

ISSN 1561-8323 (Print)  
ISSN 2524-2431 (Online)

**ФИЗИКА**  
**PHYSICS**

УДК 536.424  
DOI: 10.29235/1561-8323-2018-62-2-151-158

Поступило в редакцию 11.12.2017  
Received 11.12.2017

**Член-корреспондент И. О. Троянчук<sup>1</sup>, М. В. Бушинский<sup>1</sup>, Н. В. Терешко<sup>1</sup>, А. Н. Чобот<sup>1</sup>,  
О. С. Мантыцкая<sup>1</sup>, Г. М. Чобот<sup>2</sup>, С. Н. Пастушонок<sup>3</sup>, В. М. Добрянский<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по материаловедению,  
Минск, Республика Беларусь

<sup>2</sup>Белорусский государственный аграрный технический университет, Минск, Республика Беларусь

<sup>3</sup>Военная академия Республики Беларусь, Минск, Республика Беларусь

**МАГНИТНЫЕ ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В Sb-ЗАМЕЩЕННЫХ  
РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МАНГАНИТАХ НА ОСНОВЕ ИОНОВ Mn<sup>3+</sup>**

**Аннотация.** Проведены нейтронографические, магнитные и магнитотранспортные исследования перовскитов  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x(\text{Mn}_{1-x/2}^{3+}\text{Sb}_{x/2}^{5+})\text{O}_3$  ( $x \leq 0,7$ ), содержащих только ионы  $\text{Mn}^{3+}$ . Показано, что при  $x \sim 0,2$  система переходит из антиферромагнитного в ферромагнитное состояние. При этом структура меняется от  $O'$ -орторомбической к  $O$ -орторомбической, что обусловлено орбитальным разупорядочением. При  $x \geq 0,6$  появляется фаза кластерного спинового стекла вследствие конкуренции антиферромагнитных и ферромагнитных взаимодействий, а также сильного диамагнитного разбавления. При уменьшении ионного радиуса редкоземельного иона в серии  $\text{R}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{0,85}\text{Sb}_{0,15}\text{O}_3$  ферромагнитное состояние постепенно переходит в спиновое стекло ( $\text{R} = \text{Sm}$ ). Все ферромагнитные составы являются диэлектриками в магнитоупорядоченной фазе с большой величиной магниторезистивного эффекта. Предполагается, что ферромагнетизм обусловлен большой ковалентностью и орбитальным разупорядочением.

**Ключевые слова:** магнитные материалы, фазовые превращения, намагниченность, обменное взаимодействие

**Для цитирования:** Магнитные фазовые превращения в Sb-замещенных редкоземельных манганитах на основе ионов  $\text{Mn}^{3+}$  / И. О. Троянчук [и др.] // Докл. Нац. акад. наук Беларуси. – 2018. – Т. 62, № 2. – С. 151–158. DOI: 10.29235/1561-8323-2018-62-2-151-158

**Corresponding Member Igor O. Troyanchuk<sup>1</sup>, Maxim V. Bushinsky<sup>1</sup>, Nina V. Tereshko<sup>1</sup>, Aleksandra N. Chobot<sup>1</sup>,  
Olga S. Mantytskaya<sup>1</sup>, Gennadii M. Chobot<sup>2</sup>, Sofija N. Pastushonok<sup>3</sup>, Valerij M. Dobraynsky<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Scientific and Practical Materials Research Centre of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Republic of Belarus

<sup>2</sup>Belarusian State Agrarian Technical University, Minsk, Republic of Belarus

<sup>3</sup>Military Academy of the Republic of Belarus, Minsk, Republic of Belarus

**MAGNETIC PHASE TRANSFORMATIONS IN Sb-SUBSTITUTED RARE-EARTH  
MANGANITES BASED ON Mn<sup>3+</sup> IONS**

**Abstract.** Neutron diffraction, magnetic and magnetotransport studies of perovskites  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x(\text{Mn}_{x/2}\text{Sb}_{x/2})\text{O}_3$  ( $x \leq 0,7$ ) containing only  $\text{Mn}^{3+}$  ions were carried out. It is shown that at  $x \sim 0,2$ , the system goes from the antiferromagnetic state to the ferromagnetic one. In this case, the structure is transformed from the  $O'$ -orthorhombic structure to the  $O$ -orthorhombic one, which is due to orbital disordering. At  $x \geq 0,6$ , the cluster spin glass phase arises due to the competition between antiferromagnetic and ferromagnetic interactions, as well as due to strong diamagnetic dilution. As the ionic radius of the rare-earth ion is decreased in the series  $\text{R}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{0,85}\text{Sb}_{0,15}\text{O}_3$ , the ferromagnetic state is gradually transformed into spin glass ( $\text{R} = \text{Sm}$ ). All ferromagnetic compounds are insulators with a large magnitude of the magnetoresistive effect. The high covalence and orbital disordering are assumed to be responsible for ferromagnetism in the compounds under study.

**Keywords:** magnetic materials, phase transitions, magnetization, exchange interactions

**For citation:** Troyanchuk I. O., Bushinsky M. V., Tereshko N. V., Chobot A. N., Mantytskaya O. S., Chobot G. M., Pastushonok S. N., Dobraynsky V. M. Magnetic phase transformations in Sb-substituted rare-earth manganites based on  $\text{Mn}^{3+}$  ions. *Doklady Natsional'noi akademii nauk Belarusi = Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus*, 2018, vol. 62, no. 2, pp. 151–158 (in Russian). DOI: 10.29235/1561-8323-2018-62-2-151-158

**Введение.** Бурное развитие микроэлектроники и спинтроники в последнее время требует поиска новых материалов с уникальными магнитными и электрическими свойствами. На роль таких материалов претендуют сложные оксиды марганца со структурой перовскита. Они вызывают повышенный интерес не только как перспективные материалы для создания новых устройств микроэлектроники и водородной энергетики, но и как модельные объекты для изучения физики сильно коррелированных систем. В частности, представляет большой интерес разнообразие фазовых превращений в этих материалах, а также взаимодействие спиновых, зарядовых и орбитальных степеней свободы [1].

Авторами пионерской работы [2] было обнаружено, что при замещении трехвалентных редкоземельных ионов (R) на двухвалентные щелочноземельные ионы (A) манганиты  $R_{1-x}A_xMnO_3$  становятся ферромагнитными и металлическими. Для объяснения корреляции между типом магнитного упорядочения и проводимостью Зинером была предложена модель «двойного обмена» [3]. В этой модели ферромагнетизм обусловлен перескоками носителей заряда между ионами  $Mn^{3+}$  и  $Mn^{4+}$ . При этом, как правило, считается, что сверхобменные взаимодействия являются преимущественно антиферромагнитными и существенного вклада в ферромагнитную часть обмена не вносят [3]. Однако в ряде работ [4–7] было обнаружено, что ферромагнитное состояние в манганитах может возникать без эффекта смешанной валентности ионов  $Mn^{3+}$  и  $Mn^{4+}$ . Например, стехиометрический  $LaMnO_3$  выше перехода орбитальный порядок–беспорядок (около 750 К) проявляет ферромагнитные взаимодействия между ионами  $Mn^{3+}$  с аппроксимированной константой Вейса 160 К [8]. Таким образом, орбитальное разупорядочение ведет от антиферромагнитных к ферромагнитным обменным взаимодействиям. Кроме того, ферромагнитный порядок можно получить диамагнитным замещением ионов марганца в  $LaMnO_3$  на ионы  $Ga^{3+}$  и  $Sc^{3+}$ , при этом трехвалентное состояние ионов марганца сохраняется [4–7]. Согласно [5], ферромагнитное состояние обусловлено динамическими ян-теллеровскими корреляциями в заселенности орбиталей соседних ионов марганца. В [6] это было объяснено более сильным смешиванием орбиталей  $d_{z^2}$  и  $d_{x^2-y^2}$  в  $Mn^{3+}$  по мере замещения на галлий. При этом орбитальное упорядочение сохраняется, происходит только уменьшение структурного искажения и температуры орбитального упорядочения. Однако ферромагнитное обменное взаимодействие в орбитально разупорядоченных составах, легированных  $Ga^{3+}$ , сильнее, чем в орбитально упорядоченных [4]. Диэлектрическое ферромагнитное состояние было обнаружено в орбитально разупорядоченном манганите  $La_{0,7}Sr_{0,3}Mn_{0,85}Nb_{0,15}^{5+}(Sb_{0,15}^{5+})O_3$ , в котором ионы разновалентного марганца также отсутствуют [9; 10].

Известно, что характер магнитных обменных взаимодействий в системах со структурой перовскита, содержащих ионы марганца, зависит от величины угла связи Mn–O–Mn, который определяет величину гибридизации  $e_g$ -орбиталей марганца и  $2p$ -орбиталей кислорода и таким образом влияет на характер химической связи Mn–O. Уменьшение угла связи Mn–O–Mn ведет к усилению антиферромагнитной компоненты обменных взаимодействий [11]. Таким образом, магнитные свойства манганитов, содержащих только ионы трехвалентного марганца, могут быть объяснены в модели сверхобменных взаимодействий, в которой тип и величина обменных взаимодействий определяются характером химических связей Mn–O.

С целью изучения механизма образования ферромагнитного упорядочения в манганитах, содержащих только ионы трехвалентного марганца, нами проведены нейтронографические, магнитные и магнитотранспортные исследования манганитов  $La_{1-x}Sr_x(Mn_{1-x/2}Sb_{x/2})O_3$  ( $x \leq 0,7$ ), построена магнитная фазовая диаграмма.

**Экспериментальная часть.** Поликристаллические образцы твердых растворов  $La_{1-x}Sr_x(Mn_{1-x/2}Sb_{x/2})O_3$  ( $0,2 < x \leq 0,7$ ) и  $R_{0,7}Sr_{0,3}Mn_{0,85}Sb_{0,15}O_3$  ( $R = Pr, Nd, Sm, Eu$ ) были приготовлены по обычной керамической технологии на воздухе. Исходные оксиды и карбонаты  $La_2O_3$ ,  $R_2O_3$ ,  $Pr_2O_5$ ,  $Mn_2O_3$ ,  $Sb_2O_5$  и  $SrCO_3$  высокой степени чистоты были взяты в стехиометрическом соотношении и тщательно перемешаны в планетарной шаровой мельнице фирмы «RETSCH» PM-100 в течение 30 мин со скоростью 250 об/мин. Перед взвешиванием оксиды редкоземельных элементов были предварительно отожжены при температуре 1100 °С для удаления влаги. Синтез образцов проводился в два этапа. Предварительный обжиг был проведен при температуре 1100 °С в течение

10 ч. Окончательный синтез – при температуре 1490–1510 °С в течение 6–7 ч. Затем образцы охлаждались со скоростью 400 °С/ч до температуры 300 °С. Фазовый состав определялся с помощью рентгеновского дифрактометра ДРОН-3М в  $\text{CuK}_\alpha$ -излучении. Нейтронографические исследования проведены на дифрактометрах высокого разрешения HRPT (Paul Scherrer Institute, Switzerland) и E9 (Helmholtz-Zentrum for Materials and Energy, Berlin). Уточнение кристаллической и магнитной структур выполнено по методу Ритвельда с использованием программного пакета FullProf. Магнитные и магнитотранспортные измерения были проведены на установке измерения физических свойств (Cryogenic Ltd) в полях до 140 кЭ и диапазоне температур 5–315 К. Измерения электропроводности выполнены четырехконтактным методом с индиевыми контактами, нанесенными с помощью ультразвука.

**Результаты и их обсуждение.** Рентгенофазовый анализ показал, что все составы  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1-x/2}\text{Sb}_{x/2}\text{O}_3$  ( $0,2 < x \leq 0,7$ ) при комнатной температуре являются однофазными и характеризуются ромбоэдрически искаженной перовскитной ячейкой (пространственная группа  $R\bar{3}c$ ).

На рис. 1 представлены температурные зависимости намагниченности составов, полученные при нагреве после охлаждения в поле – FC и после охлаждения без поля – ZFC. Кривые намагниченности указывают на формирование дальнего ферромагнитного порядка для  $x = 0,2$  и  $0,3$  при температурах ~140 К соответственно. С увеличением концентрации ионов Sr и Sb температура перехода в магнитоупорядоченное состояние существенно уменьшается, что обусловлено диамагнитным разбавлением магнитной подрешетки. Температурный интервал перехода в магнитоупорядоченное состояние увеличивается с увеличением уровня замещения, и для  $x \geq 0,4$  составляет более 50 К, что свидетельствует о формировании в этих составах неоднородного магнитного состояния. Поведение ZFC- и FC-намагниченностей составов  $x = 0,6$  и  $0,7$  характерно для магнитного состояния типа спинового стекла, возникающего при низких температурах, где наблюдается резкий рост ZFC-намагниченности до температур 30 и 27 К соответственно.

Представленные на рис. 2 полевые зависимости намагниченности, полученные при температуре 10 К, показали малую величину коэрцитивной силы ( $H_c \approx 100\text{--}200$  Э), что говорит о слабой магнитной анизотропии составов. Максимальной намагниченностью насыщения при  $T = 10$  К обладает состав  $x = 0,2$ , что хорошо согласуется с величиной магнитного момента, вычисленной на основании нейтронографических данных (таблица). Увеличение концентрации ионов сурьмы до 15 % приводит к незначительному уменьшению намагниченности. Поведение кривой намагниченности для состава  $x = 0,4$  свидетельствует о его неоднородном магнитном состоянии, которое изменяется в сильных магнитных полях: намагниченность резко увеличивается с ростом магнитного поля до 2 кЭ и при дальнейшем увеличении магнитного поля до 70 кЭ продолжает

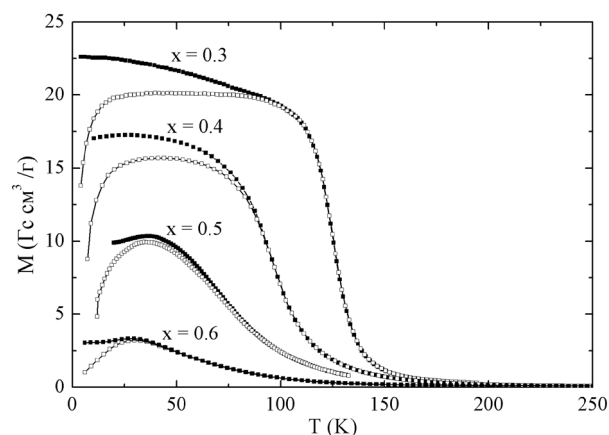


Рис. 1. ZFC- (открытые символы) и FC- (закрытые символы) температурные зависимости намагниченности составов  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1-x/2}\text{Sb}_{x/2}\text{O}_3$ , измеренные в поле  $H = 200$  Э  
 Fig. 1. ZFC- (open symbols) and FC- (solid symbols) magnetizations of  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1-x/2}\text{Sb}_{x/2}\text{O}_3$ , measured in a magnetic field of 200 Oe

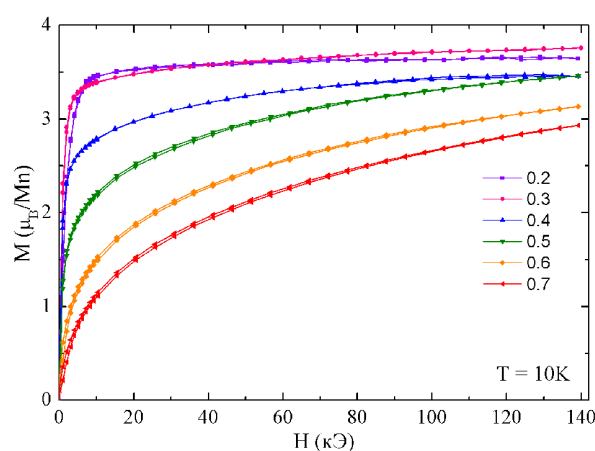


Рис. 2. Полевые зависимости намагниченности  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1-x/2}\text{Sb}_{x/2}\text{O}_3$  при температуре 10 К  
 Fig. 2. Field dependences of the magnetization of  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1-x/2}\text{Sb}_{x/2}\text{O}_3$  at  $T = 10$  К

медленно увеличиваться. Намагниченность насыщения соответствует величинам, характерным для соединений с меньшим уровнем замещения марганца на сурьму. С увеличением содержания сурьмы до 30 % остаточная намагниченность практически отсутствует ( $0,15 \mu_B/\text{Mn}$ ), хотя намагниченность в больших магнитных полях велика, что указывает на присутствие ферромагнитных кластеров. Большой магнитный момент в поле 140 кЭ и отсутствие насыщения намагниченности характерны для кластерного спинового стекла.

**Результаты уточнения методом Ритвельда параметров кристаллической и магнитной структуры и спонтанная намагниченность составов  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1-x/2}\text{Sb}_{x/2}\text{O}_3$**

**The results of refinement by the Rietveld method of the parameters of the crystal and magnetic structure and the spontaneous magnetization of the compositions  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1-x/2}\text{Sb}_{x/2}\text{O}_3$**

$x$	0	0,2	0,4	0,5
$T$ , К	9	2	2	4
$a$ , Å	5,7298(6)*	5,5178(1)	5,5423(1)	5,5550(3)
$b$ , Å	7,6722(10)*	7,8134(2)	7,8452(2)	7,8597(6)
$c$ , Å	5,5363(6)*	5,5585(2)	5,5753(1)	5,5820(5)
$V$ , Å <sup>3</sup>	243,38	239,64(1)	242,42(1)	243,72(3)
Mn–O(1)	1,962	1,984(1)	1,991(1)	1,988(1)
Mn–O(2)	2,179	1,980(1)	1,977(2)	1,933(1)
Mn–O(2)	1,906	1,978(1)	1,995(2)	2,041(1)
Mn–O(1)–Mn (град.)	155,81	159,75(1)	160,34(1)	162,21(5)
Mn–O(2)–Mn (град.)	154,44	163,18(5)	163,38(1)	164,5(5)
Магнитный момент Mn ( $\mu_B$ )	$\pm 3,42(3)^*$	3,3(1)	2,4(1)	1,6(1)
$M_s$ ( $\mu_B/\text{Mn}$ )		3,3	2,5	1,6

Примечание. \* – согласно данным работы [12].

Note. \* – according to the data elsewhere described in [12].

Исследование электрических свойств системы  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1-x/2}\text{Sb}_{x/2}\text{O}_3$  ( $0 < x \leq 0,3$ ) показало, что проводимость всех ферромагнитных составов носит полупроводниковый характер с высокими значениями удельного электросопротивления, которое при низкой температуре достигает величины  $10^6 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ . На вставке рис. 3 представлена температурная зависимость удельного электросопротивления состава  $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Mn}_{0,9}\text{Sb}_{0,1}\text{O}_3$ . Аномалий электропроводности во всем температурном диапазоне измерения обнаружено не было. Удельное сопротивление сильно возрастает с понижением температуры и при 100 К достигает значения  $10^6 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ .

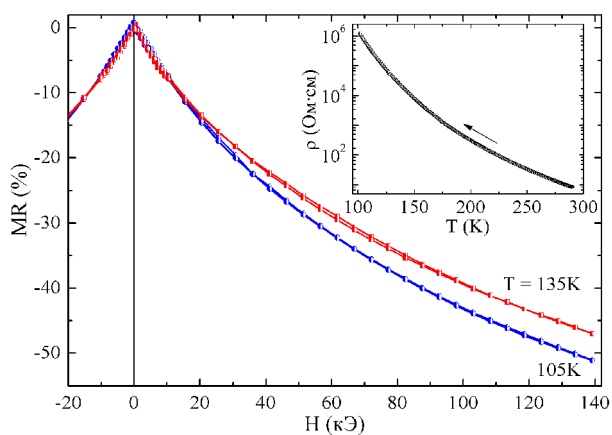


Рис. 3. Полевые зависимости относительного магнетосопротивления состава  $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Mn}_{0,9}\text{Sb}_{0,1}\text{O}_3$ . На вставке показана зависимость удельного электросопротивления от температуры состава  $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Mn}_{0,9}\text{Sb}_{0,1}\text{O}_3$

Fig. 3. Field dependences of the relative magnetoresistance of the composition  $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Mn}_{0,9}\text{Sb}_{0,1}\text{O}_3$ . The inset shows temperature dependence of electrical resistivity for this composition

было. Удельное сопротивление сильно возрастает с понижением температуры и при 100 К достигает значения  $10^6 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ .

Расчет магнетосопротивления проводился по формуле  $\text{MR} = [\rho(H) - \rho(0)] / \rho(0) 100 \%$ . Полевая зависимость магнетосопротивления состава  $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Mn}_{0,9}\text{Sb}_{0,1}\text{O}_3$ , представленная на рис. 3, достигает максимального значения 51 % при температуре 105 К в поле 140 кЭ. С увеличением температуры максимальная величина магнетосопротивления уменьшается.

Данные о магнитной структуре составов, полученные методом нейтронографии (таблица), хорошо согласуются с результатами исследования намагниченности. Согласно нейтронографическим данным, все исследованные составы являлись стехиометрическими по кислороду, что свидетельствует об окислительном состоянии ионов  $\text{Mn}^{3+}$ .

Кристаллическая структура при комнатной температуре была рассчитана в ромбоэдрической пространственной группе  $R\bar{3}c$ . При понижении температуры составы проявляют кристаллоструктурный переход в орторомбическую фазу (пространственная группа  $Pnma$ ), характерную для исходного соединения  $\text{LaMnO}_3$ . Данный переход наблюдается для всех рассматриваемых составов. Ниже температуры перехода изменение параметров структуры носит монотонный характер без заметных структурных аномалий. Увеличение концентрации ионов стронция и сурьмы приводит к увеличению объема элементарной ячейки твердых растворов и уменьшению структурных искажений (таблица).

Длины химических связей  $\text{Mn-O}(1, 2)$  практически одинаковые для ионов кислорода, находящихся в различных структурных позициях (разность составляет менее 1 %); углы связей  $\text{Mn-O}(1, 2)\text{-Mn}$  незначительно увеличиваются с увеличением концентрации ионов  $\text{Sr}$  и  $\text{Sb}$ , разность в величинах углов связей не превышает 2 %. Параметры элементарной ячейки соотносятся как  $c > a \approx b / \sqrt{2}$ , тогда как для орбитально упорядоченных составов должно быть  $b / \sqrt{2} < c < a$  [4–8]. Таким образом, структурные данные, полученные на основе нейтронографических исследований, свидетельствуют об отсутствии орбитального упорядочения, характерного для исходного соединения  $\text{LaMnO}_3$ .

Заметим, что с уменьшением температуры на нейтронограммах соединений  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1-x/2}\text{Sb}_{x/2}\text{O}_3$  ( $0,2 \leq x \leq 0,5$ ) растет интенсивность рефлексов (1 0 1), (0 2 0), (1 2 1) и (2 0 0), что обусловлено когерентным магнитным рассеянием нейтронов. Расчет нейтронограмм показал наличие дальнего ферромагнитного порядка во всех рассматриваемых составах, при этом вычисленный магнитный момент существенно уменьшается с увеличением концентрации ионов стронция и сурьмы (таблица).

По данным нейтронографических и магнитных измерений построены магнитные фазовые диаграммы систем  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x(\text{Mn}_{1-x/2}\text{Sb}_{x/2})\text{O}_3$  ( $x \leq 0,7$ ) и  $\text{R}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{0,85}\text{Sb}_{0,15}\text{O}_3$  ( $\text{R} = \text{La, Pr, Nd, Sm, Eu}$ ) (рис. 4).

Исходное соединение  $\text{LaMnO}_3$  является антиферромагнетиком с температурой Нееля 141 К [8]. Замещение ионов лантана стронцием, а ионов марганца сурьмой ведет к разрушению орбитального упорядочения и появлению ферромагнетизма. Наибольшее значение спонтанного магнитного момента  $3,3\mu_B$  наблюдается в составе  $x = 0,2$ , который имеет наиболее высокую точку Кюри 140 К. Дальнейшее допирование приводит к постепенному уменьшению спонтанного магнитного момента и точки Кюри. Составы с  $x > 0,5$ , судя по измерениям ZFC- и FC-намагниченности (рис. 1), являются кластерными спиновыми стеклами.

Результаты нейтронографических исследований и данные по намагниченности позволяют сделать выводы о магнитной структуре и характере магнитных взаимодействий. Данные ней-

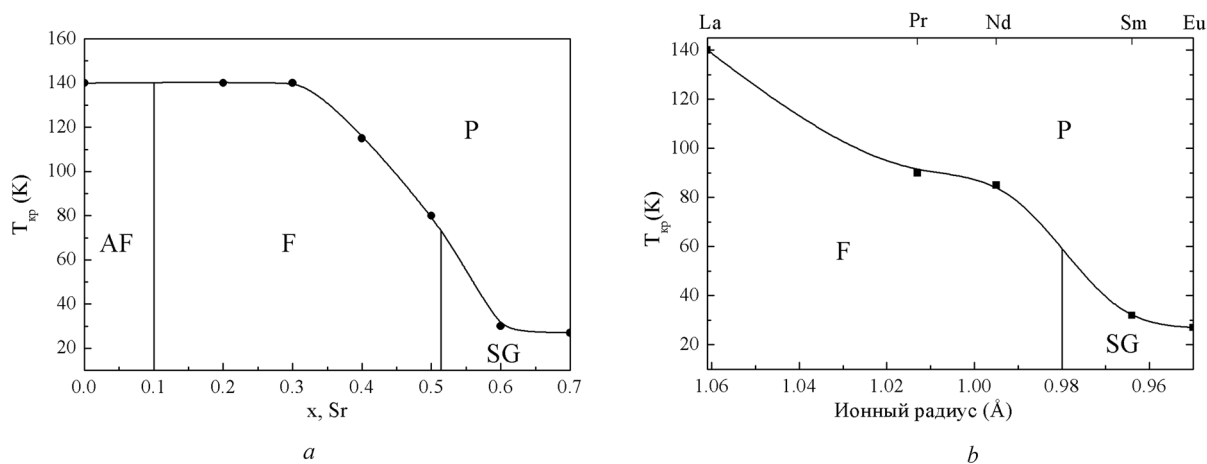


Рис. 4. Магнитная фазовая диаграмма системы  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x(\text{Mn}_{1-x/2}\text{Sb}_{x/2})\text{O}_3$  ( $x \leq 0,7$ ) (a) и системы  $\text{R}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{0,85}\text{Sb}_{0,15}\text{O}_3$  ( $\text{R} = \text{La, Pr, Nd, Sm, Eu}$ ) (b). AF – антиферромагнетик, F – ферромагнетик, SG – спиновое стекло, P – парамагнетик  
 Fig. 4. Magnetic phase diagram of the system  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x(\text{Mn}_{1-x/2}\text{Sb}_{x/2})\text{O}_3$  ( $x \leq 0,7$ ) (a) and  $\text{R}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{0,85}\text{Sb}_{0,15}\text{O}_3$  ( $\text{R} = \text{La, Pr, Nd, Sm, Eu}$ ) (b). AF – antiferromagnet, F – ferromagnet, SG – spin glass, P – paramagnet



тронографии свидетельствуют об отсутствии орбитального упорядочения в рассматриваемых соединениях. Заселенность ионных позиций также соответствует химической формуле  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1-x/2}\text{Sb}_{x/2}\text{O}_3$ , согласно которой ионы марганца находятся преимущественно в трехвалентном состоянии, а содержание ионов  $\text{Mn}^{4+}$  пренебрежимо мало.

Необходимо 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 [8]. Согласно работе [8], сверхобменные взаимодействия в исходном соединении  $\text{LaMnO}_3$  между ионами  $\text{Mn}^{3+}$  через ионы кислорода  $\text{O}(2)$  носят ферромагнитный характер, в то время как обменные взаимодействия вдоль цепочек  $\text{Mn}-\text{O}(1)-\text{Mn}$  являются антиферромагнитными, что ведет к А-типу антиферромагнитного упорядочения. При уменьшении радиуса редкоземельного иона в системе  $\text{R}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{0,85}\text{Sb}_{0,15}\text{O}_3$  ( $\text{R} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}$ ) наблюдалось увеличение искажений кристаллической решетки, уменьшение углов связи  $\text{Mn}-\text{O}(1,2)-\text{Mn}$  до  $\sim 156,3^\circ$  для состава  $\text{Nd}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{0,85}\text{Sb}_{0,15}\text{O}_3$ . Это приводит к переходу из ферромагнитного состояния ( $\text{R} = \text{Pr}, \text{Nd}$ ) в состояние типа спинового стекла (рис. 4, b).

Полученные структурные данные для соединений  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1-x/2}\text{Sb}_{x/2}\text{O}_3$  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  $160^\circ$ . При увеличении концентрации ионов  $\text{Sr}$  и  $\text{Sb}$  происходит увеличение углов связи  $\text{Mn}-\text{O}(1,2)-\text{Mn}$ , при этом угол  $\text{Mn}-\text{O}(1)-\text{Mn}$  увеличивается быстрее, чем угол  $\text{Mn}-\text{O}(2)-\text{Mn}$  (таблица), что приводит к более быстрому росту ковалентной компоненты связи  $\text{Mn}-\text{O}(1)$ . Таким образом, увеличение концентрации ионов  $\text{Sr}$  и  $\text{Sb}$  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. Следует отметить, что разница между ZFC- и FC-намагниченностями (рис. 1) свидетельствует о присутствии небольшой доли антиферромагнитных связей, что связано с локальными флуктуациями углов  $\text{Mn}-\text{O}(1,2)-\text{Mn}$ .

Дальнейшее диамагнитное разбавление магнитной подрешетки ионов марганца  $x > 0,5$  ведет к появлению состояния кластерного спинового стекла вследствие уменьшения количества сверхобменных взаимодействий  $\text{Mn}^{3+}-\text{O}-\text{Mn}^{3+}$  и конкуренции антиферромагнитных и ферромагнитных взаимодействий.

**Заключение.** Проведено исследование кристаллической структуры, магнитных и магнито-транспортных свойств твердых растворов  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x(\text{Mn}_{1-x/2}\text{Sb}_{x/2})\text{O}_3$ . Исследование кристаллической структуры показало, что эти соединения при комнатной температуре характеризуются ромбоэдрически искаженной элементарной ячейкой. При понижении температуры составы испытывают кристаллоструктурный переход в орторомбическую орбитально разупорядоченную фазу. Разрушение орбитального упорядочения ведет к переходу системы  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x(\text{Mn}_{1-x/2}\text{Sb}_{x/2})\text{O}_3$  из антиферромагнитного в ферромагнитное состояние. При увеличении концентрации ионов сурьмы до 30 % ( $x = 0,6$ ) составы становятся кластерными спиновыми стеклами вследствие конкуренции положительных и отрицательных обменных взаимодействий и наличия сильного диамагнитного разбавления.

**Благодарности.** Работа поддержана Белорусским республиканским фондом фундаментальных исследований (проект Ф16Д-001 и Ф17Д-007).

**Acknowledgements.** The work is supported by the Belarusian Republican Foundation for Fundamental Research (Project Ф16Д-001 and Ф17Д-007).

### Список использованных источников

1. Coxe, J. M. D. Mixed-valence manganites / J. M. D. Coxe., M. Viret, S. von Molnár // *Advances in Physics*. – 1999. – Vol. 48, N 2. – P. 167–293. DOI: 10.1080/000187399243455
2. Jonker, G. H. Ferromagnetic compounds of manganese with perovskite structure / G. H. Jonker, J. H. van Santen // *Physica*. – 1950. – Vol. 16, N 3. – P. 337–349. DOI: 10.1016/0031-8914(50)90033-4
3. Zener, C. Interaction between the d-shells in the transition metals. II. Ferromagnetic compounds of manganese with perovskite structure / C. Zener // *Phys. Rev.* – 1951. – Vol. 82, N 3. – P. 403–405. DOI: 10.1103/physrev.82.403
4. Neutron diffraction study and magnetic properties of  $\text{LaMn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$  / J. Blasco [et al.] // *Phys. Rev. B*. – 2002. – Vol. 66, N 17. – P. 174431–1–174431–10. DOI: 10.1103/physrevb.66.174431

5. Zhou, J.-S. Vibronic superexchange in single-crystal  $\text{LaMn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$  / J.-S. Zhou, H. Q. Yin, J. B. Goodenough // *Phys. Rev. B*. – 2001. – Vol. 63, N 18. – P. 184423–1–184423–5. DOI: 10.1103/physrevb.63.184423
6. Zhou, J.-S. Orbital mixing and ferromagnetism in  $\text{LaMn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$  / J.-S. Zhou, J. B. Goodenough // *Phys. Rev. B*. – 2008. – Vol. 77, N 17. – P. 172409–1–172409–4. DOI: 10.1103/physrevb.77.172409
7. Goodenough, J. B. Spin-glass to ferromagnet transition in  $\text{LaMn}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_3$  / J. B. Goodenough, R. I. Dass, J.-S. Zhou // *Solid State Sciences*. – 2002. – Vol. 4, N 3. – P. 297–304. DOI: 10.1016/s1293-2558(01)01255-9
8. Zhou, J.-S. Paramagnetic phase in single-crystal  $\text{LaMnO}_3$  / J.-S. Zhou, J. B. Goodenough // *Phys. Rev. B*. – 1999. – Vol. 60, N 22. – P. R15002–R15004. DOI: 10.1103/physrevb.60.r15002
9. Magnetic interaction in Mg, Ti, Nb doped manganites / I. O. Troyanchuk [et al.] // *Eur. Phys. J. B*. – 2002. – Vol. 28, N 1. – P. 75–80. DOI: 10.1140/epjb/e2002-00202-2
10. Magnetic Ordering in  $\text{Ln}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}\text{O}_3$  (Ln = La, Nd, Sm, Eu) / I. O. Troyanchuk [et al.] // *Phys. of the Solid State*. – 2015. – Vol. 57, N 6. – P. 1128–1133. DOI: 10.1134/s1063783415060323
11. Magnetic frustration in mixed valence manganites / J. L. García-Muñoz [et al.] // *Phys. Rev. B*. – 1997. – Vol. 55, N 2. – P. R668–R671. DOI: 10.1103/physrevb.55.r668
12. Hauback, B. C. Effect of Nonstoichiometry on Properties of  $\text{La}_{1-x}\text{MnO}_{3+\delta}$  III. Magnetic Order Studied by Powder Neutron Diffraction / B. C. Hauback, H. Fjellvåg, N. Sakai // *J. Solid State Chem.* – 1996. – Vol. 124, N 1. – P. 43–51. DOI: 10.1006/jssc.1996.0205

## References

1. Coye J. M. D., Viret M., von Molnár S. Mixed-valence manganites. *Advances in Physics*, 1999, vol. 48, no. 2, pp. 167–293. DOI: 10.1080/000187399243455
2. Jonker G. H., Van Santen J. H. Ferromagnetic compounds of manganese with perovskite structure. *Physica*, 1950, vol. 16, no. 3, pp. 337–349. DOI: 10.1016/0031-8914(50)90033-4
3. Zener C. Interaction between the d-shells in the transition metals. II. Ferromagnetic compounds of manganese with perovskite structure. *Physical Review*, 1951, vol. 82, no. 3, pp. 403–405. DOI: 10.1103/physrev.82.403
4. Blasco J., García J., Campo J., Sánchez M. C., Subías G. Neutron diffraction study and magnetic properties of  $\text{LaMn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ . *Physical Review B*, 2002, vol. 66, no. 17, pp. 174431–1–174431–10. DOI: 10.1103/physrevb.66.174431
5. Zhou J.-S., Yin H. Q., Goodenough J. B. Vibronic superexchange in single-crystal  $\text{LaMn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ . *Physical Review B*, 2001, vol. 63, no. 18, pp. 184423–1–184423–5. DOI: 10.1103/physrevb.63.184423
6. Zhou J.-S., Goodenough J. B. Orbital mixing and ferromagnetism in  $\text{LaMn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ . *Physical Review B*, 2008, vol. 77, no. 17, pp. 172409–1–172409–4. DOI: 10.1103/physrevb.77.172409
7. Goodenough J. B., Dass R. I., Zhou J. Spin-glass to ferromagnet transition in  $\text{LaMn}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_3$ . *Solid State Sciences*, 2002, vol. 4, no. 3, pp. 297–304. DOI: 10.1016/s1293-2558(01)01255-9
8. Zhou J.-S., Goodenough J. B. Paramagnetic phase in single-crystal  $\text{LaMnO}_3$ . *Physical Review B*, 1999, vol. 60, no. 22, pp. 15002–15004. DOI: 10.1103/physrevb.60.r15002
9. Troyanchuk I. O., Bushinsky M. V., Szymczak H., Bärner K., Maignan A. Magnetic interaction in Mg, Ti, Nb doped manganites. *The European Physical Journal B – Condensed Matter*, 2002, vol. 28, no. 1, pp. 75–80. DOI: 10.1140/epjb/e2002-00202-2
10. Troyanchuk I. O., Bushinsky M. V., Karpinsky D. V., Sikolenko V. V., Frontzek M., Efimov V. V. Magnetic Ordering in  $\text{Ln}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}\text{O}_3$  (Ln = La, Nd, Sm, Eu). *Physics of the Solid State*, 2015, vol. 57, no. 6, pp. 1128–1133. DOI: 10.1134/s1063783415060323
11. García-Muñoz J. L., Fontcuberta J., Martínez B., Seffar A., Piñol S., Obradors X. Magnetic frustration in mixed valence manganites. *Physical Review B*, 1997, vol. 55, no. 2, pp. 668–671. DOI: 10.1103/physrevb.55.r668
12. Hauback B. C., Fjellvåg H., Sakai N. Effect of Nonstoichiometry on Properties of  $\text{La}_{1-x}\text{MnO}_{3+\delta}$  III. Magnetic Order Studied by Powder Neutron Diffraction. *Journal Solid State Chemistry*, 1996, vol. 124, no. 1, pp. 43–51. DOI: 10.1006/jssc.1996.0205

## Информация об авторах

*Троянчук Игорь Олегович* – член-корреспондент, д-р физ.-мат. наук, профессор, заведующий лабораторией. Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению (ул. П. Бровки, 19, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: troyan@physics.by.

*Бушинский Максим Владиславович* – канд. физ.-мат. наук, ст. науч. сотрудник. Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению (ул. П. Бровки, 19, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: bushinsky@physics.by.

*Терешко Нина Викторовна* – канд. физ.-мат. наук, науч. сотрудник. Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению (ул. П. Бровки, 19, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: tereshko@physics.by.

## Information about the authors

*Troyanchuk Igor Olegovich* – Corresponding Member, D. Sc. (Physics and Mathematics), Professor, Head of the Laboratory. Scientific and Practical Materials Research Centre of the National Academy of Sciences of Belarus (19, P. Brovka Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: troyan@physics.by.

*Bushinsky Maxim Vladislavovich* – Ph. D. (Physics and Mathematics), Senior researcher. Scientific and Practical Materials Research Centre of the National Academy of Sciences of Belarus (19, P. Brovka Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: bushinsky@physics.by.

*Tereshko Nina Viktorovna* – Ph. D. (Physics and Mathematics), Researcher. Scientific and Practical Materials Research Centre of the National Academy of Sciences of Belarus (19, P. Brovka Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: tereshko@physics.by.

*Чобот Александра Николаевна* – канд. физ.-мат. наук, науч. сотрудник. Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению (ул. П. Бровки, 19, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: a.n.chobot@tut.by.

*Мантыцкая Ольга Станиславовна* – канд. физ.-мат. наук, науч. сотрудник. Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению (ул. П. Бровки, 19, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: mantytskaja@physics.by.

*Чобот Геннадий Михайлович* – канд. физ.-мат. наук, доцент. Белорусский государственный аграрный технический университет (пр. Независимости, 99, 220023, Минск, Республика Беларусь). E-mail: g.m.chobot@tut.by.

*Пастушонок Софья Николаевна* – канд. физ.-мат. наук, доцент. Военная академия Республики Беларусь (пр. Независимости, 220, 220057, Минск, Республика Беларусь). E-mail: sn195333@gmail.com.

*Добрянский Валерий Михайлович* – д-р техн. наук, профессор. Белорусский государственный аграрный технический университет (пр. Независимости, 99, 220023, Минск, Республика Беларусь). E-mail: dobryanal@mail.ru.

*Chobot Aleksandra Nikolaevna* – Ph. D. (Physics and Mathematics), Researcher. Scientific and Practical Materials Research Centre of the National Academy of Sciences of Belarus (19, P. Brovka Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: a.n.chobot@tut.by.

*Mantytskaya Olga Stanislavovna* – Ph. D. (Physics and Mathematics), Researcher. Scientific and Practical Materials Research Centre of the National Academy of Sciences of Belarus (19, P. Brovka Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: mantytskaja@physics.by.

*Chobot Gennadii Mihailovich* – Ph. D. (Physics and Mathematics), Assistant Professor. Belarusian State Agrarian Technical University (99, Nezavisimosti Ave., 220023, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: g.m.chobot@tut.by.

*Pastushonok Sofija Nikolaevna* – Ph. D. (Physics and Mathematics), Assistant Professor. Military Academy of the Republic of Belarus (220, Nezavisimosti Ave., 220057, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: sn195333@gmail.com.

*Dobryansky Valerij Mihailovich* – D. Sc. (Engineering), Professor. Belarusian State Agrarian Technical University (99, Nezavisimosti Ave., 220023, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: dobryanal@mail.ru.