

10,11

# Особенности структурных превращений в $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Mn}_{0.98}^{57}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_{3+\delta}$ ( $x = 0.05-0.50$ )

© В.Д. Седых<sup>1</sup>, В.С. Русаков<sup>2</sup>, И.И. Зверькова<sup>1</sup>, А.В. Дубовицкий<sup>1</sup>, В.И. Кулаков<sup>1</sup><sup>1</sup> Институт физики твердого тела РАН, Черноголовка, Московская обл., Россия<sup>2</sup> Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

E-mail: sedykh@issp.ac.ru

(Поступила в Редакцию 8 декабря 2010 г.)

Методами мессбауэровской спектроскопии и рентгеновской дифрактометрии исследованы особенности структурных превращений в  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Mn}_{0.98}^{57}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_{3+\delta}$  ( $x = 0.05-0.50$ ) в зависимости от содержания Са. При варьировании условий термообработки (отжиг в вакууме и на воздухе) происходят обратимые фазовые переходы. Для концентрации кальция до 20% можно получить весь набор фаз с обратимыми структурными переходами  $Pnma\text{II} \leftrightarrow Pnma\text{I} \leftrightarrow R\bar{3}c$  при соответствующей термообработке. С ростом содержания кальция фазы последовательно подавляются. При  $x = 0.20$  подавляется ромбоэдрическая фаза. Когда концентрация Са выше 20%, подавляется фаза  $Pnma\text{II}$ ; в результате остается стабильная при любых термообработках фаза  $Pnma\text{I}$ , в которой концентрация  $\text{Mn}^{4+}$  равна количеству кальция.

Проведено сравнение особенностей формирования фаз в легированном кальцием соединении  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Mn}_{0.98}^{57}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_{3+\delta}$  и в базовом соединении  $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ .

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 09-02-00767-а) и Программы РАН „Свойства конденсированных сред“.

## 1. Введение

Перовскитное семейство манганитов лантана обладает уникальными свойствами. Соединения, легированные примесью двухвалентных элементов (Са, Sr), являются материалами с колоссальным магнетосопротивлением и находят широкое применение в разных областях современной техники. Легирование манганита лантана существенно влияет на его структуру и физические свойства. Особенностью манганитов лантана является наличие ян-теллеровских ионов  $\text{Mn}^{3+}$  [1]. В этих соединениях существует сильная корреляция между решеточной и электронной подсистемами, поэтому изменения в структуре приводят к значительным изменениям физических свойств (транспортных, магнитных).

В нелегированном  $\text{LaMnO}_{3+\delta}$  в зависимости от условий синтеза и термообработки можно получить серию структурных модификаций, основными из которых можно назвать две орторомбические  $Pnma\text{I}$  и  $Pnma\text{II}$  (общая пространственная группа  $Pnma$  (62)) и ромбоэдрическую (пространственная группа  $R\bar{3}c$  (167)) модификации [2,3]. Марганец в манганитах находится в смешанной валентности:  $\text{Mn}^{3+}$  и  $\text{Mn}^{4+}$ . При окислении часть  $\text{Mn}^{3+}$  переходит в  $\text{Mn}^{4+}$ . Каждой модификации соответствует определенная доля  $\text{Mn}^{4+}$  (от 0 до 10%  $\text{Mn}^{4+}$  для  $Pnma\text{II}$ , от 10 до 20%  $\text{Mn}^{4+}$  для  $Pnma\text{I}$ , от 20 до 30%  $\text{Mn}^{4+}$  для  $R\bar{3}c$ ). При термообработке в разных атмосферных условиях происходят обратимые фазовые переходы [4,5]. В связи с отмеченным выше при небольшом варьировании условий синтеза и термообработки можно получать ту или иную структурную модификацию.

В настоящей работе методами мессбауэровской спектроскопии и рентгеновской дифрактометрии проведено систематическое исследование изменения структуры манганита лантана, легированного кальцием, в зависимости от концентрации легирующего компонента и условий термообработки (отжиг в вакууме и на воздухе). Проведено сравнение особенностей структурных превращений в соединении, легированном кальцием, и в нелегированном базовом соединении  $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ .

## 2. Эксперимент

Поликристаллические образцы  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Mn}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_{3+\delta}$  получены золь-гель-методом из нитратов лантана и кальция, водного раствора нитрата мессбауэровского изотопа  $^{57}\text{Fe}$  и ацетата марганца:  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Все соли предварительно анализировались на содержание основных элементов, затем растворялись в стехиометрическом соотношении в водном растворе (2%) поливинилового спирта с добавлением лимонной кислоты в избытке до полного растворения образовавшихся осадков. Полученный раствор осторожно выпаривался при температуре 160–180°C до разложения органических компонентов смеси. Предварительный отжиг проводился при температуре 800°C. Основной синтез происходил на воздухе при 1100°C в течение 10–20 h. Соотношение валентных состояний марганца  $\text{Mn}^{3+}$  и  $\text{Mn}^{4+}$  определялось методом иодометрического титрования.

Поскольку в соединении  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Mn}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_{3+\delta}$  возможны обратимые фазовые переходы, для получения

необходимых модификаций образцы отжигались при  $T = 650^\circ\text{C}$  в вакууме или на воздухе в зависимости от экспериментальной задачи.

Измерение дифрактограмм порошковых образцов проводилось на дифрактометре Siemens D-500 ( $\text{CuK}\alpha_1$ - и  $\text{CoK}\alpha$ -излучение). Расчет параметров решетки выполнен по программе PowderCell (Werner Kraus & Gert Nolze, BAM Berlin).

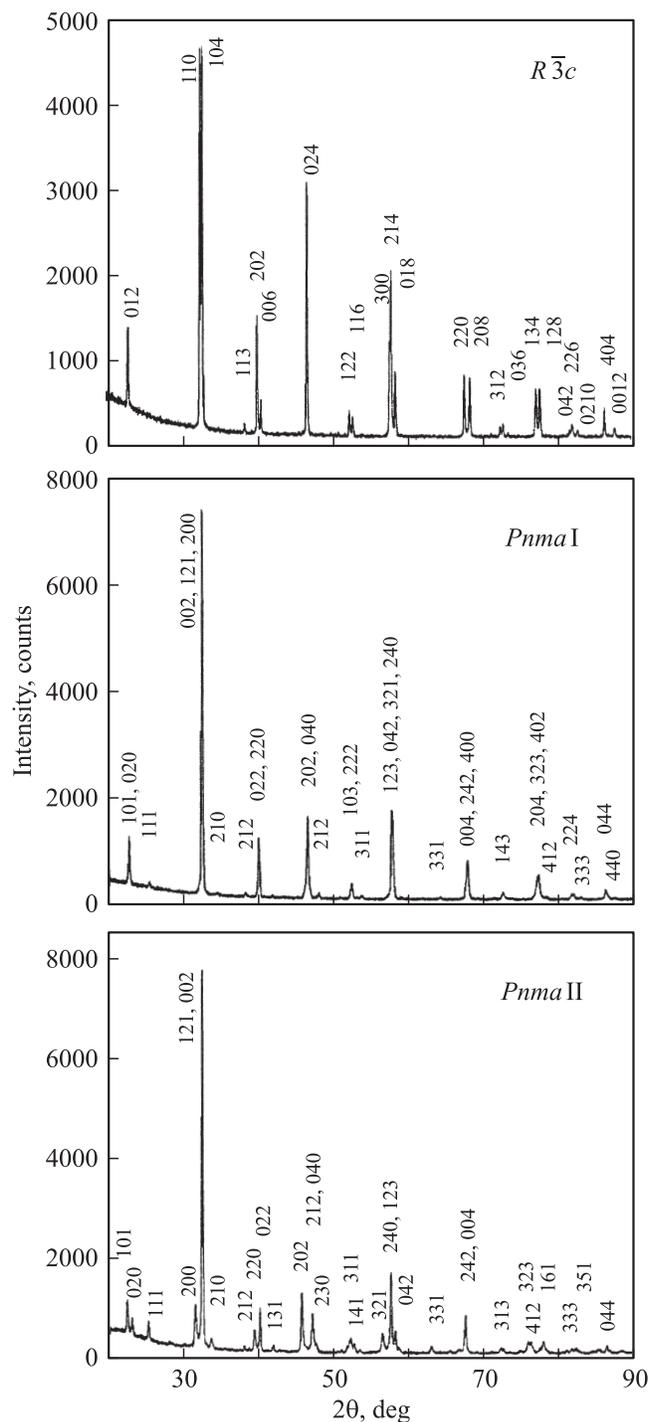
Мессбауэровские измерения проведены при комнатной температуре на керамических образцах на спектрометре, работающем в режиме постоянного ускорения. При анализе спектров поглощения использовалось приближение тонкого поглотителя.

### 3. Результаты и обсуждение

Синтезированные образцы  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Mn}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_{3+\delta}$  согласно рентгеновским данным являются однофазными. Для  $x = 0.05$  и  $0.10$  синтезируется ромбоэдрическая фаза (пространственная группа  $R\bar{3}c$ ), которая после начального вакуумного отжига переходит в фазу  $PnmaI$ . Начиная с  $x = 0.20$ , структура исходных синтезированных образцов орторомбическая  $PnmaI$  (пространственная группа  $Pnma$ ). При вакуумном отжиге образцов с 5, 10 и 20% Ca фаза  $PnmaI$  переходит в  $PnmaII$ . На рис. 1 приведены типичные дифрактограммы фаз  $PnmaI$ ,  $PnmaII$  и  $R\bar{3}c$  в легированных кальцием образцах  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Mn}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_{3+\delta}$  (для  $x = 0.05$ ). Параметры решетки всех полученных фаз для разного содержания кальция приведены в табл. 1. Наши данные хорошо согласуются с данными [6,7]. Небольшие отличия от литературных данных [8–10] могут быть связаны с различиями в условиях синтеза, что приводит к разнице в количестве кислорода, а следовательно, в количестве ионов  $\text{Mn}^{4+}$ .

**Таблица 1.** Параметры решетки фаз  $R\bar{3}c$ ,  $PnmaI$  и  $PnmaII$  соединения  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Mn}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_{3+\delta}$

$x$	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$V, \text{Å}^3$
$R\bar{3}c$				
0	5.523(2)		13.326(4)	352.1(3)
0.05	5.519(2)		13.322(4)	351.4(3)
0.10	5.517(2)		13.330(4)	351.4(3)
$PnmaI$				
0	5.523(2)	7.787(3)	5.537(2)	238.1(3)
0.05	5.489(2)	7.783(3)	5.515(2)	235.6(3)
0.10	5.492(2)	7.780(3)	5.523(2)	236.0(3)
0.20	5.479(2)	7.753(3)	5.516(2)	234.3(3)
0.30	5.449(2)	7.751(3)	5.482(2)	231.5(3)
0.50	5.425(2)	7.657(3)	5.433(2)	225.7(3)
$PnmaII$				
0	5.725(2)	7.703(3)	5.537(2)	244.5(3)
0.05	5.681(2)	7.718(3)	5.534(2)	242.9(3)
0.10	5.654	7.721	5.530	241.4
0.20	5.638	7.669	5.484	237.1



**Рис. 1.** Типичные дифрактограммы фаз  $PnmaI$ ,  $PnmaII$  и  $R\bar{3}c$  в образце  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Mn}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_{3+\delta}$  (в качестве примера приведены дифрактограммы для образца с  $x = 0.05$ ).  $\text{CuK}\alpha_1$ -излучение.

Ионные радиусы  $\text{La}^{3+}$  ( $1.15 \text{Å}$ ) и  $\text{Ca}^{2+}$  ( $0.99 \text{Å}$ ) (по Полингу [11]) существенно различаются. С ростом содержания Ca параметры решетки и объем ячейки фаз значительно уменьшаются (табл. 1). В фазе  $PnmaII$  параметры решетки  $b$  и  $c$  с ростом концентрации Ca меняются незначительно, тогда как параметр  $a$  и объем

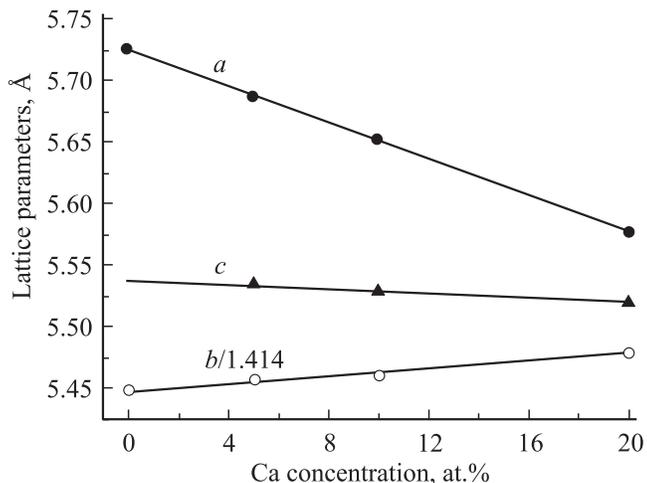


Рис. 2. Зависимость параметров решетки фазы  $PnmaII$  от содержания кальция.

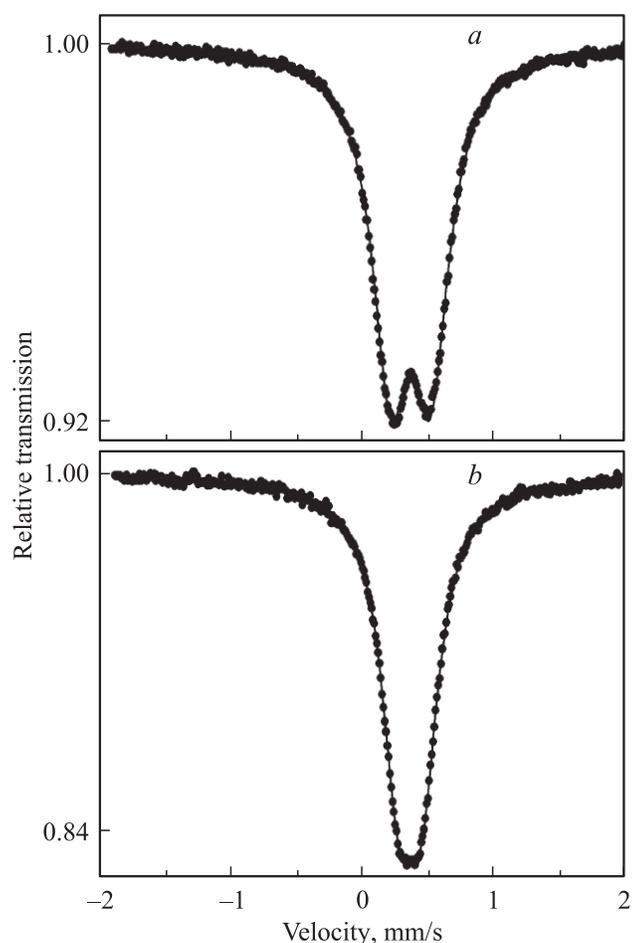


Рис. 3. Типичные мессбауэровские спектры фаз  $R\bar{3}c$  (a) и  $PnmaI$  (b) в  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Mn}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_{3+\delta}$  (в качестве примера приведены спектры для образца с  $x = 0.05$ ).

ячейки существенно уменьшаются (рис. 2). Для  $x = 0.10$  и  $0.20$  наблюдается смесь фаз  $PnmaII$  и  $PnmaI$ , причем с ростом содержания кальция количество фазы  $PnmaI$  растет (25% для  $x = 0.10$  и 85% для  $x = 0.20$ ). Посколь-

ку для указанной смеси фаз параметры решетки  $PnmaI$  и  $PnmaII$  различаются незначительно, количественное соотношение фаз трудно определить с большой точностью.

С ростом содержания кальция фазы последовательно подавляются. Для концентраций кальция до 20% при соответствующей термообработке можно получить весь набор фаз с обратимыми структурными переходами  $PnmaII \leftrightarrow PnmaI \leftrightarrow R\bar{3}c$ . При  $x = 0.20$  подавляется ромбоэдрическая фаза. При концентрации Ca выше 20% фаза  $PnmaII$  не образуется, остается фаза  $PnmaI$ , стабильная при любых термообработках.

Для мессбауэровских исследований в соединение  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_{3+\delta}$  было введено 2%  $^{57}\text{Fe}$ . Из оценки величин изомерных сдвигов следует, что железо в соединении находится в трехвалентном состоянии с высоким спином  $S = 5/2$ . Катион  $\text{Fe}^{3+}$  замещает  $\text{Mn}^{3+}$ . Поскольку  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Mn}^{3+}$  имеют близкие ионные радиусы, такое замещение не вносит каких-либо структурных изменений в решетку [12]. Параметры мессбауэровских квадрупольно-расщепленных спектров, полученных при комнатной температуре, для фаз  $PnmaI$ ,  $PnmaII$  и  $R\bar{3}c$  соединения  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Mn}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_{3+\delta}$  в зависимости от содержания кальция приведены в табл. 2. Для  $x = 0.5$  и  $0.3$  параметры хорошо совпадают с литературными данными [8–10], однако для наших образцов второй дублет с большой величиной  $\Delta$  квадрупольного расщепления не наблюдается, что может быть связано с разными методами синтеза.

Таблица 2. Параметры мессбауэровских спектров, измеренных при комнатной температуре, для фаз  $R\bar{3}c$ ,  $PnmaI$  и  $PnmaII$  соединения  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Mn}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_{3+\delta}$

$x$	$\Delta$	IS	$\Gamma$
$R\bar{3}c$			
0	0.33(1)	0.37(1)	0.33(1)
0.05	0.31(1)	0.37(1)	0.33(1)
0.10	0.28(1)	0.37(1)	0.34(1)
$PnmaI$			
0	0.25(1)	0.37(1)	0.34(1)
0.05	0.20(1)	0.37(1)	0.35(1)
0.10	0.23(1)	0.37(1)	0.33(1)
0.20	0.21(1)	0.37(1)	0.34(1)
0.30	0.18(1)	0.36(1)	0.31(1)
0.50	0.14(1)	0.36(1)	0.32(1)
$PnmaII$			
0	1.17(2)	0.37(2)	0.38(2)
0.05	1.10(2)	0.38(2)	0.49(2)
0.10	0.74(2)	0.38(2)	0.51(2)
0.20	0.32(2)	0.37(2)	0.48(2)

Примечание.  $\Delta$ , IS,  $\Gamma$  — величины квадрупольного расщепления, изомерного сдвига и ширины линий в mm/s. Изомерный сдвиг относительно ОЦК Fe при комнатной температуре. Для фазы  $PnmaII$  приведены параметры интегрального спектра.

Мессбауэровские спектры фаз  $PnmaI$  и  $R\bar{3}c$  для соединения, легированного кальцием, имеют относительно узкие линии, как и в нелегированном соединении [4], и обрабатываются одним дублетом (рис. 3). В фазах  $PnmaI$  и  $R\bar{3}c$  величина  $\Delta$  заметно уменьшается с ростом концентрации кальция (табл. 2). На основании этих данных можно заключить, что степень искажения симметрии локального окружения уменьшается с ростом содержания кальция. Небольшая асимметрия линий спектра может быть связана с незначительной текстурой образцов [3].

Мессбауэровские спектры фазы  $PnmaII$  представляют собой сильно уширенные квадрупольно-расщепленные дублеты (рис. 4,  $a-d$ ). Большое значение  $\Delta$  для фазы  $PnmaII$  связано с сильным искажением решетки, обусловленным эффектом Яна–Теллера. Уширенные линии спектра означают, что спектр состоит из нескольких подспектров. Поскольку спектры гладкие, т.е. форма линий не проявляет никаких специфических особенностей, при обработке спектров возникает неопределенность, связанная с проблемой выбора параметров. В данном случае более корректно использовать распределение  $\Delta$ , которое определялось по программе DISTRI из комплекса программ MStools [13]. Из распределения  $\Delta$  следует: 1) для всех концентраций кальция получаются дискретные распределения  $\Delta$ , состоящие из трех максимумов (рис. 4,  $a'-d'$ ); 2) с ростом концентрации кальция максимумы распределения  $\Delta$  для фазы  $PnmaII$  монотонно смещаются в сторону уменьшения величины  $\Delta$ , что означает постепенное уменьшение искажения локального окружения (рис. 5,  $a$ ); 3) с ростом концентрации кальция интенсивность распределения  $\Delta$  для максимума 1 уменьшается, для максимума 3 увеличивается, а для максимума 2 имеет немонотонный характер с максимальной интенсивностью в области 10% Ca (рис. 5,  $b$ ). Можно предположить, что максимум 1 с большим значением  $\Delta$  относится к искажениям, связанным с эффектом Яна–Теллера.

На основании рис. 5,  $b$  для образца без кальция появляется небольшой максимум 3, который по величине  $\Delta$  соответствует фазе  $PnmaI$ . Это связано со следующим. В образцы, легированные кальцием, для мессбауэровских исследований вводится небольшое количество (2%) изотопа  $^{57}\text{Fe}$ . Железо входит в соединение в трехвалентном состоянии и замещает  $\text{Mn}^{3+}$ . Поскольку  $\text{Fe}^{3+}$  не ян-теллеровский ион, как и  $\text{Mn}^{4+}$ , в месте расположения железа начинает разрушаться орбитальный порядок и может локально зародиться фаза  $PnmaI$ . Поэтому третий максимум с малым значением  $\Delta$  мы связываем с появлением фазы  $PnmaI$ , количество которой растет с ростом содержания  $\text{Mn}^{4+}$  (при увеличении концентрации кальция). При 20% Ca количество фазы  $PnmaI$  достигает максимума (70%), но фаза  $PnmaII$  еще остается. Согласно мессбауэровским данным, линии интегрального спектра данного образца сильно уширены, тогда как чистая фаза  $PnmaI$  имеет достаточно узкие линии спектра (табл. 2). Фаза  $PnmaI$  в чистом виде формируется в образцах с кальцием

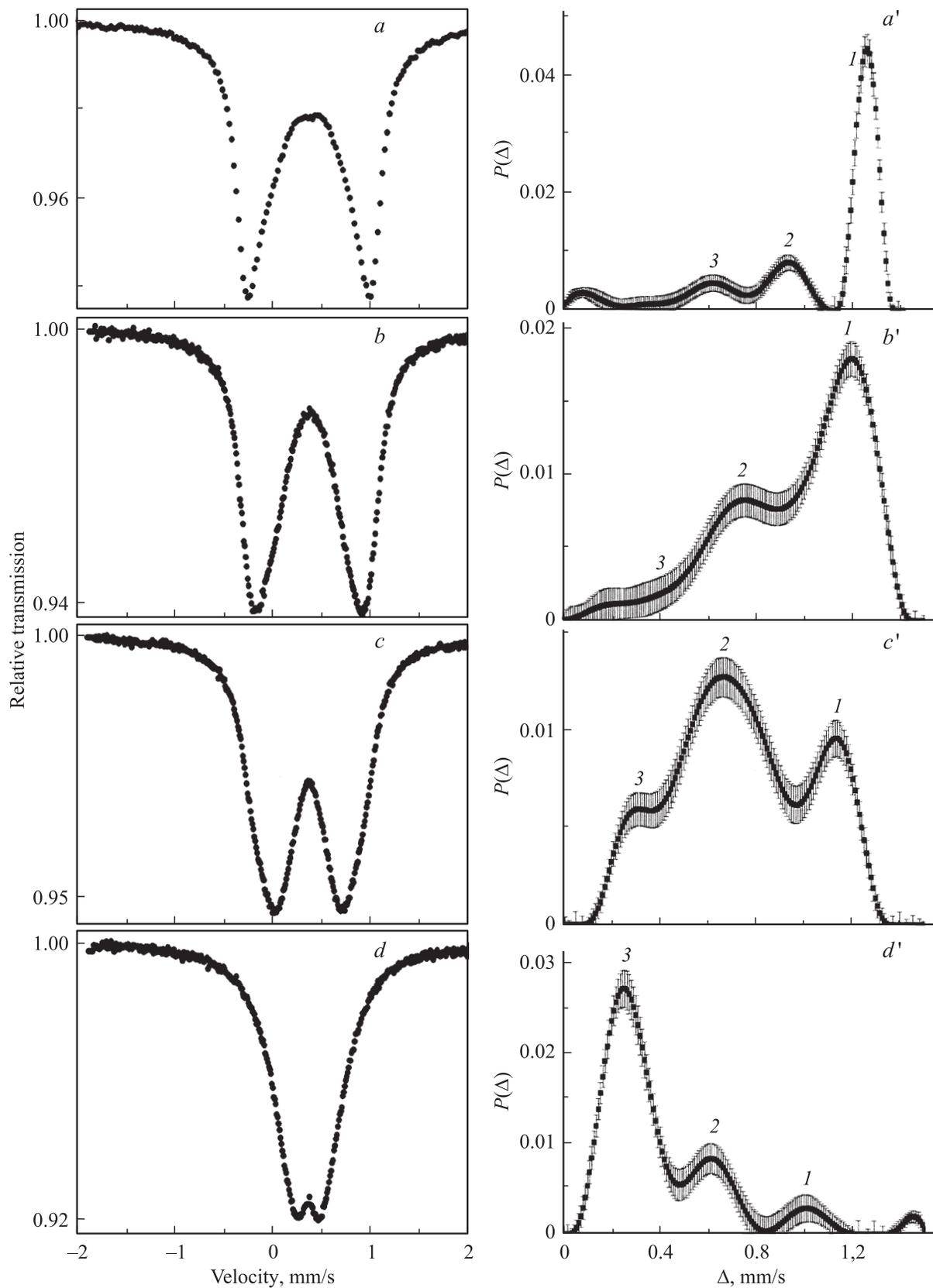
выше 20%. На основании указанного выше становятся понятными трудности, возникающие при идентификации фазового состава отожженного в вакууме образца с 20% Ca с учетом рентгеновских данных. Полученные мессбауэровские и рентгеновские данные находятся в хорошем качественном согласии.

В работе [14] по исследованию базового соединения  $\text{LaMnO}_{3+\delta}$  нами было показано, что с ростом содержания  $\text{Mn}^{4+}$  вместе с фазой  $PnmaII$  начинает локально формироваться фаза  $PnmaI$ , при этом фаза  $PnmaII$  переходит в промежуточную фазу  $PnmaII^*$  с меньшим значением  $\Delta$  и меньшими параметрами решетки. Фаза  $PnmaII$  базового соединения стехиометрического состава  $\text{LaMnO}_3$ , в которой присутствуют только ионы  $\text{Mn}^{3+}$ , имеет параметры решетки, приведенные в табл. 1. Из анализа полученных в настоящей работе данных можно предположить, что второй максимум в распределении  $\Delta$  как раз связан с промежуточной фазой  $PnmaII^*$ , количество которой вначале растет с ростом содержания кальция (и соответственно  $\text{Mn}^{4+}$ ), достигает максимума в области 10% Ca, а затем начинает убывать.

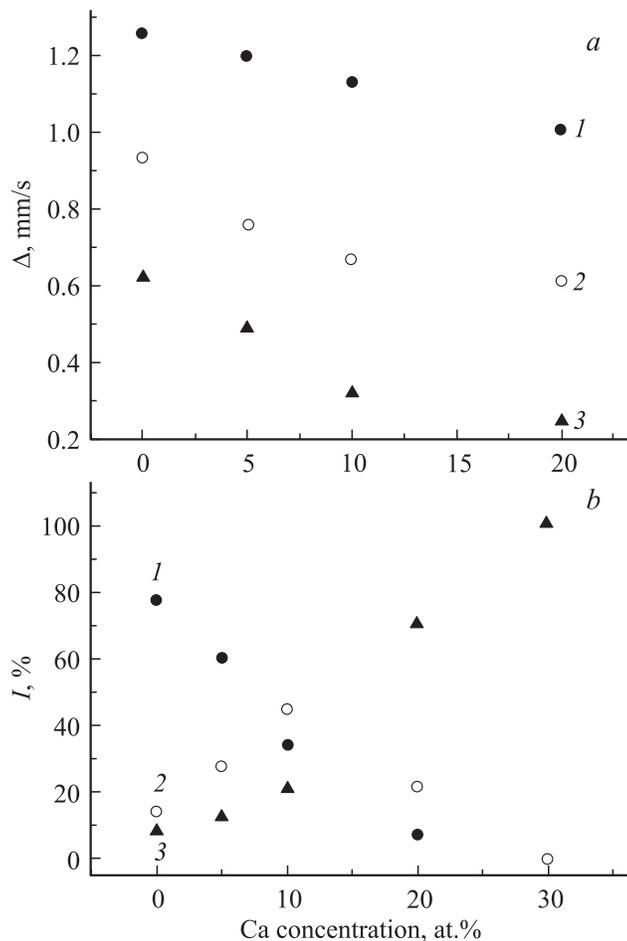
Таким образом, в соединении  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Mn}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_{3+\delta}$  фаза  $PnmaII$  подавляется и переходит в  $PnmaI$  при  $x > 0.2$  ( $\text{Mn}^{4+} > 20\%$ ), тогда как в нелегированном соединении  $\text{LaMnO}_{3+\delta}$  этот переход происходит при  $\text{Mn}^{4+} < 10\%$ .

Как известно, в манганитах лантана марганец имеет смешанную валентность:  $\text{Mn}^{3+}$  и  $\text{Mn}^{4+}$ . Ионы трехвалентного марганца  $\text{Mn}^{3+}$  относятся к ян-теллеровским ионам с вырожденным орбитальным состоянием электронов. Важной особенностью соединений с ян-теллеровскими ионами является орбитальное упорядочение, обусловленное кооперативным эффектом Яна–Теллера, которое вызывает зарядовое упорядочение. За счет эффекта Яна–Теллера октаэдры  $\text{MnO}_6$  значительно искажены, угол поворота октаэдров в фазе  $PnmaII$  достигает  $12^\circ$  [6]. Появление не ян-теллеровского иона  $\text{Mn}^{4+}$  разрушает орбитальный порядок, искажения решетки уменьшаются [15–17], фаза  $PnmaII$  переходит в фазу  $PnmaI$ , в которой угол поворота октаэдров  $\text{MnO}_6$  составляет  $9-10^\circ$  [6]. При этом симметрия локального окружения повышается и величина  $\Delta$  для фазы  $PnmaI$  уменьшается в несколько раз по сравнению с фазой  $PnmaII$ .

Чтобы понять особенности структурных превращений в легированном кальцием соединении, рассмотрим структурные переходы в базовом нелегированном соединении  $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ . В соединении стехиометрического состава ( $\delta = 0$ , фаза  $PnmaII$ ) присутствуют только ян-теллеровские ионы  $\text{Mn}^{3+}$ , и решетка сильно искажена за счет эффекта Яна–Теллера; соответственно величина  $\Delta$  мессбауэровских спектров большая [17,18]. Все позиции решетки заняты. При окислении, когда часть  $\text{Mn}^{3+}$  переходит в  $\text{Mn}^{4+}$ , кроме фазы  $PnmaII$  начинает локально формироваться  $PnmaI$  [14]. Ее количество растет с ростом доли  $\text{Mn}^{4+}$ . Приходящий с  $\text{Mn}^{4+}$  дополнительный



**Рис. 4.** Мессбауэровские спектры ( $a-d$ ) и соответствующие распределения квадрупольных расщеплений ( $a'-d'$ ) для фазы  $PnmaII$  в  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Mn}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_{3+\delta}$ :  $x = 0$  ( $a, a'$ ),  $0.05$  ( $b, b'$ ),  $0.10$  ( $c, c'$ ),  $0.20$  ( $d, d'$ ).



**Рис. 5.** Зависимость положения максимумов распределения квадрупольных расщеплений (а) и интенсивности максимумов (б) от концентрации кальция для фазы  $PnmaII$ . Темные кружки — максимум 1, светлые кружки — максимум 2, треугольники — максимум 3.

кислород занимает междуузельные позиции и искажает решетку [4], но не так сильно, как при влиянии эффекта Яна–Теллера. Это хорошо прослеживается на фазе  $R\bar{3}c$ , в которой количество ионов  $Mn^{4+}$  и, следовательно, междуузельного кислорода максимальное. В идеальной ромбоэдрической структуре марганец имеет симметричное кислородное окружение. В этом случае мессбауэровский спектр должен представлять монолинию или дублет с очень малой величиной  $\Delta$ , меньшей, чем для  $PnmaI$ . В действительности эксперимент показывает, что величина  $\Delta$  для  $R\bar{3}c$  больше, чем для  $PnmaI$  [4]. Это может быть обусловлено наличием большого количества междуузельного кислорода, приводящего к заметным искажениям локального окружения.

Как уже отмечалось, каждой фазе в нелегированном соединении  $LaMnO_{3+\delta}$  соответствует определенное количество ионов  $Mn^{4+}$  и соответственно междуузельного кислорода [4,5]. До 10%  $Mn^{4+}$  ( $0 \leq \delta < 0.05$ ) формируется фаза  $PnmaII$ , начиная с 10%  $Mn^{4+}$  ( $0.05 \leq \delta < 0.10$ ) формируется фаза  $PnmaI$ , от 20

до 30%  $Mn^{4+}$  ( $0.1 \leq \delta \leq 0.15$ ) формируется ромбоэдрическая фаза.

Таким образом, в нелегированном соединении  $LaMnO_{3+\delta}$  с ростом доли не ян-теллеровского иона  $Mn^{4+}$  искажения решетки, связанные с эффектом Яна–Теллера, уменьшаются, но появляются искажения, связанные с кислородом, занимающим междуузельные позиции.

Из анализа полученных данных можно сделать следующие предположения о структурных превращениях в легированном кальцием соединении  $La_{1-x}Ca_xMn_{0.98}Fe_{0.02}O_{3+\delta}$ . При замещении трехвалентного лантана двухвалентным кальцием в решетке образуются вакантные кислородные позиции, поэтому уже во время синтеза часть  $Mn^{3+}$  переходит в  $Mn^{4+}$ , и дополнительный кислород, приходящий с  $Mn^{4+}$ , будет в первую очередь занимать вакантные кислородные места в решетке. Когда все позиции решетки заняты, образуется стехиометрический состав по кислороду ( $\delta = 0$ ). Окислением (отжиг на воздухе) можно повысить количество  $Mn^{4+}$  и дополнительного кислорода до предельного значения, соответствующего данному содержанию кальция, при этом приходящий с  $Mn^{4+}$  кислород будет теперь занимать междуузельные позиции.

Большая разница в ионных радиусах  $La^{3+}$  и  $Ca^{2+}$  приводит к уменьшению параметров решетки и ее объема с ростом содержания кальция. Уменьшение объема ячейки при легировании должно приводить к уменьшению количества междуузельного кислорода. Как показывают наши данные по титрованию, начиная с 20% Ca концентрация  $Mn^{4+}$  равна количеству кальция, т.е. междуузельный кислород отсутствует и  $\delta = 0$ . Результаты иодометрического титрования: синтезированный образец  $La_{0.7}Ca_{0.3}Mn_{0.98}Fe_{0.02}O_3$  содержит 28%  $Mn^{4+}$ ;  $La_{0.5}Ca_{0.5}Mn_{0.98}Fe_{0.02}O_3$  содержит 47%  $Mn^{4+}$ . Как отмечалось выше, начиная с 20% Ca фаза  $R\bar{3}c$  не формируется. Можно предположить, что подавление фазы  $R\bar{3}c$ , имеющей наиболее симметричное локальное кислородное окружение, может быть обусловлено значительным искажением решетки, связанным с разницей в ионных радиусах La и Ca и отсутствием междуузельного кислорода, начиная с 20% Ca.

До 20% Ca вместе с фазой  $PnmaII$  начинает локально формироваться фаза  $PnmaI$ , содержание которой растет с ростом содержания кальция.

Увеличение искажения решетки при легировании кальцием должно приводить к увеличению величины квадрупольного расщепления мессбауэровских спектров для фазы  $PnmaI$ . Однако экспериментально установлено, что с ростом содержания кальция величина квадрупольного расщепления уменьшается (табл. 2). Можно предположить, что это обусловлено уменьшением количества междуузельного кислорода, что повышает симметрию локального окружения ионов железа (марганца), а также уменьшением длины связи, тогда как искажения решетки, по-видимому, в меньшей степени влияют на искажение локальной симметрии.

На основе полученных данных можно заключить, что в легированных манганитах лантана существует по крайней мере три типа искажений решетки, влияющих на особенности структурных превращений: 1) обусловленные кооперативным эффектом Яна–Теллера (фаза  $PnmaII$ ); 2) связанные с кислородом, занимающим междоузельные позиции; 3) связанные с разницей в ионных радиусах катионов.

#### 4. Заключение

В работе проведено систематическое исследование особенностей структурных превращений в  $La_{1-x}Ca_xMn_{0.98}Fe_{0.02}O_{3+\delta}$  ( $x = 0.05-0.50$ ) в зависимости от содержания кальция. Увеличение концентрации легирующего компонента приводит к последовательному подавлению фаз. Для концентраций кальция до 20% можно получить весь набор фаз с обратимыми структурными переходами  $PnmaII \leftrightarrow PnmaI \leftrightarrow R\bar{3}c$  при соответствующей термообработке. При  $x = 0.20$  подавляется фаза  $R\bar{3}c$ . При  $x > 0.20$  подавляется фаза  $PnmaII$ , остается только стабильная при любых термообработках фаза  $PnmaI$ , в которой концентрация  $Mn^{4+}$  равна количеству кальция, т. е. междоузельный кислород отсутствует и  $\delta = 0$ .

Можно заключить, что обратимость фазовых переходов возможна только при наличии избыточного кислорода, занимающего междоузлия в решетке. Если избыточный кислород занимает только вакантные позиции в решетке, фазовые переходы отсутствуют.

Анализ полученных экспериментальных данных позволяет предположить, что с прикладной точки зрения наибольший интерес должен представлять состав с концентрацией кальция в области 30%, так как при термообработках в разных условиях (на воздухе и в вакууме) получаемая орторомбическая фаза стабильна и в ней не происходят фазовые переходы.

#### Список литературы

- [1] К.И. Кутель, Д.И. Хомский. УФН **136**, 4, 621 (1982).
- [2] Q. Huang, A. Santoro, J.W. Lynn, R.W. Erwin, J.A. Borchers, J.L. Peng, R.L. Greene. Phys. Rev. B **55**, 14987 (1997).
- [3] В.Д. Седых, И.С. Смирнова, Б.Ш. Багаутдинов, И.Ш. Шехтман, А.В. Дубовицкий. Поверхность **12**, 9 (2002).
- [4] V. Sedykh, V.Sh. Shekhtman, I.I. Zver'kova, A.V. Dubovitskii, V.I. Kulakov. Physica C **433**, 189 (2006).
- [5] В.Д. Седых, В.Ш. Шехтман, И.И. Зверькова, А.В. Дубовицкий, В.И. Кулаков. Изв. РАН. Сер. физ. **71**, 9, 1275 (2007).
- [6] Q. Huang, A. Santoro, J.W. Lynn, R.W. Erwin, J.A. Borchers, J.L. Peng, K. Ghosh, R.L. Greene. Phys. Rev. B **58**, 2684 (1998).
- [7] P.G. Radaelli, D.E. Cox, M. Marezio, S.-W. Cheong. Phys. Rev. B **55**, 3015 (1997).
- [8] G. Kallias, M. Pissas, E. Devlin, A. Simopoulos, D. Niarchos. Phys. Rev. B **59**, 2, 1272 (1999).
- [9] A. Simopoulos, M. Pissas, G. Kallias, E. Devlin, N. Moutis, I. Panagiotopoulos, D. Niarchos, C. Christides, R. Sonntag. Phys. Rev. B **59**, 2, 1263 (1999).
- [10] D.C. Kundaliya, R. Vij, R.G. Kulkarni, A.A. Tulapurkar, R. Pinto, S.K. Malik, W.B. Yelon. J. Magn. Magn. Mater. **264**, 62 (2003).
- [11] Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. К.П. Мищенко, А.А. Равделя. Химия, Л. (1974). 200 с.
- [12] H. Ahn, X.W. Wu, K. Liu, C.L. Chien. J. Appl. Phys. **15**, 5505 (1997).
- [13] В.С. Русаков. Изв. РАН. Сер. физ. **7**, 1093 (1999); V.S. Rusakov, K.K. Kadyrzhanov. Hyperfine Interactions **164**, 87 (2005); В.С. Русаков. Мессбауэровская спектроскопия локально неоднородных систем. ОПНИ ИЯФ НЯЦ РК, Алматы (2000). 431 с.
- [14] V. Sedykh, G.E. Abrosimova, V.Sh. Shekhtman, I.I. Zver'kova, A.V. Dubovitskii, V.I. Kulakov. Physica C **418**, 3–4, 144 (2005).
- [15] J. Rodriguez-Carvajal, M. Hennion, F. Moussa, L. Pinsard, A. Revcolevschi. Physica B **234–236**, 848 (1997).
- [16] M. Kopcewicz, V.A. Khomchenko, I.O. Troyanchuk, H. Szymczak. J. Phys.: Cond. Matter **16**, 4335 (2004).
- [17] M. Pissas, A. Simopoulos. J. Phys.: Cond. Matter **16**, 7419 (2004).
- [18] В.Д. Седых, И.И. Зверькова, А.В. Дубовицкий, В.Ш. Шехтман, В.И. Кулаков. Поверхность, **6**, 9 (2005).