

Мессбауэровские и рентгеновские исследования структурных фазовых превращений и подавления полиморфизма в $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_{3+\delta}$ ($x = 0.05-0.30$)

© В.Д. Седых, И.И. Зверькова, В.Ш. Шехтман, А.В. Дубовицкий, В.И. Кулаков

Институт физики твердого тела РАН,
Черноголовка, Московская обл., Россия

E-mail: sedykh@issp.ac.ru

(Поступила в Редакцию 28 мая 2009 г.)

Методами мессбауэровской спектроскопии и рентгеновской дифрактометрии проведено систематическое исследование особенностей структурных превращений в $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_{3+\delta}$ ($x = 0.05-0.30$) в зависимости от содержания Sr. Показано, что при концентрации Sr менее 10% формируются три фазы: *Pnma*II, *Pnma*I и *R-3c*. В интервале концентрации Sr от 10 до 20% образуются фазы *Pnma*I и *R-3c*. При 20% Sr формируется ромбоэдрическая фаза, при 30% Sr кроме ромбоэдрической фазы формируется предположительно моноклинная (искаженный куб). Проведено сравнение особенностей формирования и подавления фаз в базовом соединении $\text{LaMn}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_{3+\delta}$ и в соединении, легированном стронцием $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_{3+\delta}$, выявлены как общие закономерности структурных превращений, так и существенные различия между ними.

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

1. Введение

Интерес к манганитам лантана, принадлежащим к обширному перовскитному семейству, обусловлен их уникальными свойствами. Соединения, легированные примесью двухвалентных элементов, являются материалами с колоссальным магнетосопротивлением и находят широкое применение в разных областях современной техники. Особенностью этих соединений является наличие ян-теллеровских ионов Mn^{3+} , сосуществующих с Mn^{4+} [1]. Легирование в позициях катионных составляющих активно влияет на структуру и соответственно на основные физические свойства манганита лантана. Поскольку в манганитах лантана существует сильная корреляция между решеточной и электронной подсистемами, изменения в структуре приводят к значительным изменениям физических свойств (проводимости, намагниченности).

В публикациях по исследованию физических свойств легированных манганитов, к сожалению, недостаточно информации об изменении структуры при тех или иных внешних воздействиях. Поэтому проследить корреляцию структуры и физических свойств не всегда представляется возможным.

Чтобы понять поведение легированных систем, необходимо систематизировать данные о базовом соединении $\text{LaMnO}_{3+\delta}$. Согласно литературным данным, 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*I и *Pnma*II (общая пространственная группа *Pnma*(62)) и ромбоэдрическую (пространственная группа *R-3c*(167)) [2,3]. Марганец в манганитах находится в смешанной валентности: Mn^{3+} и Mn^{4+} . Каждой модификации соответствует опреде-

ленная доля Mn^{4+} (*Pnma*II — Mn^{4+} от 0 до 10%, *Pnma*I — Mn^{4+} от 10 до 20%, *R-3c* — Mn^{4+} от 20 до 30%). При окислении часть Mn^{3+} переходит в Mn^{4+} , происходят фазовые переходы, которые обратимы при термообработке [4,5].

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

2. Эксперимент

Поликристаллические образцы $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_{3+\delta}$ получены золь-гель-методом из нитратов лантана и стронция, водного раствора нитрата мессбауэровского изотопа ^{57}Fe и ацетата марганца: $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. 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 при 1100°C в течение 10–20 h. Соотношение валентных состояний марганца Mn^{3+} и Mn^{4+} определялось иодидным методом.

Поскольку в соединении $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_{3+\delta}$ существуют обратимые фазовые переходы, для получения необходимых модификаций образцы отжигались при $T = 650\text{--}700^\circ\text{C}$ в вакууме либо на воздухе в зависимости от экспериментальной задачи.

Измерение дифрактограмм порошковых образцов проводилось на дифрактометре Siemens D-500 ($\text{Cu } K_{\alpha 1}$ - и $\text{Fe } K_{\alpha}$ -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 их обсуждение

Синтезированные образцы $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_{3+\delta}$ с $x = 0.05, 0.10$ и 0.20 однофазные, имеют ромбоэдрическую структуру, пространственная группа $R\text{-}3c$. В образцах с 5% Sr и 10% Sr после вакуумного отжига фаза $R\text{-}3c$ переходит в $Pnma\text{I}$, которая при дальнейшем вакуумном отжиге переходит в $Pnma\text{II}$. На рис. 1, *a* приведены типичные дифрактограммы фаз $Pnma\text{I}$, $Pnma\text{II}$ и $R\text{-}3c$ в не легированных стронцием образцах $\text{LaMn}_{0.985}\text{Fe}_{0.015}\text{O}_{3+\delta}$ [6,7]. Дифрактограммы фаз в легированных образцах $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_{3+\delta}$ с $x = 0.05, 0.10$ и 0.20 аналогичные. Параметры решетки всех полученных фаз приведены в табл. 1.

Мессбауэровские спектры были измерены при комнатной температуре. Полученные параметры мессбауэровских спектров для фаз $Pnma\text{I}$, $Pnma\text{II}$ и $R\text{-}3c$ соединения $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_{3+\delta}$ в зависимости от содержания Sr приведены в табл. 2. При комнатной температуре образцы парамагнитные. Из оценки величин изомерных сдвигов следует, что железо в соединении находится в трехвалентном состоянии с высоким спином $S = 5/2$.

Таблица 1. Параметры решетки фаз $R\text{-}3c$, $Pnma\text{I}$ и $Pnma\text{II}$ соединения $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_{3+\delta}$

$R\text{-}3c$				
% Sr	$a, \text{Å}$	α	$V, \text{Å}^3$	
0, 0% Fe	5.457	60.69°	116.67	
5	5.472	60.60°	117.45	
10	5.473	60.59°	117.49	
20	5.477	60.54°	117.56	
30	5.483	60.59°	117.73	

$Pnma\text{I}$				
% Sr	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$V, \text{Å}^3$
0, 1.5% Fe	5.523	7.787	5.537	236.90
5	5.528	7.789	5.546	238.40
10	5.535	7.785	5.548	239.07

$Pnma\text{II}$				
% Sr	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$V, \text{Å}^3$
0, 1.5% Fe	5.725	7.703	5.537	244.50
5	5.638	7.729	5.542	241.81
10	5.541	7.756	5.576	240.03

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

$R\text{-}3c$					
% Sr	QS	IS	Γ	A	Sextet
0, 1.5% Fe	0.330(1)	0.370(1)	0.33		
5	0.305(1)	0.365(1)	0.33		
10	0.286(1)	0.366(1)	0.33		
20	0.245(1)	0.365(1)	0.36		
30	0.243(5)	0.367(4)	0.35	47	$H = 3.41 \text{ T}$

$Pnma\text{I}$			
% Sr	QS	IS	Γ
0, 1.5% Fe	0.250(2)	0.370(1)	0.34
5	0.266(2)	0.373(1)	0.34
10	0.268(1)	0.373(1)	0.35

$Pnma\text{II}$			
% Sr	QS	IS	Γ
0, 1.5% Fe	1.170(2)	0.372(1)	0.38
5	0.710(2)	0.378(1)	0.39
10	0.435(2)	0.374(1)	0.42

Примечание. QS, IS, Γ — величины квадрупольного расщепления, изомерного сдвига и ширины линии (в mm/s), A — относительный вклад подспектров (в %). Изомерный сдвиг относительно ОЦК Fe при комнатной температуре. Для фазы $Pnma\text{II}$ приведены параметры интегрального спектра.

эровских спектров для фаз $Pnma\text{I}$, $Pnma\text{II}$ и $R\text{-}3c$ соединения $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_{3+\delta}$ в зависимости от содержания Sr приведены в табл. 2. При комнатной температуре образцы парамагнитные. Из оценки величин изомерных сдвигов следует, что железо в соединении находится в трехвалентном состоянии с высоким спином $S = 5/2$.

Типичные мессбауэровские спектры фаз для не легированного стронцием $\text{LaMn}_{0.985}\text{Fe}_{0.015}\text{O}_{3+\delta}$ приведены на рис. 1, *b* [6,7]. Из рисунка видно, что спектры фаз $Pnma\text{I}$ и $R\text{-}3c$ имели узкие линии и обрабатывались одним дублетом.

Ионные радиусы La и Sr близки, поэтому Sr не должен вносить заметные искажения в решетку. При легировании стронцием параметры решетки и объем ячейки фаз $Pnma\text{I}$ и $R\text{-}3c$ слегка растут с ростом концентрации Sr. Ширина мессбауэровских линий для фаз $Pnma\text{I}$ и $R\text{-}3c$ поликристаллических образцов достаточно мала, и спектры обрабатывались одним дублетом. Для фазы $Pnma\text{I}$ с 5 и 10% Sr QS = 0.27 mm/s. Для фазы $Pnma\text{II}$ параметры решетки b и c с ростом концентрации Si меняются незначительно, тогда как параметр a и объем ячейки существенно уменьшаются (рис. 2, табл. 1). При 10% Sr параметры a и c сближаются, и элементарная ячейка фазы $Pnma\text{II}$ по объему приближается к фазе $Pnma\text{I}$.

В отличие от случая фаз $Pnma\text{I}$ и $R\text{-}3c$ мессбауэровские спектры фазы $Pnma\text{II}$ представляют собой уши-

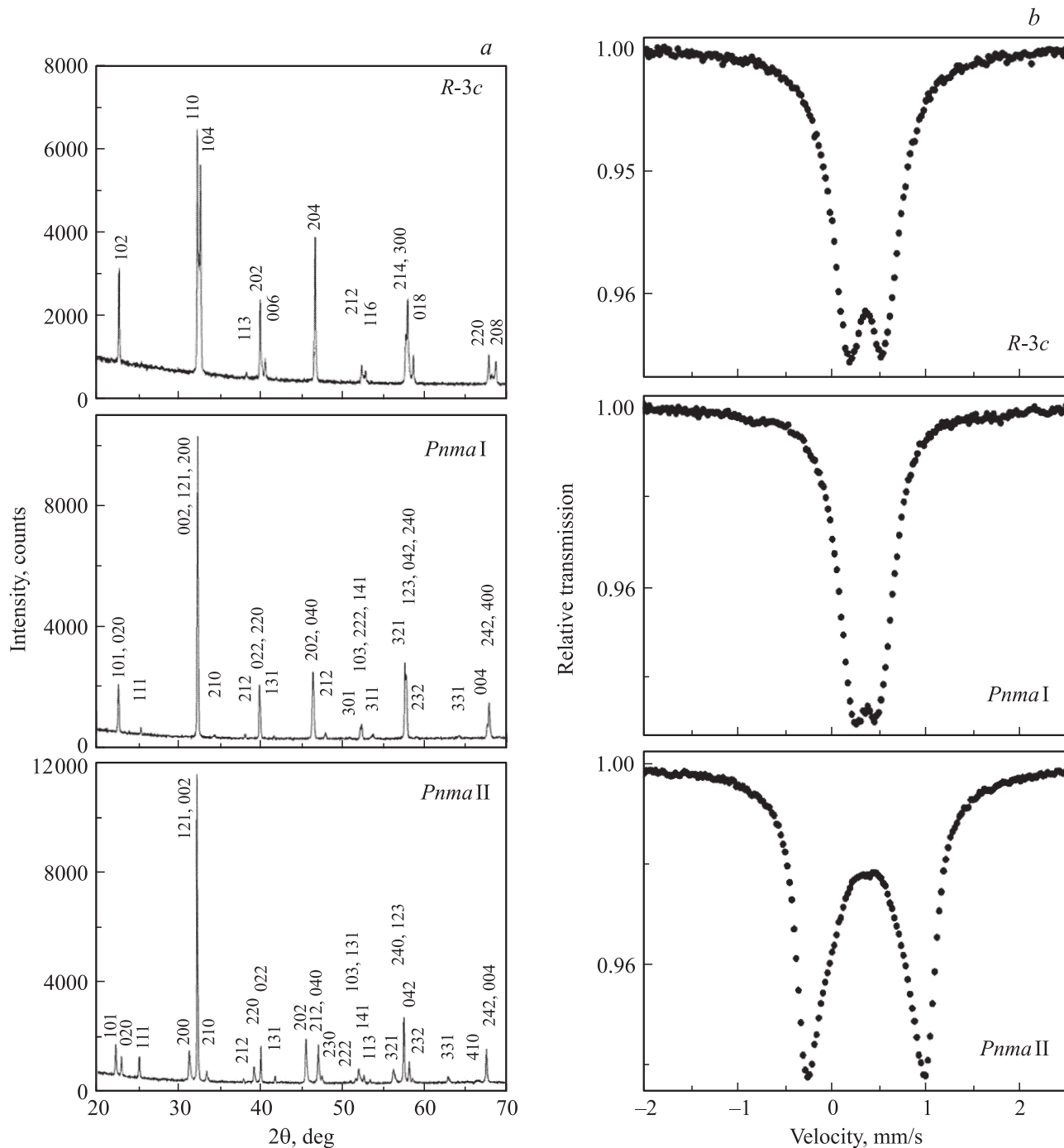


Рис. 1. Дифрактограммы ($\text{CuK}\alpha_1$ -излучение, индексы *R-3c* приведены в гексагональных осях) (a) и мессбауэровские спектры (b) фаз в $\text{LaMn}_{0.985}\text{Fe}_{0.015}\text{O}_{3+\delta}$.

ренные квадрупольно-расщепленные дублеты (рис. 3), причем интегральная величина квадрупольного расщепления QS, ответственная за искажение локальной симметрии окружения, для фазы *Pnma II* уменьшается с ростом содержания стронция (табл. 2). 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, связан-

ная с проблемой выбора параметров. В данном случае более корректно определять вероятность распределения QS (рис. 4). Исходя из вероятности распределения QS, можно предположить по аналогии с образцами, легированными железом [6,7], что при малых концентрациях Sr в пределах *Pnma II* появляется небольшое количество фазы *Pnma I* (QS = 0.23–0.27 mm/s), которое заметно растёт с ростом концентрации Sr. Кроме того, с ростом концентрации Sr максимальная вероятность распределе-

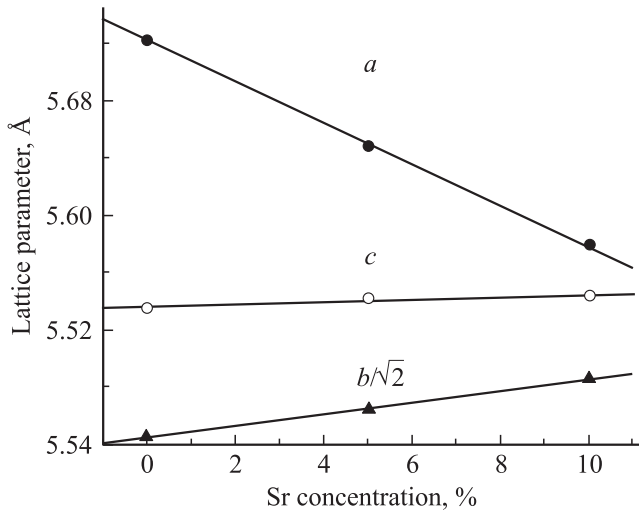


Рис. 2. Зависимость параметров решетки фазы $PnmaII$ в $La_{1-x}Sr_xMn_{0.98}Fe_{0.02}O_{3+\delta}$ от концентрации Sr.

ния QS смещается в сторону уменьшения величины QS, что означает уменьшение искажения локального окружения. При концентрации Sr выше 10% фаза $PnmaII$ не образуется ни при каких термообработках.

При 20% Sr синтезированная фаза $R-3c$ стабильна при любой термообработке. Для ромбоэдрической фазы величина QS мессбауэровских спектров уменьшается с ростом содержания Sr и имеет минимальное значение при 20% Sr ($QS = 0.23$ mm/s) (табл. 2), что означает уменьшение искажения локального окружения атомов Fe (или Mn). В работе [8] в аналогичном соединении с 18% Sr величина QS ($QS = 0.18$ mm/s) меньше наблюдаемой нами, что может быть связано с различиями в условиях синтеза образцов.

Для $x = 0.30$ на дифрактограммах наряду с линиями, относящимися к ромбоэдрической фазе, появляются дополнительные линии меньшей интенсивности, которые свидетельствуют о наличии второй фазы (рис. 5). На $2\theta \sim 47^\circ$ (Cu K_α -излучение) наблюдается сильно асимметричный пик, представляющий собой наложение отражения (220), относящегося к ромбоэдрической фазе, и близко расположенных двух линий меньшей интенсивности. Разложение этого асимметричного пика приводит к трем значениям межплоскостных расстояний: 1.946, 1.941 и 1.933; первое соответствует отражению (220) ромбоэдрической фазы, а два других относятся к вновь образовавшейся фазе. Точное определение положений перекрывающихся линий, а следовательно, и параметров решетки второй фазы затруднено. В литературе для разных манганитов лантана имеются данные о существовании моноклинной и кубической модификации. В соединении $La_{0.8}Ca_{0.2}MnO_3$ наблюдалась моноклинная решетка с параметрами $a = 7.759$ Å, $b = 7.745$ Å, $c = 7.759$ Å и $\beta = 90.3^\circ$ [9]. Данные по кубической модификации $LaMnO_3$ ($a = 7.788$ Å) приведены в [10], $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ ($a = 3.87691$ Å) — в [11] и $La_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$ ($a = 3.865$ Å) — в [12]. На основа-

нии литературных данных можно предположить, что вновь образующаяся в наших образцах с $x = 0.30$ фаза является моноклинной по аналогии с $La_{0.8}Ca_{0.2}MnO_3$. Экспериментально полученный набор межплоскостных расстояний для образцов с $x = 0.30$, установленный путем разделения взаимно перекрывающихся дифракционных отражений, не противоречит наличию в образцах двух фаз: ромбоэдрической $R-3c$ и моноклинной (слабо искаженного куба) с параметрами $a = 7.77$ Å, $b = 7.74$ Å, $c = 7.77$ Å, $\beta = 90.3^\circ$.

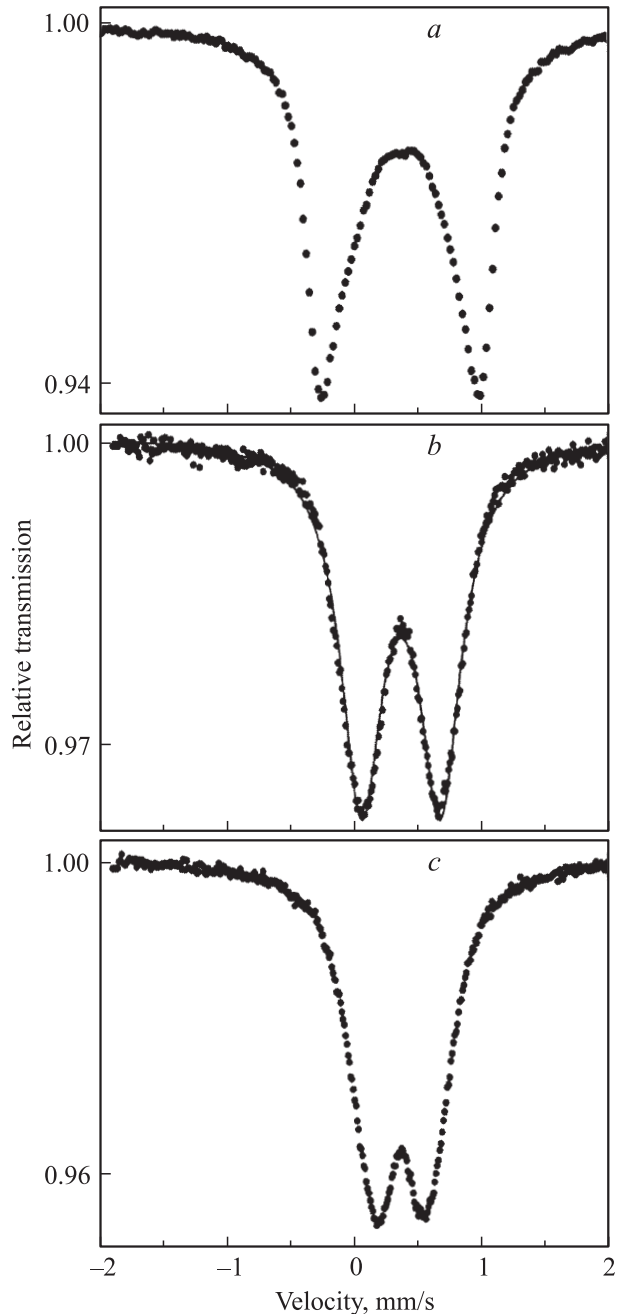


Рис. 3. Мессбауэровские спектры фазы $PnmaII$ в $La_{1-x}Sr_xMn_{0.98}Fe_{0.02}O_{3+\delta}$ для $x = 0$ (a), 0.05 (b), 0.1 (c).

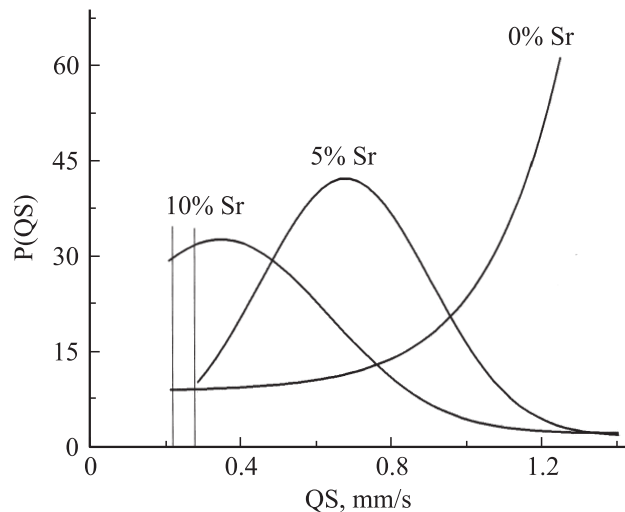


Рис. 4. Вероятность распределения QS для фазы $PnmaII$ с разной концентрацией Sr .

В мессбауэровском спектре образца с 30% Sr кроме дублета, соответствующего фазе $R-3c$, появляется дополнительный подспектр (рис. 6), который можно приписать магнитной составляющей с $H = 3.41$ Т по аналогии с данными в [13]. Из литературы известно, что с ростом содержания примеси растет температура Кюри T_c [14]. Для концентрации стронция 33% $T_c = 375$ К [13], для 18% Sr T_c ниже комнатной температуры [8]. Как показано выше, из рентгеновских данных следует, что при 30% Sr образец двухфазный: кроме ромбоэдрической появляется предположительно моноклинная фаза (искаженный куб). Вероятнее всего, что величины QS ромбоэдрической и моноклинной фаз очень близки, поэтому определить вклады каждой из них не представляется возможным.

Для фазы $R-3c$ с ростом содержания Sr (следовательно, и Mn^{4+}) величина изомерного сдвига немного уменьшается (табл. 2) по сравнению с орторомбическими фазами, т.е. слегка растет электронная плотность на ядре Fe .

Таким образом, при концентрации Sr до 10% формируются все три рассматриваемые фазы: $PnmaII$, $PnmaI$ и $R-3c$. В интервале $10\% < Sr < 20\%$ образуются фазы $PnmaI$ и $R-3c$, начиная с 20% Sr формируется ромбоэдрическая фаза $R-3c$, начиная с 30% Sr наряду с ромбоэдрической фазой появляется предположительно моноклинная (искаженный куб).

Рассмотрим, при каких условиях образуются разные фазы в **нелегированном** соединении $LaMnO_{3+\delta}$. В мanganитах марганец имеет смешанную валентность: Mn^{3+} и Mn^{4+} .

Из литературы известно [1], что ионы трехвалентного марганца Mn^{3+} с конфигурацией d^4 в октаэдрическом окружении относятся к ян-теллеровским ионам с вырожденным орбитальным состоянием электронов. Важной особенностью соединений с ян-теллеровскими ионами является орбитальное упорядочение, обуслов-

ленное кооперативным эффектом Яна–Теллера. В этом случае симметричная конфигурация атомов оказывается неустойчивой, в ряде случаев происходят структурные фазовые переходы с понижением симметрии кристалла. Наличие зарядового упорядочения приводит к появлению упругих деформаций решетки и соответственно к ее сильному искажению. Появление не ян-теллеровского иона Mn^{4+} разрушает орбитальный порядок, фаза $PnmaII$ переходит в фазу $PnmaI$, искажения решетки уменьшаются [15–17] и симметрия локального окружения повышается.

Как известно, каждой фазе соответствует определенное количество ионов Mn^{4+} . В нелегированном соединении $LaMnO_{3+\delta}$ при стехиометрическом составе ($\delta = 0$, фаза $PnmaII$) имеются только ян-теллеровские ионы Mn^{3+} , решетка сильно искажена, соответственно величина QS мессбауэровских спектров большая [6,15]. С ростом доли ионов Mn^{4+} до 10% величина QS для фазы $PnmaII$ уменьшается [18]. При содержании Mn^{4+} выше 10% фаза $PnmaII$ подавляется, и формируются только две фазы, $PnmaI$ и $R-3c$. При максимальной доле Mn^{4+} от 20 до 30% ($0.1 < \delta < 0.15$) образуется только фаза $R-3c$. Одновременно с ростом содержания Mn^{4+} увеличивается количество дополнительного кислорода,

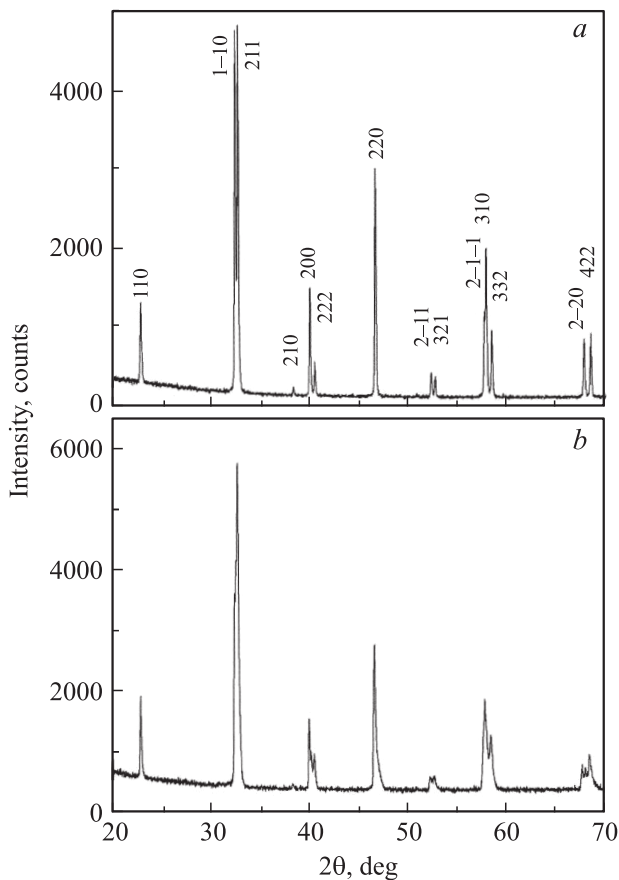


Рис. 5. Дифрактограммы ромбоэдрической фазы в $La_{1-x}Sr_xMn_{0.98}Fe_{0.02}O_{3+\delta}$ при $x = 0.2$ (a) и 0.3 (b). $CuK_{\alpha 1}$ -излучение; индексы $R-3c$ приведены в ромбоэдрических осях.

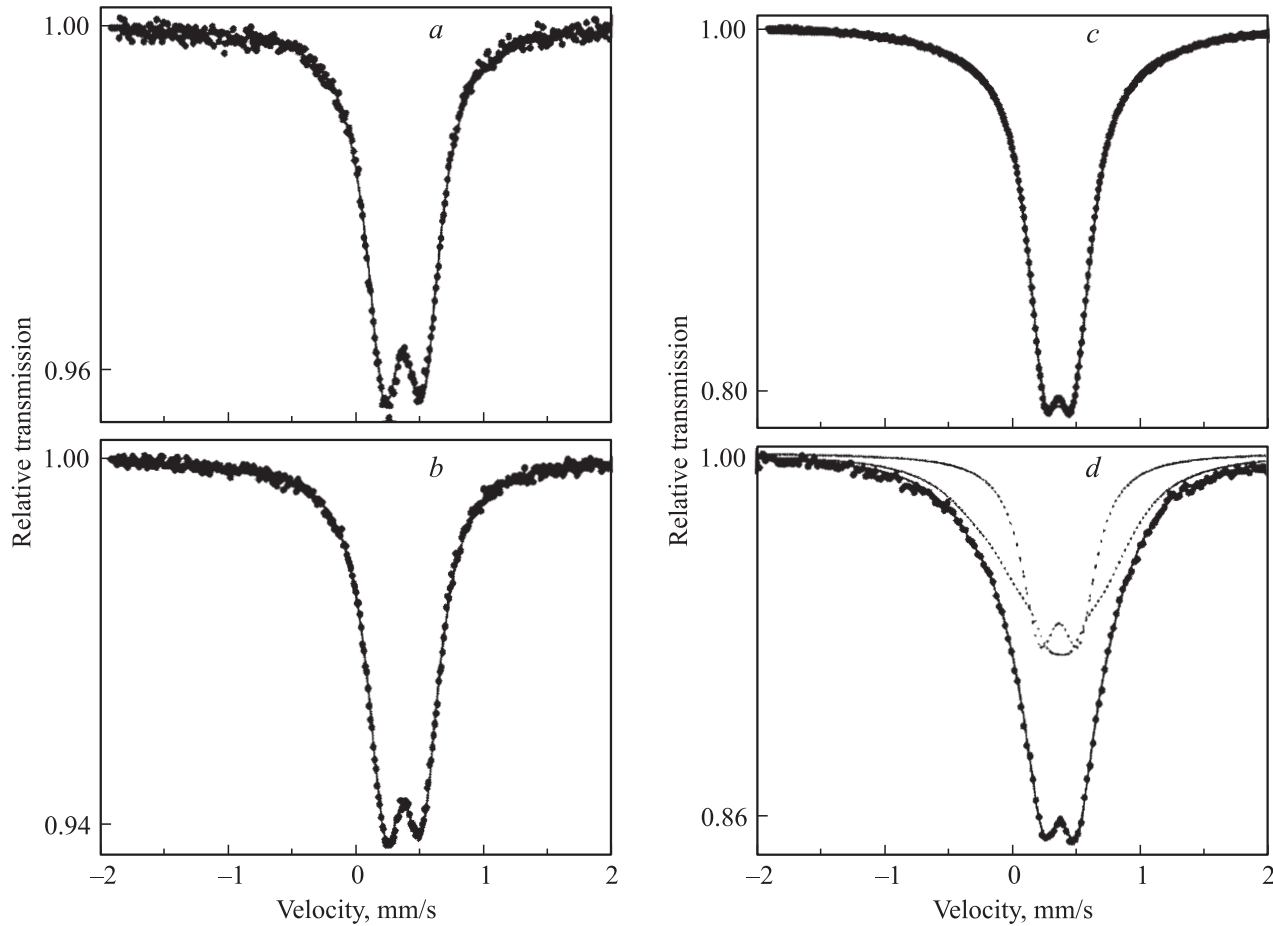


Рис. 6. Мессбауэровские спектры ромбоэдрической фазы в $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_{3+\delta}$ для $x = 0.05$ (a), 0.1 (b), 0.2 (c) и 0.3 (d).

пришедшего с Mn^{4+} , но поскольку решеточные позиции заняты, он занимает междуузельные позиции и искажает решетку. Для нелегированного образца дополнительный кислород занимает только междуузельные позиции с максимальным количеством в фазе $R\text{-}3c$ ($\delta = 0.15$), поэтому искажения решетки в этой фазе больше, чем в $PnmaI$ [4].

Таким образом, в нелегированном соединении $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ при стехиометрическом составе и малом содержании Mn^{4+} искажения решетки обусловлены кооперативным эффектом Яна–Теллера. С ростом доли не янтеллеровского иона Mn^{4+} , когда орбитальный порядок нарушается, связанные с ним искажения решетки уменьшаются, но появляются искажения решетки, связанные с кислородом, занимающим междуузельные позиции.

Легирование двухвалентным стронцием, занимающим позиции трехвалентного лантана, создает в решетке вакантные кислородные места. Поэтому уже при синтезе часть Mn^{3+} переходит в Mn^{4+} . При этом минимальное количество Mn^{4+} равно количеству двухвалентной примеси, и приходящий с Mn^{4+} дополнительный кислород в первую очередь занимает вакантные кислородные позиции в решетке. Когда все такие позиции заняты, образуется стехиометрический состав по кислороду

($\delta = 0$). Но, как отмечалось выше, для нелегированного образца предельное содержание Mn^{4+} составляет 30%, поэтому при легировании для фиксированного содержания стронция количество Mn^{4+} и дополнительного кислорода можно повысить окислением (отжигом на воздухе) до предельного значения. Тогда приходящий с Mn^{4+} кислород будет занимать междуузельные позиции. Таким образом, в легированном стронцием образце можно получить как минимальное количество Mn^{4+} , равное количеству двухвалентной примеси, так и предельно достижимое (30%). По мере окисления доля Mn^{4+} растет, происходят последовательные фазовые переходы от $PnmaII$ к $PnmaI$ и к $R\text{-}3c$, в которой максимальное количество Mn^{4+} . Справедлив и обратный путь, как например в нашем случае, когда синтезируются образцы с ромбоэдрической фазой и максимальной долей Mn^{4+} и соответственно максимальным количеством дополнительного междуузельного кислорода. Отжигом в вакууме уменьшается доля Mn^{4+} , уменьшается количество дополнительного междуузельного кислорода и происходят фазовые переходы от $R\text{-}3c$ в орторомбические фазы. На конечной стадии вакуумного отжига получается образец стехиометрического по кислороду состава с минимальным содержанием Mn^{4+} , равным

концентрации двухвалентного стронция, и дополнительный кислород занимает только вакантные кислородные позиции в решетке ($\delta = 0$).

С ростом концентрации двухвалентной примеси автоматически растет минимальное количество Mn^{4+} и количество дополнительного кислорода, занимающего вакантные кислородные позиции в решетке; при этом уменьшается количество междоузельного кислорода. При 30% Sr междоузельный кислород должен отсутствовать, и искажения решетки, связанные с ним, должны практически исчезнуть.

В легированном соединении $La_{1-x}Sr_xMn_{0.98}Fe_{0.02}O_{3+\delta}$, когда появляются не ян-теллеровские ионы Mn^{4+} , орбитальный порядок начинает разрушаться, и искажения решетки, связанные с орбитальным порядком, уменьшаются. С ростом количества Sr (и следовательно, Mn^{4+}) параметр решетки a (рис. 2, табл. 1) и величина квадрупольного расщепления (рис. 3, табл. 2) для фазы $PnmaII$ уменьшаются, в то же время ширина линий интегрального мессбауэровского спектра растет (табл. 2). На основании анализа полученных данных можно предположить, что не ян-теллеровская примесь Mn^{4+} имеет концентрационный разброс в фазе $PnmaII$, который приводит к образованию областей с разной степенью искажения и, следовательно, к вероятности распределения величин квадрупольного расщепления.

При содержании стронция и соответственно Mn^{4+} выше 10% орбитальный порядок разрушается, орторомбическая фаза $PnmaII$ переходит в $PnmaI$, симметрия окружения повышается. Когда содержание стронция больше 20%, происходит подавление фазы $PnmaI$, поскольку она существует в интервале от 10 до 20% Mn^{4+} .

В легированном стронцием соединении при концентрации Sr 20% и выше образуется ромбоэдрическая модификация с небольшим количеством дополнительного междоузельного кислорода, который незначительно искажает решетку. Величина QS для этого образца минимальная. При 30% Sr, когда нет междоузельного кислорода, симметрия окружения должна увеличиваться. Как показывают рентгеновские данные, часть ромбоэдрической фазы начинает переходить предположительно в искаженный куб. Как отмечалось выше, в ромбоэдрической фазе не легированного стронцием образца, когда весь дополнительный кислород занимает только междоузельные позиции, решетка значительно искажена. Таким образом, рост содержания двухвалентной примеси, с одной стороны, увеличивает количество ионов Mn^{4+} , а с другой стороны, уменьшает количество дополнительного междоузельного кислорода, что приводит к уменьшению искажения решетки и соответственно величины QS.

На основании полученных экспериментальных данных можно заключить, что наличие избыточного кислорода, занимающего междоузлия в решетке, отвечает за обратимость фазовых переходов. Если избыточный кислород занимает только вакантные позиции в решетке (стехиометрический по кислороду состав при замещении трехвалентного лантана двухвалентной примесью), фазовые переходы отсутствуют.

4. Заключение

В работе проведено систематическое исследование особенностей структурных превращений в $La_{1-x}Sr_xMn_{0.98}Fe_{0.02}O_{3+\delta}$ ($x = 0.05-0.30$) в зависимости от содержания стронция. Изменение количества двухвалентного Sr автоматического приводит к изменению доли Mn^{4+} . При концентрации Sr менее 10% формируются три фазы: $PnmaII$, $PnmaI$ и $R-3c$. В интервале концентрации Sr от 10 до 20% образуются фазы $PnmaI$ и $R-3c$. При 20% Sr формируется ромбоэдрическая фаза, при 30% Sr кроме ромбоэдрической фазы формируется предположительно моноклинная (искаженный куб).

Можно предположить, что с прикладной точки зрения наибольший интерес должен представлять состав с 20% Sr, так как при термообработках в разных условиях (на воздухе и в вакууме) получаемая ромбоэдрическая фаза стабильна и в ней не происходят фазовые переходы.

Сравнение нелегированного $LaMn_{0.98}Fe_{0.02}O_{3+\delta}$ и легированного стронцием (Sr^{2+} замещает La^{3+}) $La_{1-x}Sr_xMn_{0.98}Fe_{0.02}O_{3+\delta}$ указывает как на общие закономерности формирования и подавления фаз, так и на существенные различия между ними.

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**, 14 987 (1997).
- [3] В.Д. Седых, И.С. Смирнова, Б.Ш. Багаутдинов, В.Ш. Шехтман, А.В. Дубовицкий. Поверхность **12**, 9 (2002).
- [4] V. Sedykh, V.Sh. Shekhtman, I.I. Zverkova, 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] В.Д. Седых, И.И. Зверькова, А.В. Дубовицкий, В.Ш. Шехтман, В.И. Кулаков. Поверхность **6**, 9 (2005).
- [7] В.Д. Седых, В.Ш. Шехтман, А.В. Дубовицкий, И.И. Зверькова, В.И. Кулаков. ФТТ **51**, 2, 351 (2009).
- [8] A. Tkachuk, K. Rogacki, D.E. Brown, B. Dabrowski, A.J. Fedro, C.W. Kimball, B. Pyles, X. Xiong, D. Rosemann, B.D. Dunlap. Phys. Rev. B **57**, 14, 8509 (1998).
- [9] JCPDS no.44-1040.
- [10] R. Mahesh, K.R. Kannan, C.N.R. Rao. J. Solid Stated Chem. **114**, 294 (1995).
- [11] Y.W. Duan, X.L. Kou, J.G. Li. Physica B **355**, 240 (2005).
- [12] Л.А. Тихонова, Г.И. Самаль, П.П. Жук, А.А. Тоноян, А.А. Вечер. Неорган. материалы **26**, 1, 184 (1990).
- [13] Ch.S. Kim, I.-B. Shim, S.B. Kim. J. Magn. Magn. Mater. **254-255**, 568 (2003).
- [14] P. Mandal, B. Ghosh. Phys. Rev. B **68**, 014 422 (2003).
- [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] V. Sedykh, G.E. Abrosimova, V.Sh. Shekhtman, I.I. Sver'kova, A.V. Dubovitskii, V.I. Kulakov. Physica C **418**, 3-4, 144 (2005).