) и перпендикулярной (\perp) ориентациях магнитного поля.

для парамагнитной фазы замещённых манганитов [3, 16, 18, 19]. С понижением температуры интенсивность поглощения увеличивается. Ширина линии при этом сначала уменьшается ($\Delta B \approx 62$ мТ при 300 К и ≈ 400 мТ при 180 К), достигает минимума при $T \approx 180$ К, после чего начинает возрастать. При $T_c \approx 165$ К линия расщепляется, что свидетельствует о появлении второй магнитной фазы. Резонансное поле второй фазы зависит от направления внешнего магнитного поля, что характерно для ферромагнитного состояния [17, 18]. С понижением температуры линия ферромагнитного резонанса отдалится от линии парамагнитного резонанса, что является результатом возрастания намагниченности ферромагнитной фазы [17]. Следует отметить, что вплоть до самых низких температур, исследованных в данной работе (90 К), резонансный сигнал от парамагнитной фазы не исчезает. Это свидетельствует о том, что в определённой области температур (в данном случае ниже $T_c \approx 165$ К) парамагнитная и ферромагнитная фазы сосуществуют, причём, температурный интервал существования такого смешанного состояния достаточно широк.

Для более детального анализа спектров нами были построены интегрированные кривые $I(B)$ и сделана попытка разложения их на несколько линий поглощения. В качестве примера на рис. 5 приведено несколько кривых $I(B)$ для образца с $x = 0,2$ (параллельный случай). При $T > 165$ К интегрированная кривая хорошо описыва-

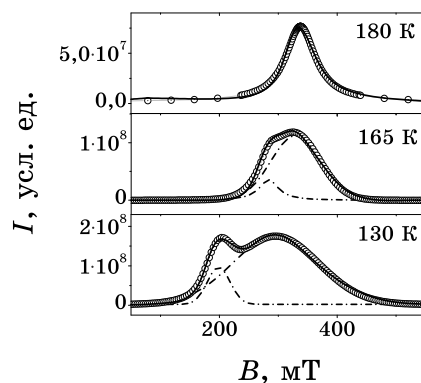


Рис. 5. Разложение кривых $I(B)$, полученных при различных температурах, на составляющие ($x = 0,2$, параллельная ориентация магнитного поля).

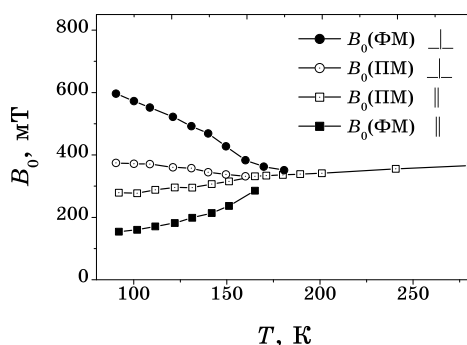


Рис. 6. Зависимость резонансных полей от температуры для образца с $x = 0,2$.

ется лоренцианом, как это наблюдается и в других случаях при описании линий парамагнитного резонанса [16, 19]. В области смешанного магнитного состояния интегральная кривая лучше всего описывается суперпозицией лоренциана (парамагнитная фаза) и гауссиана (ферромагнитная фаза). Рисунок 5 даёт представление об основных чертах эволюции магнитного фазового состава образца: с понижением температуры относительная интенсивность сигнала ферромагнитного резонанса увеличивается, а парамагнитного — уменьшается. Таким образом, фазовый переход между парамагнитной и ферромагнитной фазами осуществляется путём плавного перераспределения объёмов пара- и ферромагнитных областей в широком интервале температур.

На рисунке 6 показана зависимость резонансных полей парамагнитной и ферромагнитной фаз для образца с $x = 0,2$. Подобный характер имеют зависимости резонансных полей и для других соста-

вов. Поведение резонансных полей ферромагнитной фазы характерно для ферромагнитных тонких плёнок и пластин: с понижением температуры резонансное поле увеличивается в перпендикулярном случае и уменьшается в параллельном [17]. Несколько необычным есть то, что в смешанном состоянии резонансное поле парамагнитной фазы также оказывается зависимым от ориентации внешнего поля. Это явление детально анализировалось в работах [3, 19]. Как следует из результатов этих работ, поля рассеяния, индуцируемые ферромагнитной фазой, накладываются на внешнее магнитное поле, изменяя тем самым резонансные условия для парамагнитной фазы.

На рисунке 7 изображена концентрационная зависимость температуры Кюри T_C , которую определяли как температуру, при которой зарождается новая фаза. Из рисунка видно, что с повышением концентрации висмута температура фазового перехода понижается. Сравнение данных результатов с результатами работы [5] позволяет заключить, что в образцах $\text{La}_{1-x}\text{Bi}_x\text{MnO}_{3+\delta}$, исследованных в данной работе, степень кислородной нестехиометрии δ приблизительно одинакова и близка к 0,07.

Результаты нашей работы не только однозначно свидетельствуют о двухфазном состоянии системы ниже T_C , но и позволяют сделать количественные оценки, характеризующие температурную эволюцию магнитного фазового состава системы.

На вставке рис. 7 показана концентрационная зависимость относительной интенсивности резонансного сигнала от ферромагнитной фазы, рассчитанная для каждого состава при $T = 0,75T_C$. Как видно из рисунка, увеличение концентрации висмута приводит к уменьшению доли ферромагнитной фазы, что свидетельствует о том, что

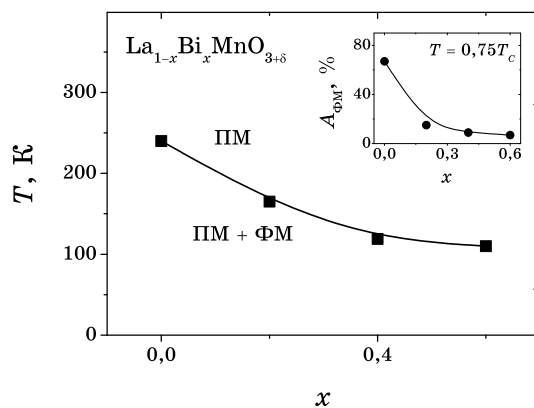


Рис. 7. Концентрационная зависимость температуры зарождения ферромагнитной фазы T_C . На вставке показана концентрационная зависимость относительной интенсивности резонансного сигнала $A_{\text{ФМ}}$ от ферромагнитной фазы, рассчитанная для каждого состава при $T = 0,75T_C$.

область сосуществования двух фаз, рассчитанная в единицах T_C , расширяется с ростом x . Возможной причиной этого является увеличение локальных искажений кристаллической решётки, связанное с тенденцией изолированной пары $6s^2$ -электронов Bi^{3+} к гибридизации с $2p$ -орбиталями кислорода [5–9].

Сравнивая данные рис. 7 с результатами исследования магнито-резистивных свойств, легко увидеть, что заметное магнитосопротивление появляется только после перехода образцов из парамагнитного в смешанное состояние. Также следует отметить, что пик на зависимости $\rho(T)$ наблюдается при температурах, которые значительно ниже T_C , что является характерным для магнитнонеоднородных систем [10]. В таких системах интегральная проводимость имеет металлический характер только тогда, когда объёмная доля ферромагнитной фазы достигает величины, достаточной для образования бесконечного проводящего кластера [10].

В заключение отметим, что факт увеличения объёма элементарной ячейки с увеличением содержания висмута логически объясняет как уменьшение температуры Кюри (из-за ослабления обменных взаимодействий), так и увеличение удельного электросопротивления (из-за уменьшения перекрытия электронных оболочек).

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Определена кристаллическая структура, изучены электрические, магнито-резистивные и резонансные свойства манганитов лантана, замещённых висмутом.

Установлено, что замещение лантана на висмут в системе $\text{La}_{1-x}\text{Bi}_x\text{MnO}_{3+\delta}$ приводит к увеличению размеров элементарной кристаллической ячейки, повышению удельного электрического сопротивления и снижению температуры Кюри.

Основываясь на результатах исследования электронного спинового резонанса, показано, что фазовый переход между парамагнитной и ферромагнитной фазами осуществляется путём плавного перераспределения объёмов пара- и ферромагнитных областей в широком интервале температур.

Определена область существования смешанных состояний в зависимости от концентрации висмута. Показано, что температурный диапазон сосуществования двух фаз, рассчитанный в единицах T_C , расширяется с ростом x .

Сделан вывод, что причиной указанных выше эффектов является увеличение объёма элементарной ячейки и усиление локальных искажений кристаллической решётки с ростом содержания висмута.

Работа поддержана Государственным фондом фундаментальных исследований Украины (проект № Ф41.1/020) и ФФИ Республики Беларусь (проект № Ф11К-054).

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Y. Murakami, H. Kasai, J. J. Kim et al., *Nat. Nanotechnol.*, **5**, No. 1: 37 (2009).
2. J. Leib, J. E. Snyder, C. C. H. Lo, J. A. Paulsen, P. Xi, and D. C. Jiles, *J. Appl. Phys.*, **91**, No. 10: 8852 (2002).
3. A. I. Tovstolytkin, A. M. Pogorily, Yu. I. Dzhezherya et al., *J. Phys.: Cond. Matter*, **19**, No. 24: 386003 (2009).
4. E. Dagotto, T. Hotta, and A. Moreo, *Phys. Rep.*, **344**, No. 1: 1 (2001).
5. I. O. Troyanchuk, O. S. Mantyskaya, H. Szymczak et al., *ФНТ*, **28**, No. 7: 790 (2002).
6. T. Kimura, S. Kawamoto, I. Yamada et al., *Phys. Rev B*, **67**, No. 18: 180401 (2003).
7. Z. H. Chi, C. J. Xiao, S. M. Feng et al., *J. Appl. Phys.*, **98**, No. 10: 103519 (2005).
8. J. A. M. van Roosmalen, P. van Vlaanderen, E. H. P. Cordfunke, W. L. Ijdo, D. J. W. Ijdo, *J. Sol. Stat. Chem.*, **114**, No. 2: 516 (1995).
9. В. А. Хомченко, И. О. Троянчук, О. С. Мантыцкая, М. Товар, Г. Шимчак, *ЖЭТФ*, **130**, вып. 1: 64 (2006).
10. V. D. Doroshev, V. A. Borodin, V. I. Kamenev et al., *J. Appl. Phys.*, **104**, No. 9: 093909 (2008).
11. C. Zener, *Phys. Rev.*, **82**, No. 3: 403 (1951).
12. A.-M. Haghiri-Gosnet and J.-P. Renard, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **36**, No. 8: R127 (2003).
13. M. Zhuang, W. Zhang, and N. Ming, *Phys. Rev. B*, **56**, No. 22: 14547 (1997).
14. D. Emin and T. Holstein, *Ann. Phys.*, **53**, No. 3: 439 (1969).
15. M. Viret, L. Ranno, and J. M. D. Coey, *Phys. Rev. B*, **55**, No. 13: 8067 (1997).
16. A. Tovstolytkin, A. Pogorily, I. Lezhnenko, A. Matviyenko, D. Podyalovskii, and V. Kravchik, *Phys. Solid State*, **45**, No. 10: 1952 (2003).
17. Г. Гуревич, Г. А. Мелков, *Магнитные колебания и волны* (Москва: Наука: 1994).
18. T. L. Phan, N. D. Tho, M. H. Phand, N. D. Ha, N. Chau, and S. C. Yu, *Physica B*, **371**, No. 2: 317 (2006).
19. Yu. I. Dzhezherya and A. I. Tovstolytkin, *J. Phys.: Cond. Matter*, **21**, No. 38: 246212 (2007).