

05,11

## Влияние Ga-замещения на структурные и магнитные свойства биксбиита $(\text{Mn,Fe})_2\text{O}_3$

© Е.М. Мошкина<sup>1</sup>, М.С. Молокеев<sup>1,2,3</sup>, Е.В. Еремин<sup>1,2,4</sup>, Л.Н. Безматерных<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт физики им. Л.В. Киренского ФИЦ КНЦ СО РАН, Красноярск, Россия

<sup>2</sup> Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия

<sup>3</sup> Дальневосточный государственный университет путей сообщения, Хабаровск, Россия

<sup>4</sup> Сибирский государственный университет науки и технологий, Красноярск, Россия

E-mail: ekoles@iph.krasn.ru

Поступила в Редакцию 7 апреля 2023 г.

В окончательной редакции 7 апреля 2023 г.

Принята к публикации 16 апреля 2023 г.

Для изучения зависимости свойств тройных оксидов  $(\text{Mn,Fe,Ga})_2\text{O}_3$  со структурой биксбиита от состава были исследованы температурные зависимости намагниченности и  $ac$  магнитной восприимчивости двух монокристаллических образцов разного состава, полученных с помощью раствор-расплавного метода. Выполнено подробное исследование структуры с помощью монокристалльного рентгеноструктурного анализа, проанализированы изменения структурных параметров в зависимости от состава. Выполнены исследования  $dc$  намагниченности и  $ac$  магнитной восприимчивости биксбиитов  $\text{Fe}_{1.1}\text{Mn}_{0.76}\text{Ga}_{0.14}\text{O}_3$  и  $\text{Fe}_{0.65}\text{Mn}_{1.1}\text{Ga}_{0.26}\text{O}_3$ . Несмотря на качественно похожее поведение магнитных свойств и небольшую разницу в соотношении  $\text{Mn/Fe/Ga}$  в исследуемых образцах, были обнаружены и существенные различия. Показано, что оба соединения при понижении температуры испытывают два последовательных низкотемпературных магнитных фазовых перехода из парамагнитной фазы при  $T = 20\text{--}32$  К. Вычисления значений параметра Мидоша обнаруженных фазовых переходов показали разную степень упорядочения в исследуемых соединениях.

**Ключевые слова:** оксиды переходных металлов, магнитные фазовые переходы, спиновое стекло, биксбиит.

DOI: 10.21883/FTT.2023.06.55665.57

### 1. Введение

На сегодняшний день, оксиды переходных металлов являются широко исследованным классом соединений с подробно проработанными фазовыми диаграммами двойных и многих тройных систем [1–4]. Биксбиит  $\text{MnFeO}_3$ , изоструктурный оксиду марганца  $\beta\text{-Mn}_2\text{O}_3$ , не является исключением — он известен уже более полувека и насчитывается значительное количество трудов, посвященных свойствам данного соединения [1–9]. Однако, наблюдается некоторая неоднозначность магнитных свойств  $\text{MnFeO}_3$  в зависимости от метода получения. По одним данным,  $\text{MnFeO}_3$  является ферримагнитным уже при комнатной температуре и при  $T_N = 35$  К испытывает переход в антиферромагнитное состояние [5,6]. По другим, присутствует лишь низкотемпературный фазовый переход при  $T$  около  $30\text{--}40$  К в частично упорядоченную фазу с состоянием спинового стекла [7]. Данное расхождение может быть обусловлено разным распределением катионов железа и марганца по неэквивалентным позициям и изменением валентности доли катионов [8]. Более того, свойства  $\text{MnFeO}_3$  могут изменяться в результате высокотемпературного отжига [3].

В настоящей работе исследуются монокристаллические образцы тройной системы  $(\text{Mn,Fe,Ga})_2\text{O}_3$ , полученные с помощью раствор-расплавного метода из растворов-расплавов с разным соотношением  $\text{Mn/Fe/Ga}$  при использовании одинакового температурного регламента. Таким образом, изучается зависимость свойств от состава Ga-замещенных биксбиитов при сходных условиях получения.

### 2. Условия эксперимента

Монокристаллические образцы  $\text{Fe}_{1.1}\text{Mn}_{0.76}\text{Ga}_{0.14}\text{O}_3$  и  $\text{Fe}_{0.65}\text{Mn}_{1.1}\text{Ga}_{0.26}\text{O}_3$  (состав указан по данным энергодисперсионной спектроскопии (EDX)) были получены с помощью раствор-расплавного метода. Процедура роста подробно описана в [9].

Рентгенографические эксперименты образцов  $\text{Fe}_{1.1}\text{Mn}_{0.76}\text{Ga}_{0.14}\text{O}_3$  и  $\text{Fe}_{0.65}\text{Mn}_{1.1}\text{Ga}_{0.26}\text{O}_3$  проведены при комнатной температуре  $296(2)$  К на монокристалльном дифрактометре SMART APEX II (данные получены с использованием оборудования Красноярского регионального центра коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН), с использованием монохроматизированного  $\text{MoK}\alpha$  излучения,  $\lambda = 0.7106$  Å. Матрица ориентации

Таблица 1. Основные кристаллографические характеристики и параметры эксперимента

	Fe <sub>0.65</sub> Mn <sub>1.1</sub> Ga <sub>0.26</sub> O <sub>3</sub> (Fe,Ga,Mn) <sub>16</sub> O <sub>24</sub>	Fe <sub>1.1</sub> Mn <sub>0.76</sub> Ga <sub>0.14</sub> O <sub>3</sub> (Fe,Ga,Mn) <sub>16</sub> O <sub>24</sub>
Химическая формула		
Температура (К)	296(2)	296(2)
Пространственная группа, Z	<i>Ia</i> $\bar{3}$ , 2	<i>Ia</i> $\bar{3}$ , 2
<i>a</i> (Å)	9.4106(6)	9.4108(3)
<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )	833.40(16)	833.45(8)
$\rho_{\text{calc}}$ (g/cm <sup>3</sup> )	5.033	5.033
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	11.783	11.782
Число измеренных рефлексов	2840	8617
Число независимых рефлексов	387	408
Число сильных рефлексов	375	375
$F > 4\sigma(F)$		
$2\theta_{\text{max}}$ (°)	77.71	78.042
<i>h, k, l</i> — пределы	$-9 \leq h \leq 16;$ $-12 \leq k \leq 16;$ $-10 \leq l \leq 10$	$-16 \leq h \leq 16;$ $-16 \leq k \leq 16;$ $-16 \leq l \leq 16$
$R_{\text{int}}$	0.0393	0.0658
<i>Результаты уточнения</i>		
Весовая схема	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.1000P)^2]$ where $P = \max(F_o^2 + 2F_c^2)/3$	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0284P)^2 + 2.7030P]$ where $P = \max(F_o^2 + 2F_c^2)/3$
Число уточняемых параметров	18	18
$R1[F_o > 4\sigma(F_o)]$	0.0270	0.0206
$wR2$	0.1088	0.0487
<i>Goof</i>	1.026	1.084
$\Delta\rho_{\text{max}}$ (e/Å <sup>3</sup> )	1.523	0.857
$\Delta\rho_{\text{min}}$ (e/Å <sup>3</sup> )	-0.839	-0.831
$(\Delta/\sigma)_{\text{max}}$	< 0.001	< 0.001
Коэффициент экстинкции	0.019(4)	0.0246(12)

и параметры ячейки определены и уточнены по всем 2840 и 8617 отражениям, соответственно. Ячейки соответствовали кубической сингонии, пр.гр. *Ia* $\bar{3}$ . Корректировка интенсивностей на поглощение введена в программе SADABS. Основные кристаллографические характеристики и параметры съемки эксперимента приведены в табл. 1. Поиск модели проводился с помощью программы SHELXT [10] прямыми методами. В результате найдены координаты всех атомов. Полученная структура уточнялась с учетом анизотропии тепловых параметров всех атомов методом наименьших квадратов.

Температурные и полевые зависимости намагниченности и температурные зависимости *ac* магнитной восприимчивости были получены в температурном диапазоне 4.2–300 К и в магнитных полях до 9 Т с использованием установки PPMS-9 (Quantum Design).

### 3. Структурные свойства биксбиитов (Mn,Fe,Ga)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Основные кристаллографические характеристики изучаемых образцов и параметры съемки эксперимента представлены в табл. 1, основные длины связей представлены в табл. 2. Как и предполагалось, исследуемые соединения являются изоструктурными аналогами ок-

сидов FeMnO<sub>3</sub> и  $\beta$ -Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> со структурой биксбиита с некоторыми различиями в кристаллографических параметрах, вызванными разным катионным составом. Они обладают пространственной группой *Ia* $\bar{3}$ , элементарная ячейка содержит две неэквивалентные катионные позиции в октаэдрическом окружении атомами кислорода (рис. 1). Для сравнения в табл. 2 приведены длины связей трех твердых растворов Fe<sub>2-x</sub>Mn<sub>x</sub>O<sub>3</sub> [11–12]. Данные в табл. 2 представлены в порядке увеличения содержания железа.

Параметры решетки исследуемых оксидов достаточно близки, однако, длины связей в кислородном октаэдре позиции *M2* различны. В отличие от кислородного окружения позиции *M1*, которое обладает симметрией неискаженного идеального октаэдра, октаэдрическое окружение катиона в позиции *M2* характеризуется ромбической симметрией *C*<sub>2v</sub>: октаэдр вытянут и немного сжат в ортогональной плоскости. Подобный тип октаэдрического искажения характерен для Mn<sup>3+</sup>–O октаэдров, как структурных элементов, ввиду эффекта Яна-Теллера [13]. Действительно, при уменьшении содержания марганца, „длинная“ связь в октаэдре *M2*-O также уменьшается. Интересной особенностью является близость значений длин связей оксидов Fe<sub>1.1</sub>Mn<sub>0.76</sub>Ga<sub>0.14</sub>O<sub>3</sub> и Fe<sub>1.26</sub>Mn<sub>0.74</sub>O<sub>3</sub> [11], с практически равным содержанием марганца. Таким образом, изменение структурных

Таблица 2. Основные длины связей

	$\text{Fe}_{0.034}\text{Mn}_{1.966}\text{O}_3$ [11]	$\text{Fe}_{0.65}\text{Mn}_{1.1}\text{Ga}_{0.26}\text{O}_3$	$\text{FeMnO}_3$ [12]	$\text{Fe}_{1.1}\text{Mn}_{0.76}\text{Ga}_{0.14}\text{O}_3$	$\text{Fe}_{1.26}\text{Mn}_{0.74}\text{O}_3$ [11]
$M1-O^i$	2.0032	<b>2.0036(17)</b>	2.0132	<b>2.0121(12)</b>	2.0090
$M1-O^{iii}$	2.0032	<b>2.0036(17)</b>	2.0132	<b>2.0121(12)</b>	2.0090
$M1-O^v$	2.0032	<b>2.0036(17)</b>	2.0132	<b>2.0121(12)</b>	2.0090
$M1-O^{ii}$	2.0032	<b>2.0036(17)</b>	2.0132	<b>2.0121(12)</b>	2.0090
$M1-O^{iv}$	2.0032	<b>2.0036(17)</b>	2.0132	<b>2.0121(12)</b>	2.0090
$M1-O$	2.0032	<b>2.0036(17)</b>	2.0132	<b>2.0121(12)</b>	2.0090
$M2-O$	1.8975	<b>1.9153(18)</b>	1.9134	<b>1.9305(13)</b>	1.9302
$M2-O^{xiii}$	1.9870	<b>2.0149(19)</b>	1.9243	<b>2.0341(13)</b>	2.0325
$M2-O^{xv}$	2.2423	<b>2.1859(19)</b>	2.2433	<b>2.1399(14)</b>	2.1466
$M2-O^{xii}$	1.8975	<b>1.9154(18)</b>	1.9134	<b>1.9306(13)</b>	1.9302
$M2-O^{xiv}$	1.9870	<b>2.0149(19)</b>	1.9243	<b>2.0341(13)</b>	2.0325
$M-O^{xvi}$	2.2423	<b>2.1859(19)</b>	2.2433	<b>2.1399(14)</b>	2.1466

Примечание. Элементы симметрии: (i)  $-y + 3/2, -z + 3/2, -x + 3/2$ ; (ii)  $, , ,$ ; (iii)  $-x + 3/2, -y + 3/2, -z + 3/2$ ; (iv)  $, , ,$ ; (v)  $-z + 3/2, -x + 3/2, -y + 3/2$ ; (vi)  $-x + 1, -y + 3/2, z$ ; (vii)  $-z + 1, x, y + 1/2$ ; (viii)  $z, -x + 3/2, y + 1/2$ ; (ix)  $y + 1/2, -z + 3/2, -x + 1$ ; (x)  $-y + 3/2, z, -x + 1$ .

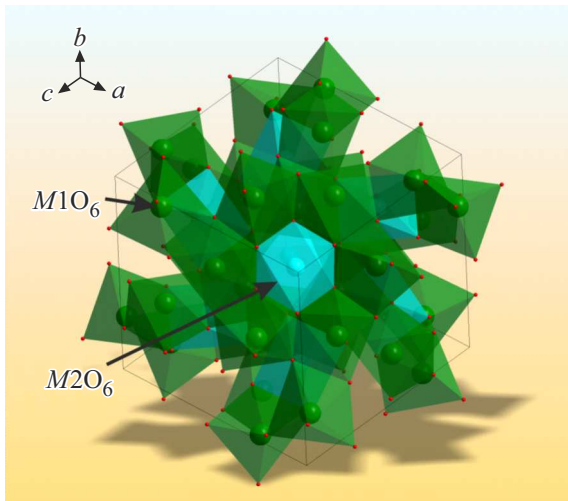


Рис. 1. Структура биксбиита. Голубым и зеленым цветом выделены кислородные октаэдры, соответствующие неэквивалентным катионным позициям  $M1$  и  $M2$  соответственно.

параметров в данных соединениях в первую очередь определяется содержанием ионов марганца  $\text{Mn}^{3+}$ .

#### 4. Магнитные свойства биксбиитов $(\text{Mn,Fe,Ga})_2\text{O}_3$

Температурные зависимости намагниченности монокристаллов  $\text{Fe}_{1.1}\text{Mn}_{0.76}\text{Ga}_{0.14}\text{O}_3$  и  $\text{Fe}_{0.65}\text{Mn}_{1.1}\text{Ga}_{0.26}\text{O}_3$ , полученные при  $H = 1 \text{ kOe}$  ( $H \parallel a$ ), представлены на рис. 2. Измерения проводились в трех режимах: ZFC — нагрев образца в ненулевом магнитном поле после предварительного охлаждения в нулевом; FC — охлаждение образца в ненулевом магнитном поле; FH — нагрев образца в ненулевом магнитном поле после предварительного охлаждения в магнитном поле той же вели-

ны. На рис. 2 цифрами 1 и 2 обозначены группы кривых соответствующих биксбиитов  $\text{Fe}_{1.1}\text{Mn}_{0.76}\text{Ga}_{0.14}\text{O}_3$  и  $\text{Fe}_{0.65}\text{Mn}_{1.1}\text{Ga}_{0.26}\text{O}_3$ .

Как видно из рис. 2, намагниченность обоих исследуемых соединений ведет себя похожим образом: присутствует плавный подъем и острый максимум в области низких температур, соответствующий магнитному фазовому переходу. Ниже температуры фазового перехода намагниченность убывает и наблюдается бифуркация кривых FC и ZFC. Зависимости, полученные в режимах FC и FH, практически совпадают. Однако, для обоих соединений присутствует небольшое различие в данных кривых, полученных в режимах нагрева и

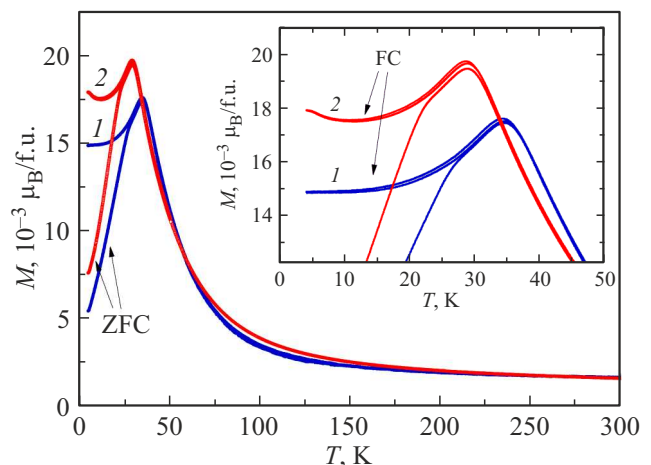
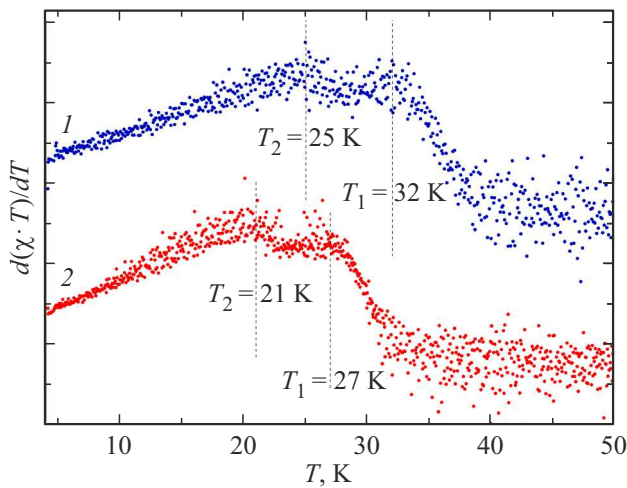


Рис. 2. Температурные зависимости намагниченности монокристаллов  $\text{Fe}_{1.1}\text{Mn}_{0.76}\text{Ga}_{0.14}\text{O}_3$  (1) и  $\text{Fe}_{0.65}\text{Mn}_{1.1}\text{Ga}_{0.26}\text{O}_3$  (2), полученные при  $H = 1 \text{ kOe}$  ( $H \parallel a$ ). Измерения проводились в трех режимах: ZFC — нагрев образца в ненулевом магнитном поле после предварительного охлаждения в нулевом; FC — охлаждение образца в ненулевом магнитном поле; FH — нагрев образца в ненулевом магнитном поле после предварительного охлаждения в магнитном поле той же величины.



**Рис. 3.** Температурные зависимости производных  $\partial(\chi T)/\partial T$  биксбиитов  $\text{Fe}_{1.1}\text{Mn}_{0.76}\text{Ga}_{0.14}\text{O}_3$  (1) и  $\text{Fe}_{0.65}\text{Mn}_{1.1}\text{Ga}_{0.26}\text{O}_3$  (2). В качестве исходных данных для расчета и построения данных зависимостей были использованы температурные зависимости намагниченности, полученные в режиме ZFC.

охлаждения образца, что может свидетельствовать о наличии временной зависимости — присутствии состояния спинового стекла. О возможном присутствии состояния спинового стекла в обоих исследуемых биксбиитах свидетельствует и значительное отличие кривых FC и ZFC.

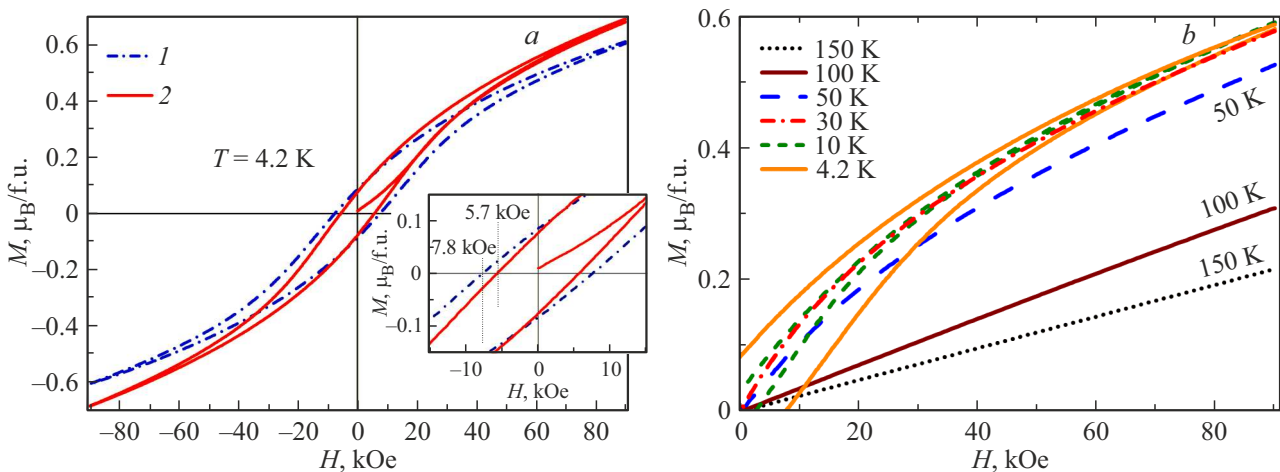
В целом, температурное поведение намагниченности  $\text{Fe}_{1.1}\text{Mn}_{0.76}\text{Ga}_{0.14}\text{O}_3$  и  $\text{Fe}_{0.65}\text{Mn}_{1.1}\text{Ga}_{0.26}\text{O}_3$  качественно похоже между собой. Однако в низкотемпературной фазе намагниченность образца с меньшим содержанием марганца остается постоянной до  $T = 15$  K, а в образце с большим содержанием марганца присутствует минимум намагниченности с соответствующим подъемом в низких температурах. Подобное поведение может быть связано с парамагнитным возрастом намагниченно-

сти, как результат частичного упорядочения магнитных моментов [14].

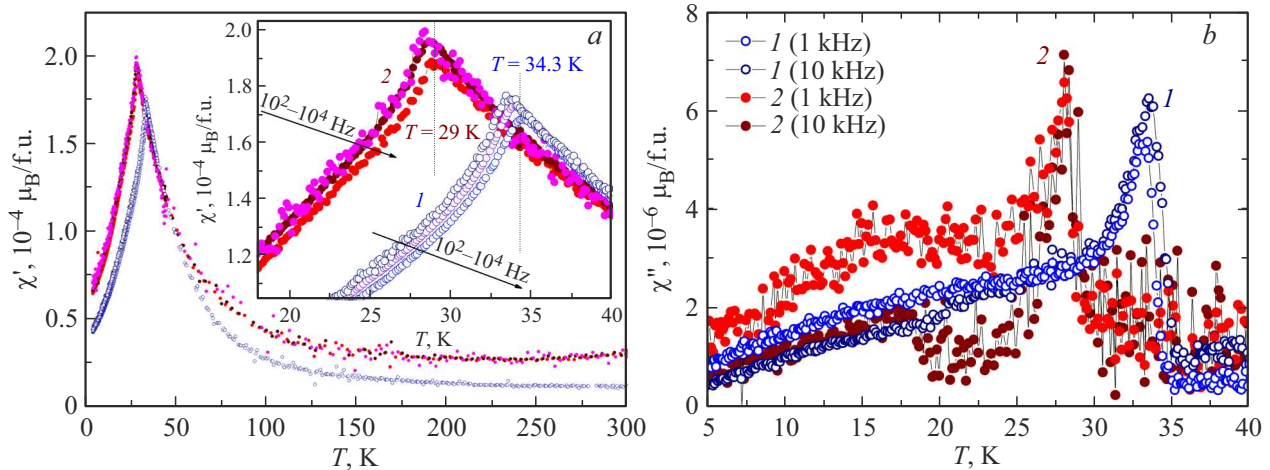
Согласно ранним работам по исследованию магнитных свойств Mn–Fe биксбиитов, данный фазовый переход классифицируется как переход парамагнетик-антиферромагнетик. Известно, что в коллинеарных двух-подрешеточных антиферромагнетиках, магнитный вклад в теплоемкость  $C_m$  пропорционален  $\partial(\chi T)/\partial T$  [15]. На рис. 3 представлены зависимости  $\partial(\chi T)/\partial T(T)$  исследуемых оксидов. Как видно из рисунка, в обоих соединениях данная зависимость демонстрирует два пика, соответствующих двум магнитным фазовым переходам, при температурах  $T_1 = 32$  K и  $T_2 = 25$  K для  $\text{Fe}_{1.1}\text{Mn}_{0.76}\text{Ga}_{0.14}\text{O}_3$  и  $T_1 = 27$  K и  $T_2 = 21$  K для  $\text{Fe}_{0.65}\text{Mn}_{1.1}\text{Ga}_{0.26}\text{O}_3$ . Асимметрия пика температурной зависимости ZFC, указывающая на реализацию не одного, а двух магнитных фазовых переходов, также видна на вставке рис. 2.

Полевые зависимости намагниченности обоих образцов показаны на рис. 4. Видно, что при  $T = 4.2$  K (рис. 4, a) они качественно соответствуют друг другу и представляют собой вытянутые непереломные петли с коэрцитивными полями 7.8 kOe и 5.7 kOe для  $\text{Fe}_{1.1}\text{Mn}_{0.76}\text{Ga}_{0.14}\text{O}_3$  и  $\text{Fe}_{0.65}\text{Mn}_{1.1}\text{Ga}_{0.26}\text{O}_3$  соответственно. На рис. 4, b изображены полевые зависимости намагниченности биксбиита  $\text{Fe}_{1.1}\text{Mn}_{0.76}\text{Ga}_{0.14}\text{O}_3$ , полученные при разных температурах. Как видно из рисунка, зависимости при температурах  $T = 100$  K и  $T = 150$  K являются прямыми и соответствуют парамагнитному состоянию. Зависимость, полученная при  $T = 50$  K, вблизи температуры фазового перехода, не является линейной, что говорит о заметном влиянии ближних магнитных корреляциях уже при данной температуре.

Для более детального изучения обнаруженных магнитных фазовых переходов были получены и проанализированы температурные зависимости  $ac$  магнитной восприимчивости обоих соединений. Полученные кри-



**Рис. 4.** Полевые зависимости намагниченности монокристаллов  $\text{Fe}_{1.1}\text{Mn}_{0.76}\text{Ga}_{0.14}\text{O}_3$  (1) и  $\text{Fe}_{0.65}\text{Mn}_{1.1}\text{Ga}_{0.26}\text{O}_3$  (2). a — полевые зависимости  $\text{Fe}_{1.1}\text{Mn}_{0.76}\text{Ga}_{0.14}\text{O}_3$  и  $\text{Fe}_{0.65}\text{Mn}_{1.1}\text{Ga}_{0.26}\text{O}_3$ , полученные при  $T = 4.2$  K ( $H \parallel a$ ). b — полевые зависимости  $\text{Fe}_{1.1}\text{Mn}_{0.76}\text{Ga}_{0.14}\text{O}_3$  полученные при разных температурах при приложении магнитного поля вдоль  $H \parallel a$ .



**Рис. 5.** Температурные зависимости  $ac$  магнитной восприимчивости биксбиитов  $\text{Fe}_{1.1}\text{Mn}_{0.76}\text{Ga}_{0.14}\text{O}_3$  (1) и  $\text{Fe}_{0.65}\text{Mn}_{1.1}\text{Ga}_{0.26}\text{O}_3$  (2).  $a$  — температурные зависимости действительной части;  $b$  — температурные зависимости мнимой части. Амплитуда внешнего  $ac$  магнитного поля 10 Ое. Измерения проводились при частоте внешнего  $ac$  магнитного поля  $f = 100, 1000, 10000$  Hz.

вые для действительной и мнимой части  $ac$  магнитной восприимчивости представлены на рис. 5. В зависимостях действительной части обоих образцов в низкотемпературной области наблюдается острый пик, соответствующий магнитным фазовым переходам, обнаруженным на температурных зависимостях намагниченности. Данный максимум обладает слабо асимметричной формой, что подтверждает присутствие не одного, а, как минимум, двух магнитных фазовых переходов. В образце  $\text{Fe}_{1.1}\text{Mn}_{0.76}\text{Ga}_{0.14}\text{O}_3$  (1) присутствует явная частотная зависимость положения обнаруженного пика от частоты внешнего магнитного поля. Во втором образце,  $\text{Fe}_{0.65}\text{Mn}_{1.1}\text{Ga}_{0.26}\text{O}_3$  (2), частотная зависимость намного слабее выражена. На температурных зависимостях мнимой части  $ac$  магнитной восприимчивости обнаружены перегибы, соответствующие температурам положения центра максимумов действительной части. В образце с меньшим содержанием марганца, как и в действительной части, присутствует значительная зависимость положения перегиба от частоты магнитного поля. При температурах ниже перегиба в данном образце (1) наблюдается широкое спадающее „плечо“, по-видимому, соответствующее второму фазовому переходу. В образце с большим содержанием марганца (2), на мнимой части также обнаружен выраженный перегиб, соответствующий положению центра пика действительной части. Однако, амплитуда данного перегиба значительно меньше, чем в образце (1) и отсутствует частотная зависимость. При низких температурах обнаружено малоинтенсивное широкое „плечо“ на данной кривой, изменяющее свою форму в зависимости от частоты. Однако, ввиду значительного шума экспериментальных точек, анализ динамики данного „плеча“ сделать затруднительно. При температурах второго фазового перехода, обнаруженного при анализе температурных зависимостей  $dc$  намагниченности образца (1), перегибов кривой мнимой

части не выявлено, что может свидетельствовать об антиферромагнитной природе данного перехода.

Ввиду полученной частотной зависимости пиков  $ac$  магнитной восприимчивости в исследуемых соединениях, для их анализа был вычислен параметр Мидоша, обозначающий присутствие или отсутствие спин стеклового поведения в образцах [16,17]:

$$\Omega = (T_2 - T_1) / (T_2 \cdot (\log \nu_2 - \log \nu_1)); \quad (1)$$

где  $T_1$  и  $T_2$  — температуры положения центров пика, соответствующие частотам  $\nu_1$  и  $\nu_2$ . В результате расчета были получены значения параметра Мидоша 0.0145 и 0.0007 для  $\text{Fe}_{1.1}\text{Mn}_{0.76}\text{Ga}_{0.14}\text{O}_3$  (1) и  $\text{Fe}_{0.65}\text{Mn}_{1.1}\text{Ga}_{0.26}\text{O}_3$  (2) соответственно.

Известно [16,17], что типичные значения параметра Мидоша для канонических спиновых стекол находятся в диапазоне от 0.004 до 0.02, большими значениями характеризуются кластерные спиновые стекла. Таким образом, в биксбиите с меньшим содержанием ионов марганца присутствует состояние спинового стекла, а в биксбиите с большим содержанием ионов марганца обнаруженные магнитные фазовые переходы не связаны с „замерзанием“ магнитных моментов. Тем не менее, представленная оценка является интегральной, так как не принимает во внимание присутствие двух магнитных фазовых переходов в каждом соединении ввиду недостаточного разрешения пиков.

## 5. Заключение

Исследованы структурные и магнитные свойства двух Ga-замещенных оксидов  $\text{Fe}_{1.1}\text{Mn}_{0.76}\text{Ga}_{0.14}\text{O}_3$  и  $\text{Fe}_{0.65}\text{Mn}_{1.1}\text{Ga}_{0.26}\text{O}_3$  со структурой биксбиита. Показано, что структурные параметры исследуемых соединений, несмотря на разный катионный состав, очень похожи

между собой, а также согласуются с исследованными ранее двойными твердыми растворами Fe<sub>2-x</sub>Mn<sub>x</sub>O<sub>3</sub>. Сравнительный анализ длин связей кислородного октаэдра M2-O показал, что основные изменения симметрии в нем зависят от изменения концентрации ионов марганца в соединении.

В низкотемпературной области обнаружены два последовательных магнитных фазовых перехода при температурах  $T_1 = 32$  К и  $T_2 = 25$  К для Fe<sub>1.1</sub>Mn<sub>0.76</sub>Ga<sub>0.14</sub>O<sub>3</sub> и  $T_1 = 27$  К и  $T_2 = 21$  К для Fe<sub>0.65</sub>Mn<sub>1.1</sub>Ga<sub>0.26</sub>O<sub>3</sub>. Качественно, магнитные свойства исследуемых биксбиитов похожи, однако были обнаружены и различия, связанные с разной степенью упорядочения: парамагнитное возрастание намагниченности в низкотемпературной фазе в оксиде с большим содержанием ионов марганца и спин стекловое состояние в оксиде с меньшим содержанием ионов марганца. Таким образом, было показано влияние катионного состава на структурные параметры и магнитное упорядочение в биксбиитах.

### Финансирование работы

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 21-72-00130, <https://rscf.ru/project/21-72-00130/>.

Исследования структуры и магнитных свойств были выполнены на оборудовании центра коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН.

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### Список литературы

- [1] B. Kholk, A. Albers, G.R. Hearne, H. Le Roux. *Hyperfine Interact.* **42**, 1051 (1988).
- [2] Zhijie Li, Shifa Wang, Bo Li, Xia Xiang. *J. Nano Res.* **37**, 122 (2015).
- [3] D. Seifu, A. Kebede, F.W. Oliver, E. Hoffman, E. Hammond, C. Wynter, A. Aning, L. Takacs, I.-L. Siu, J.C. Walker, G. Tessema, M.S. Seehra. *J. Magn. Magn. Mater.* **212**, 178 (2000).
- [4] B.L. Sreenevas. *Nature* **181**, 864 (1958).
- [5] S. Rayaprol, S.D. Kaushik, P.D. Babu, V. Siruguri. *AIP Conf. Proc.* **1512**, 1132 (2013).
- [6] S. Rayaprol, S.D. Kaushik. *Ceram. Int.* **41**, 8, 9567 (2015).
- [7] Debamalya Ghosh, Uma Dutta, Ariful Haque, N.E. Mordvinova, O.I. Lebedev, Kamallesh Pal, Arup Gayen, Partha Mahata, Asish K. Kundu, Md. Motin Seikh. *Mater. Sci. Eng. B* **226**, 206, (2017).
- [8] S. Rayaprol, Renan A.P. Ribeiro, Kiran Singh, V.R. Reddy, S.D. Kaushik, Sergio R. de Lazaro. *J. Alloys Compd.* **774**, 290 (2019).
- [9] E. Moshkina, Yu. Seryotkin, O. Bayukov, M. Molokeyev, D. Kokh, E. Smorodina, A. Krylov, L. Bezmaternykh. *Cryst. Eng. Commun.* (2015). In Press.
- [10] G.M. Sheldrick. *Acta Cryst. A.* **64**, 112 (2008).
- [11] S.Geller. *Acta Crystallographica B* **27**, 821 (1971).
- [12] H. Dachs. *Z. Kristallographie* **107**, 370 (1956).
- [13] Е.М. Мошкина, Н.А. Бельская, М.С. Молокеев, А.Ф. Бовина, К.А. Шабанова, Д. Кох, Ю.В. Сереткин, Д.А. Великанов, Е.В. Еремин, А.С. Крылов, Л.Н. Безматерных. *ЖЭТФ* **163**, 1, 24 (2023).
- [14] R.M. Eremina, T.P. Gavrilova, E.M. Moshkina, I.F. Gilmudinov, R.G. Batulin, V.V. Gurzhiy, V. Grinenko, D.S. Inosov. *J. Magn. Magn. Mater.* **515**, 167262 (2020).
- [15] E.E. Bragg, M.S. Seehra. *Phys. Rev. B* **7**, 9, 4197 (1973).
- [16] Sayandeep Ghosh, Deep Chandra Joshi, Prativa Pramanik, Suchit K. Jena, Suresh Pittala, Tapati Sarkar, Mohindar S. Seehra, Subhash Thota. *J. Phys.: Condens. Matter* **32**, 485806 (2020).
- [17] Tapati Sarkar, V. Pralong, V. Caignaert, B. Raveau. *Chem. Mater.* **22**, 2885 (2010).

Редактор Д.В. Жуманов