

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В.ЛОМОНОСОВА»

ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

КАФЕДРА ОБЩЕЙ ФИЗИКИ

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

**МЁССБАУЭРОВСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ФАЗОВОГО РАССЛОЕНИЯ В МАНГАНИТАХ
ЛАНТАНА**

Выполнила студентка

205 группы:

Медвецкая Ирина Юрьевна

Научный руководитель:

Доцент Чистякова Наталия Игоревна

Допущена к защите

Зав. кафедрой профессор Салецкий А.М

Москва

2017

СОДЕРЖАНИЕ:

ВВЕДЕНИЕ.....	3
ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ	5
1.1. Структурные особенности нелегированного манганита лантана.	5
1.2. Фазовая обратимость в легированных манганитах лантана при изменении температуры.	12
ГЛАВА 2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА	18
2.1 Синтез образцов легированного манганита лантана.	18
2.2. Мёссбауэровские исследования.	21
2.2.1. Сущность эффекта Мёссбауэра.	21
2.2.2. Мёссбауэровский спектрометр.	22
2.2.3. Азотный криостат.	23
2.2.4. Гелиевый криостат.	24
2.2.5. Основные параметры мёссбауэровского спектра.	24
2.2.6. Модельная расшифровка спектров.	26
3.1. Методика магнитных измерений.	28
ГЛАВА 3. ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ	31
3.1. Мёссбауэровские исследования легированных манганитов лантана $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Mn}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_3$ нестехиометрического состава.	31
3.2. Мёссбауэровские исследования легированных манганитов лантана $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Mn}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_3$ стехиометрического состава.	38
3.3. Магнитные исследования манганита лантана $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Mn}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_3$ стехиометрического состава.	44
РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ	50
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ:	51

ВВЕДЕНИЕ

Система перовскитоподобных манганитов лантана известна уже более 50 лет. Однако только в последние десятилетия увеличился интерес к таким гетероструктурным ферромагнитным материалам из-за проявления в них так называемого колоссального магнетосопротивления (КМС).

Суть явления КСМ заключается в том, что в манганитах (главным образом легированных с $0.16 < x < 0.4$) происходит фазовый переход диэлектрика с высоким уровнем сопротивления из высокотемпературного парамагнитного состояния в ферромагнитную фазу. Вблизи температуры перехода происходит сильное падение сопротивления. Приложение сравнительно слабого магнитного поля (5-6 Тесла) приводит к колоссальному отрицательному магнетосопротивлению.

Соединения, которым уделяется особое внимание в исследованиях, имеют структурную формулу $T_{1-x}D_xMnO_3$, где T- трехвалентный катион лантаноида (например, La), а D- двухвалентный катион (например, щелочноземельные Ca, Sr, Ba).

Возросший интерес к таким системам связан с возможностью их использования в магнитной записи (записывающие головки) [1]. Легированные манганиты лантана также находят применение в качестве катодных материалов топливной энергетики, где должна быть обеспечена возможность свободного вхождения и выхода кислорода, т.е. необходима большая подвижность кислорода – скорость обмена. Требуемому повышению подвижности анионов должны способствовать композиции с максимальным избытком кислорода. Решеточный кислород располагается в структурных позициях и имеет намного меньшую подвижность, чем избыточные кислородные анионы, внедренные в случайные дефекты основной упаковки. В связи с открывающейся возможностью широкого использования манганитов лантана начались интенсивные исследования в первую очередь их физических свойств (магнитных, транспортных) [3-7], однако их структура в целом не была изучена.

Целью данной работы является исследование структурных особенностей магнитов лантана $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Mn}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_3$, где $x=0.05; 0.1; 0.2$ методами мёссбауэровской спектроскопии и выявление возможного фазового расслоения в этих структурах.

ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1. Структурные особенности нелегированного манганита лантана.

Чтобы понять поведение легированных систем, необходимо, в первую очередь, тщательно разобраться в структурных особенностях базового нелегированного соединения LaMnO_{3+d} [8].

Структурный полиморфизм композиций на основе манганита лантана неоднократно обсуждался в литературе [9, 10]. Различные условия синтеза позволяют получить несколько структурных модификаций LaMnO_3 : ромбоэдрическую фазу пространственной группы $R\bar{3}c$, две орторомбические фазы (называемые $PnmaI$ и $PnmaII$) пространственной группы $Pnma$ и моноклинную фазу пространственной группы $P112_1/a$.

Особенностью структурных превращений в семействе оксидов (по сравнению с обычными металлическими системами) является совместное влияние температуры и регулируемого кислородного фактора на формирование конкретной модификации. Согласно одной из точек зрения [11, 12], существование избытка кислорода невозможно. Считается, что орторомбическая фаза $PnmaII$ имеет стандартный стехиометрический состав ABO_3 , а фазы $PnmaI$ и $R\bar{3}c$ имеют нестехиометрические составы: в положениях La и Mn присутствуют катионные вакансии (формулу следует записать в виде $\text{A}_{1-x}\text{B}_{1-x}\text{O}_3$). В этом случае при переходе от $PnmaI$ к $R\bar{3}c$ концентрация ионов коррелирует с общим числом катионных вакансий.

На рисунках 1 и 2 показаны решетки двух фаз: орторомбической и ромбоэдрической [10,8]. Выбор орторомбической ячейки, ее ориентация по отношению к кубической перовскитной структуре для обеих орторомбических фаз одинаков. Согласно численным значениям параметров решетки для обеих фаз, разница между ними только количественная.

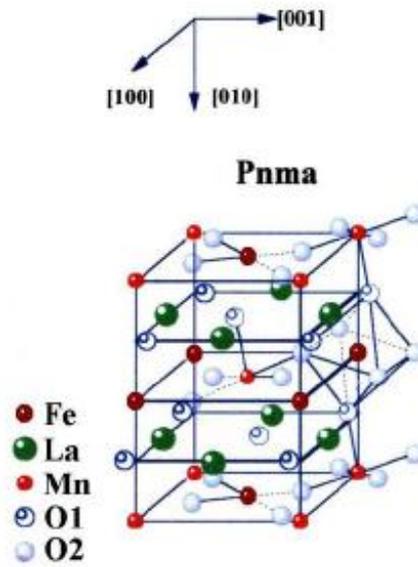


Рисунок 1 – Кристаллическая решетка орторомбической фазы.

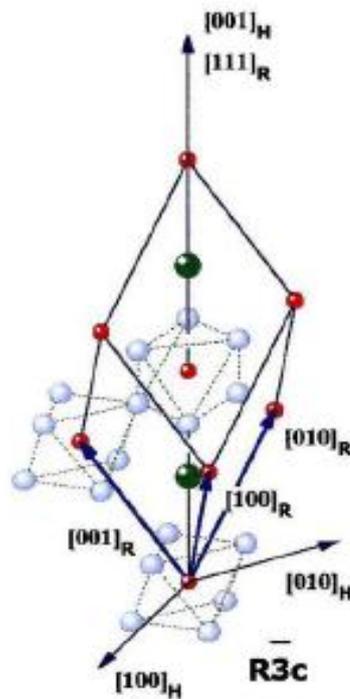


Рисунок 2 – Кристаллическая решетка ромбоэдрической фазы.

Существенным различием для фаз является то, что при понижении температуры фаза *PnmaI* переходит в ферромагнитное состояние, *PnmaII* - в антиферромагнитное. Возникновение магнитного упорядочения в ромбоэдрической фазе сопровождается существенным падением сопротивления в точке перехода. Для фаз *PnmaI* и *PnmaII* сохраняется диэлектрический характер проводимости при переходах в ферро- и антиферромагнитное состояние.

Переход части ионов Mn^{3+} в Mn^{4+} в фазах *PnmaI* и *R3c* при окислении сопровождается появлением фиксированной концентрации избытка кислорода, т.е. формула должна быть записана как ABO_{3+d} . [8]. В этом соображении ромбоэдрическая фаза, в которой количество ионов Mn^{4+} максимально, имеет максимальную концентрацию избытка кислорода.

В [8] методом рентгенодифракционного анализа и мёссбауэровской спектроскопии исследовано влияние условий различной термической обработки на фазовые переходы между структурными модификациями соединения $LaMnO_{3+d}$, допированными ^{57}Fe .

Измерения рентгеновской дифракции показали, что исходная орторомбическая фаза *PnmaI* соединения $LaMnO_{3+d}$, легированного ^{57}Fe , трансформируется в ромбоэдрическую модификацию *R3c* при отжиге на воздухе при $T = 650$ К, затем в орторомбическую фазу *PnmaII* при отжиге в вакууме при той же температуре. Следующий отжиг в воздухе определяет следующую последовательность преобразований: *PnmaII* - *PnmaI* - *R3c*. Это означает, что при изменении условий последовательного отжига в вакууме и на воздухе можно получить взаимные переходы указанных фаз в одном и том же образце. Рентгенограммы для разных фаз образца $LaMnO_{3+d}$, легированного ^{57}Fe , полученного после серии термообработок, показаны на рисунке 3. Полученные данные свидетельствуют о том, что фазовые переходы при различных термообработках являются обратимыми. Параметры решетки полученных фаз представлены в таблице 1.

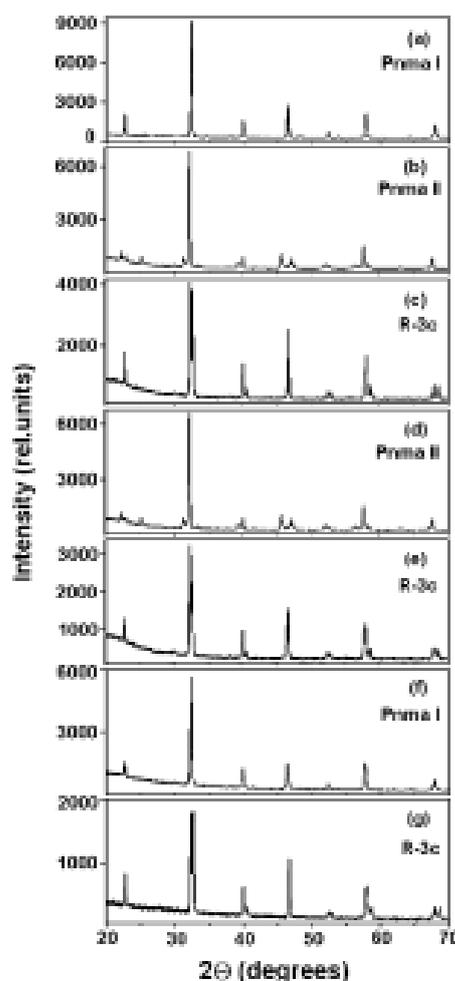


Рисунок 3 – Рентгенограммы различных фаз образца $\text{LaMnO}_{3+\delta}$.

Таблица 1 – Параметры решетки для различных фаз для $\text{LaMnO}_{3+\delta}$, допированного ^{57}Fe после отжига при 650 К.

Фаза	a, Å	b, Å	c, Å
<i>R3c</i>	5,523		13,326
<i>PnmaI</i>	5,533	7,778	5,498
<i>PnmaII</i>	5,709	7,714	5,531

Так же важную информацию о локальном изменении атомной среды в решетке можно получить с помощью мёссбауэровской спектроскопии. Однако эти исследования очень редки [13-15]. В рассматриваемом случае в основном отражаются особенности кислородной среды атомов Fe, замещающей Mn. Катионные вакансии (если они существуют), которые

более удалены от железа, чем ионы кислорода, должны ослаблять влияние на мёссбауэровские параметры. Характерные спектры, снятые при комнатной температуре для образца $\text{LaMnO}_{3+\delta}$, легированного ^{57}Fe (4%), после серии последовательных отжигов в вакууме и на воздухе, показаны на рисунке 4. На рисунке видно, что при разных условиях термообработки наблюдается обратимость структурных фазовых переходов. Значения параметров для разных фаз после ряда термических обработок в вакууме и на воздухе приведены в таблице 2. По значениям изомерных сдвигов ионы ^{57}Fe в разных фазах образца имеют трехвалентное состояние.

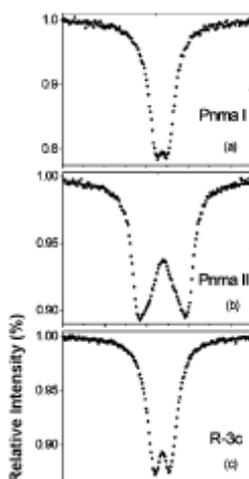


Рисунок 4 – Мёссбауэровские спектры различных фаз образца $\text{LaMnO}_{3+\delta}$, допированного ^{57}Fe после отжига при 650 К.

Таблица 2 – Мёссбауэровские параметры парциальных спектров, соответствующие различным фазам.

Фаза	Дублет 1		Дублет 2		Дублет 3	
	QS, мм/с	Is, мм/с	QS, мм/с	Is, мм/с	QS, мм/с	Is, мм/с
<i>R3c</i>	0,38	0,36				
<i>PnmaI</i>	0,29	0,38				
<i>PnmaII</i>	0,31	0,36	0,71	0,38	1,17	0,37

Предположим, что схема, представленная в литературе, согласно которой соотношение металл / кислород компенсируется за счет набора катионных вакансий, является реальной и соединение имеет стехиометрический состав. В этом случае формула $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ заменяется на

$\text{La}_{1-x}\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$. Согласно этому представлению определяющая активная роль принадлежит катионным вакансиям. Фактически, в этой схеме динамические и повторяемые процессы типа:

- (a) появления вакансий (катион переходит в междоузельное пространство);
- (b) удаление вакансий (катион диффундирует из стандартной позиции).

Если такая модель реализуется, ряд катионных вакансий будет отличаться в разных фазах. Максимальное число катионных вакансий будет присутствовать в ромбоэдрической фазе. Переход от одной фазы к другой определялся бы довольно активными процессами появления (удаления) катионных вакансий. Это означает, что металлические компоненты соединения, то есть довольно тяжелые элементы, будут иметь заметную диффузионную активность при относительно умеренных температурах отжига.

Таким образом, полученные экспериментальные результаты, касающиеся обратимости структурных фазовых переходов, поставили под сомнение функцию контроля катионных вакансий и выдвинули на первый план активную роль кислорода при таких переходах. Здесь необходимо рассмотреть две возможные версии.

(a) Соединение имеет формулу $\text{LaMnO}_{3+\delta}$. В этом случае стехиометрический состав соответствует ромбоэдрической фазе, а орторомбические фазы должны иметь дефицит кислорода.

(b) Соединение имеет формулу $\text{LaMnO}_{3-\delta}$, то есть структура может иметь избыток кислорода. В этом случае стехиометрический состав соответствует орторомбической фазе *PnmaII*, а ромбоэдрическая фаза должна иметь максимальное количество избытка кислорода.

Ромбоэдрическая фаза по сравнению с орторомбическими фазами имеет высокосимметричную оксидную модификацию. В этом случае величина квадрупольного расщепления мёссбауэровского спектра для

ромбоэдрической фазы должна быть значительно меньше, чем для орторомбической модификации *PnmaI*. Она соответствует варианту, когда избыток кислорода отсутствует (т.е. Ромбоэдрическая фаза имеет стехиометрический состав), а атом Mn (Fe) имеет симметричную кислородную среду.

Значение квадрупольного расщепления для ромбоэдрической фазы *R3c* значительно возрастает по сравнению с величиной для *PnmaI*. Полученный экспериментальный результат свидетельствует о том, что ромбоэдрическая фаза не характеризуется стехиометрическим составом. Избыток кислорода должен присутствовать в ромбоэдрической фазе *R3c*. Поскольку значение квадрупольного расщепления для ромбоэдрической фазы значительно возрастает по сравнению с величиной для орторомбической фазы *PnmaI*, можно предположить, что дополнительный кислород принадлежит ближайшей среде ионов Fe. Именно в этой конфигурации локальная симметрия катионной среды имеет значительные искажения, приводящие к увеличению величины квадрупольного расщепления.

Как известно, радиус ионов Mn^{4+} меньше, чем радиус ионов Mn^{3+} . В результате нарушается симметрия кислородной среды, и увеличивается значение квадрупольного расщепления, что наблюдается в мёссбауэровских спектрах.

В этом случае фаза *PnmaII* имеет стехиометрический состав, в котором присутствуют только ян-теллеровские ионы Mn^{3+} и имеет сильно искаженную структуру [6]. При переходе от *PnmaII* к *PnmaI* появление ионов Mn^{4+} приводит к уменьшению искажения структуры. Однако механизмы этих искажений решетки различны для разных фаз - искажение в *PnmaII* связано с ян-теллеровским эффектом, в то время как искажение кислородной среды катионов в *PnmaI* и *R3c* обусловлено наличием избыточного кислорода.

1.2. Фазовая обратимость в легированных манганитах лантана при изменении температуры.

Все манганиты лантана имеют как общие черты структурных превращений, так и различия между ними. Первый общий символ, принадлежащий всем манганитам лантана, представляет собой смешанную валентность Mn: Mn^{3+} и Mn^{4+} . Ионы Mn^{3+} являются ян-теллеровскими ионами с вырожденными орбитальными состояниями электронов [15]. В соединениях с ян-теллеровскими ионами существует орбитальное упорядочение. Это приводит к сильным искажениям решетки и уменьшению симметрии кристалла. Каждая фаза имеет определенный диапазон концентраций ионов Mn^{4+} [16]. Появление ионов Mn^{4+} (не ян-теллеровских ионов) приводит к нарушению орбитального упорядочения и, как следствие, к уменьшению искажений решетки и усилению симметрии кристалла [17-19].

В этом случае структура с уменьшенной симметрией кристалла (фаза $PnmaII$, ионы Mn^{4+} отсутствуют) переходит в структуру с более высокой симметрией кристалла (фаза $PnmaI$, присутствуют ионы Mn^{4+}). Главная особенность манганитов лантана с ян-теллеровскими ионами связана с сильной корреляцией между решетчатой и электронной подсистемами, поэтому изменения в структуре приводят к значительным изменениям физических свойств (транспортных и магнитных) [20].

Искажения, связанные с межузельным кислородом, отчетливо обнаруживаются в фазе $R3c$ в исходных соединениях [16]. В этой фазе Mn имеет симметричную кислородную среду и, следовательно, в мёссбауэровском спектре показана одна линия или, по крайней мере, дублет с очень малым значением изомерного сдвига. Это справедливо для модельной структуры без какого-либо промежуточного кислорода. В реальном случае значение изомерный сдвиг достаточно велик, так как эта фаза имеет максимальное количество ионов Mn^{4+} и, следовательно, межузельный кислород, который искажает решетку.

Причины искажения решетки различны для разных фаз. Решеточные искажения связаны с междоузельным кислородом в ромбоэдрической и орторомбической фазе *PnmaI* и эффектом Яна-Теллера в фазе *PnmaII*, так как в этой фазе отсутствует междоузельный кислород и ионы Mn^{3+} .

Многочисленные экспериментальные исследования по легированным манганитам лантана показали очень сложную, а иногда и противоречивую картину взаимодействия заряда, орбитального и спинового упорядочения в них. При легировании двухвалентный элемент замещает трехвалентный ион La и, как следствие, в решетке появляются свободные кислородные центры.

Из [21], что часть ионов Mn^{3+} в допированных манганитах лантана переходит в Mn^{4+} в процессе синтеза на воздухе, а атомы кислорода, идущие с Mn^{4+} , сначала занимают эти свободные кислородные центры в решетке, а затем в промежуточных положениях. Количество междоузельного кислорода связано с количеством ионов Mn^{4+} . Количество ионов Mn^{4+} должно увеличиваться при увеличении количества легирующего двухвалентного элемента, а количество междоузельного кислорода должно уменьшаться, так как часть ионов кислорода, поступающих с Mn^{4+} , занимает свободные положения в решетке. В этом случае искажения решетки, связанные с внутритканевым кислородом, уменьшаются.

В легированных манганитах лантана стехиометрического состава, когда отсутствует междоузельный кислород, количество ионов Mn^{4+} равно количеству легирующего элемента. Это означает, что нельзя формировать отдельную фазу *PnmaII* в легированных манганитах лантана, так как эта фаза должна иметь только ионы Mn^{3+} .

Таким образом, легирование позволяет варьировать отношение Mn^{3+} / Mn^{4+} и изменять структурные модификации. При легировании появляется еще один важный фактор - ионный радиус легирующего элемента, который может влиять на структурные превращения (ионный радиус La (1.15 Å), ионный радиус Ca (0.99 Å)).

Параметры решетки для всех фаз легированных манганитов лантана приведены в таблице. 3. Типичные рентгенограммы фаз *PnmaI*, *PnmaII* и *R3c* показаны на рисунке 4. Приведенная симметрия кристалла приводит к расщеплению некоторых отражений в рентгенограмме (*PnmaII* по сравнению с *PnmaI*). В процессе вакуумного отжига, когда междуузельный кислород покидает решетку и Mn^{4+} переносится в Mn^{3+} , синтезированная фаза переходит в *PnmaI*, а затем в смесь двух орторомбических фаз *PnmaII* * и *PnmaI*.

Таблица 3– Параметры фаз решетки легированных манганитов лантана.

Содержание Ca, %	R3c		
	a, Å	b, Å	c, Å
5	5,519		13,322
10	5,519		13,33
	PnmaI		
5	5,489	7,783	5,515
10	5,492	7,78	5,523
20	5,479	7,753	5,516
30	5,449	7,751	5,482
50	5,425	7,657	5,433
	PnmaII, Pnma II*		
5	5,681	7,718	5,534
10	5,654	7,721	5,53
20	5,543	7,783	5,53
30	5,638	7,669	5,484
50	5,521	7,721	5,51

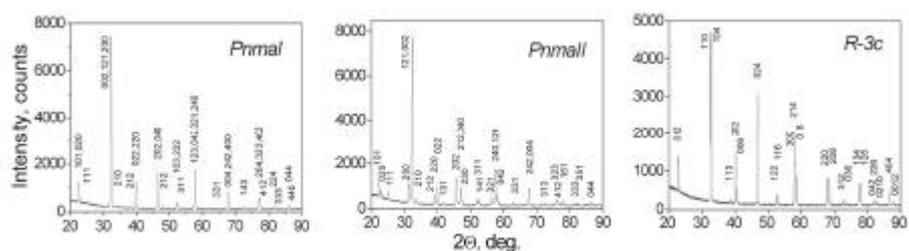


Рисунок 4 – Типичные рентгенограммы фаз легированных манганитов лантана.

Параметры решетки и объем элементарной ячейки значительно уменьшаются в соединениях, легированных Са. Фазы последовательно подавляются при увеличении концентрации легирующего элемента; Наконец, определенная отдельная фаза формируется для определенной концентрации легирующего элемента.

Поскольку параметры решетки орторомбических фаз очень близки друг к другу, довольно сложно отделить одну фазу от другой с помощью рентгеновских исследований. Эта проблема может быть решена с помощью мёссбауэровской спектроскопии.

Измерения мёссбауэровских спектров проводились при комнатной температуре. В таблице 5 приведены сверхтонкие параметры, полученные из мёссбауэровских спектров для фаз *PnmaI* и *R3c*.

Таблица 5. Мёссбауэровские параметры парциальных спектров различных фаз.

Содержание Са, %	R3c	
	QS, мм/с	Is, мм/с
5	0,31	0,37
10	0,28	0,37
	PnmaI	
5	0,2	0,37
10	0,23	0,37
20	0,21	0,37
30	0,18	0,36
50	0,14	0,36

Из изомерных сдвигов следует, что железо имеет трехвалентное состояние во всех фазах исследуемых соединений. Fe^{3+} замещает Mn^{3+} . Поскольку ионные радиусы Mn^{3+} (0.62\AA) и Fe^{3+} (0.62\AA) очень близки друг к другу, такая замена не вносит никаких структурных искажений [22]. Мёссбауэровские спектры для фаз $R3c$ (a) и $PnmaI$ (b) схожи для всех изученных соединений и показаны на рисунке 5.

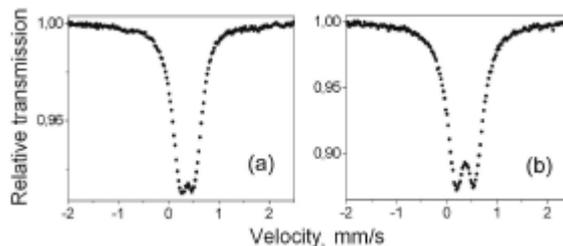


Рисунок 5 – Типичные мёссбауэровские спектры фаз $PnmaI$ и $R3c$.

Ширина линии спектров для этих фаз достаточно узкая (таблица 5), и спектры были обработаны одним дублетом.

Как упоминалось выше, количество ионов Mn^{4+} увеличивается, а количество междузельного кислорода уменьшается при увеличении концентрации легирующего элемента. Поэтому искажения решетки уменьшаются, что приводит к уменьшению значения квадрупольного расщепления.

Для исходного соединения увеличение концентрации ионов Mn^{4+} приводит к увеличению количества междузельного кислорода и увеличению связанных с ним искажений решетки. В отличие от исходного соединения, увеличение концентрации ионов Mn^{4+} в допированных манганитах лантана (связанное с увеличением концентрации легирующего элемента) приводит к уменьшению количества междузельного кислорода и, следовательно, к уменьшению связанных с решеткой искажений к нему. В отличие от фаз $PnmaI$ и $R3c$, мёссбауэровские спектры для всех соединений со стехиометрическим составом (междузельный кислород отсутствует), показанный рентгенографическими данными как $PnmaII$ *, или смесь двух

орторомбических фаз имеют сильно уширенные дублеты. Уширение линий спектра означает, что спектр состоит из нескольких подспектров.

ГЛАВА 2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

2.1 Синтез образцов легированного манганита лантана.

Образцы были получены в ИФТТ РАН в лаборатории доктора физико-математических наук Седых Веры Дмитриевны.

Поликристаллические образцы получены золь-гель методом из нитратов лантана и кальция, водного раствора нитрата мёссбауэровского изотопа ^{57}Fe и ацетата марганца. 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 150-180 К до разложения органических компонентов смеси. Предварительный отжиг проводился при температуре 800 К. Основной синтез происходил на воздухе при 1100 К в течение 10-20ч.

Поскольку в соединении возможны обратимые фазовые переходы, для получения стехиометрических модификаций $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Mn}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_3$ образцы отжигались при $T=650$ К в вакууме или на воздухе в зависимости от экспериментальной задачи.

После проведенного синтеза для каждого из образцов были проведены рентгеновские исследования, результаты которых представлены на рисунке 6 и рисунке 7.

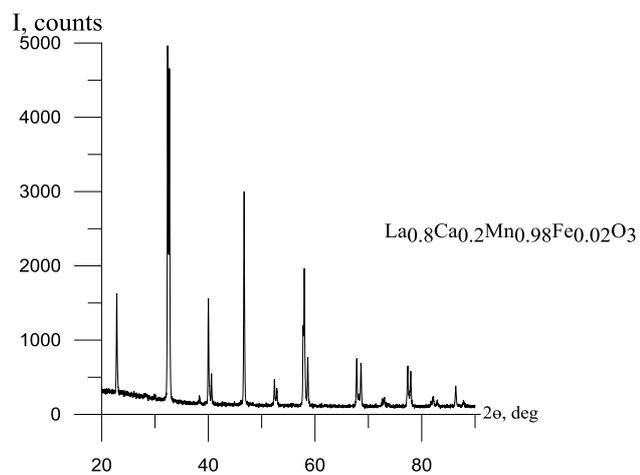
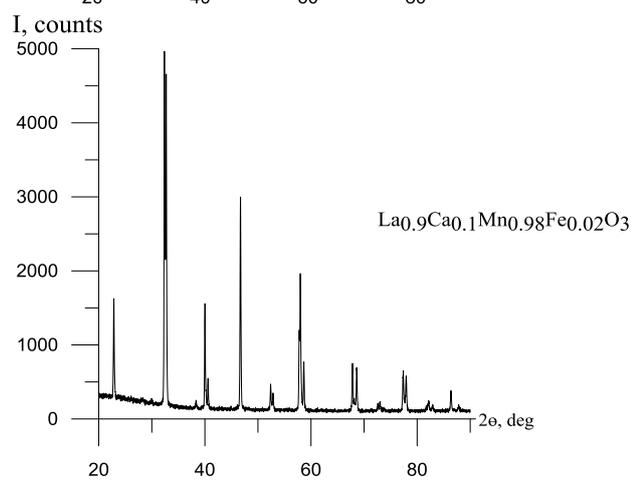
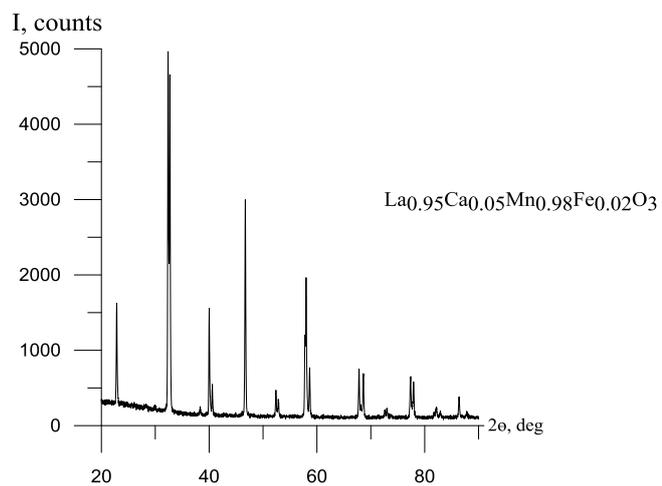


Рисунок 6– Рентгенограмма неотожженных образцов $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Mn}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_3$.

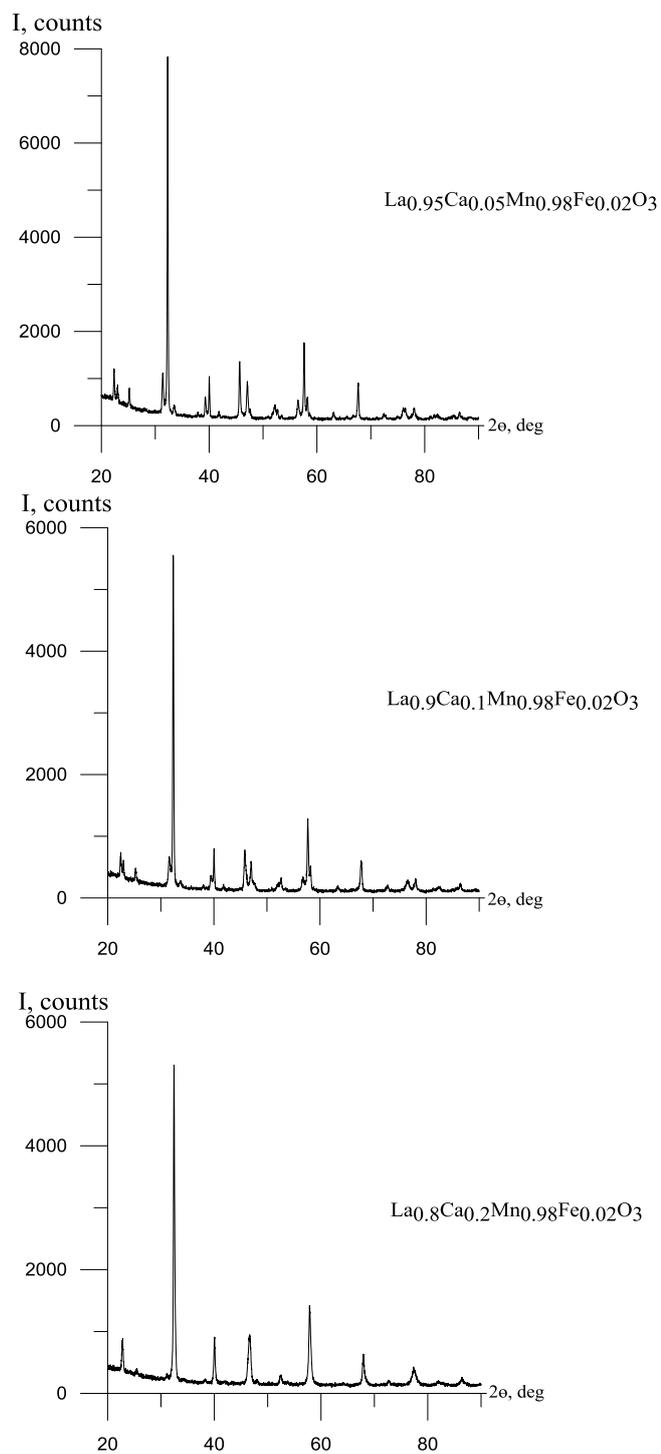


Рисунок 7 – Рентгенограмма отожженных образцов $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Mn}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_3$.

Результаты рентгенофазового анализа приведены в таблице 6.

Таблица 6 – Результаты рентгенофазового анализа.

Образец		Фаза
$\text{La}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{Mn}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_3$	неотожженный	<i>R3c</i>
$\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Mn}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_3$	неотожженный	<i>R3c</i>

$\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Mn}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_3$	неотожженный	<i>PnmaI</i>
$\text{La}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{Mn}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_3$	отожженный	<i>PnmaI, PnmaII*, PnmaII</i>
$\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Mn}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_3$	отожженный	<i>PnmaI, PnmaII*, PnmaII</i>
$\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Mn}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_3$	отожженный	<i>PnmaI, PnmaII*, PnmaII</i>

2.2. Мёссбауэровские исследования.

2.2.1. Сущность эффекта Мёссбауэра.

Со времени открытия эффекта Мёссбауэра прошло более 50 лет, однако методы мёссбауэровской спектроскопии продолжают развиваться и широко используются в различных науках. Практически сразу после открытия эффекта стало ясно, что мёссбауэровская спектроскопия является мощным ядерным методом исследования вещества в конденсированном состоянии.

Мёссбауэровская спектроскопия обладает рекордной относительной разрешающей способностью по энергии (до 10^{-22} !). Благодаря ей впервые удалось измерить гравитационное красное смещение частоты γ – кванта в земных условиях [23, 24].

В основе методических возможностей мёссбауэровской спектроскопии лежит впервые появившаяся возможность наблюдать сверхтонкую структуру γ -линий, вызванную взаимодействием ядра с внеядерным электрическим и магнитным полями. Мёссбауэровское ядро является зондом, находящимся в твердом теле, с помощью которого можно изучать динамические свойства, структурное, валентное и зарядовое состояния мёссбауэровского атома, а также фазовый состав, особенности атомной, кристаллической, магнитной и электронной структур исследуемого вещества.

Несмотря на то, что в настоящее время известно более 110 мёссбауэровских переходов для более, чем 99 изотопов 45 элементов, в качестве мёссбауэровского зонда при исследовании веществ используются не так много изотопов. Наиболее удобные и наиболее часто и эффективно используемые два изотопа – ^{57}Fe и ^{119}Sn .

Сущность эффекта Мёссбауэра заключается в том, что явление резонансного испускания или поглощения γ -квантов ядрами в твердом теле

без потери энергии на отдачу наблюдается только при отсутствии отдачи атома-источника и атома-поглотителя при соответственно испускании и поглощении γ -кванта. Если происходит отдача атома-источника, не вся энергия ядерного перехода передается γ -кванту.

Аналогично, при поглощении часть энергии γ -кванта расходуется на отдачу ядра-поглотителя. Из-за этого происходит сдвиг линий спектра испускания и поглощения относительно друг друга, и резонансное поглощение не наблюдается (рисунок 8) [25]. E_R – энергия отдачи свободного атома при испускании и поглощении. Она равна $E_R = \frac{E^2}{2mc^2}$ и в несколько раз больше ширины линии γ -излучения. Она не зависит от начальной скорости ядра. Для ядер с относительно большим временем жизни τ в возбуждённом состоянии естественная ширина линии Γ , определяется соотношением $\Gamma = \frac{h\tau}{2\pi}$ и имеет порядок величины 10^{-9} эВ.

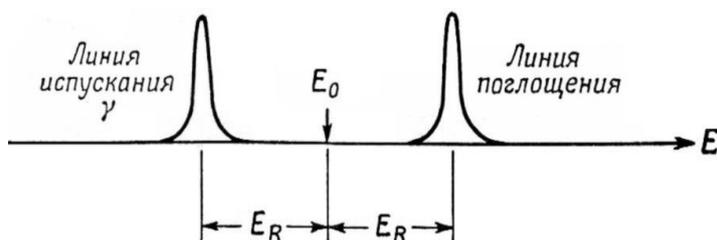


Рисунок 8 – Резонансное поглощение невозможно, если потеря энергии на отдачу ядра превосходит ширину линии.

2.2.2. Мёссбауэровский спектрометр.

На рисунке 9 представлена функциональная схема мёссбауэровского спектрометра в наиболее часто используемой геометрии – геометрии пропускания (поглощения, рассеяния) [26].

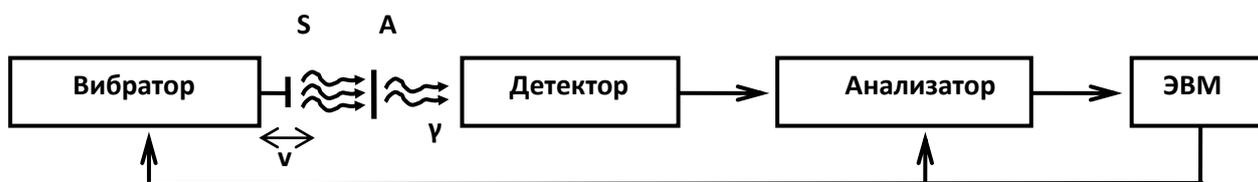


Рисунок 9– Принципиальная схема спектрометра.

Здесь S – источник γ -квантов мёссбауэровского перехода (мёссбауэровский источник), A – поглотитель (в геометрии рассеяния – рассеиватель), как правило исследуемый образец. Исследуемый образец, содержащий материнские ядра, может выступать в качестве источника. В этом случае поглотитель – эталонный образец.

Составные части мёссбауэровского спектрометра и их функции:

- вибратор – обеспечение заданной формы временной зависимости доплеровской скорости движения источника относительно поглотителя (обратная связь с ЭВМ);

- детектор – детектирование актов резонансного поглощения (рассеяния, испускания) γ -квантов или испускания электронов конверсии (вторичных рентгеновских квантов) и формирование электрических импульсов;

- анализатор – дискриминация, сортировка и накопление электрических импульсов;

- ЭВМ – сбор информации и управление электронными блоками мёссбауэровского спектрометра.

Наиболее часто используемая форма движения – треугольная.

Мёссбауэровский спектр – зависимость интенсивности счета импульсов (числа электрических импульсов N_i , сформированных в течение строго заданного интервала времени) от доплеровской скорости v_i (i – номер канала) движения источника относительно поглотителя – N_i .

2.2.3. Азотный криостат.

Малогобаритный криогенный комплекс, предназначенный для проведения гамма-резонансных (мёссбауэровских) измерений в диапазоне

температур 53 360 К, точность стабилизации температуры меньше $\pm 0,1$ К. Температуры в диапазоне 78 293 К достигаются с помощью термокюча, в диапазоне 53 78 К – откачкой азота. Конструкция криостата позволяет предельно упростить процедуру смены образцов. Установка термокюча производится без развакуумирования и разборки криостата. В отличие от проточных, криостат не требует внешних коммуникаций, хотя, при желании, может эксплуатироваться в проточном режиме. Конструкция криостата минимизирует вибрации от кипения хладагентов.

2.2.4. Гелиевый криостат.

Криостат замкнутого цикла (ЗЦ) фирмы Janis серии SHI обеспечивает удобное охлаждение образца до температуры ниже 4 К и может быть использован для выполнения экспериментов в области оптики и электрики при температуре от 3,5 до 300 К. Системы ЗЦ не требуют никакого жидкого гелия или жидкого азота как источника охлаждения. Вместо этого давление замкнутой системы газообразного гелия уменьшается и увеличивается, на основании термодинамического цикла Гиффорда-МакМахона. Во время фазы расширения каждого цикла температура охлаждающего пальца, на котором установлен образец, понижается. Нагреватель и термометр установлены на охлаждающем пальце для точного управления температурой на образце.

2.2.5. Основные параметры мёссбауэровского спектра.

Основными параметрами мёссбауэровского спектра являются сдвиг мёссбауэровской линии δ ; квадрупольное смещение компонент сверхтонкой структуры спектра ε ; сверхтонкое магнитное поле в области расположения ядра H_n [22].

Сдвиг мёссбауэровской линии δ представляет собой сумму изомерного (химического) δ_I и температурного δ_T сдвигов:

$$\delta = \delta_I + \delta_T \quad (1)$$

Так как ядра вместе с их атомами участвуют в тепловом движении, то из-за эффекта Доплера второго порядка наблюдается смещение

мёсбауэровской линии, называемое температурным сдвигом δ_T , который определяется колебательным спектром ядер. Изомерный сдвиг δ_I линейно связан с зарядовой плотностью в области расположения ядра $eI\psi(0)I^2$:

$$\delta_I = \alpha_0 + \alpha I\psi(0)I^2 \quad (2)$$

При этом электронная плотность на ядре непосредственно связана с электронной конфигурацией атома и электронной структурой системы, в том числе с характером химической связи атомов. Сдвиг линии δ определяется в основном ближайшим атомным окружением.

Квадрупольное смещение компонент сверхтонкой структуры спектра ε возникает при нахождении ядра в неоднородном электрическом поле, которое частично снимает вырождение ядерного уровня по магнитному квантовому числу m_j . В случае ядер со спинами $1/2$ для основного и $3/2$ для возбужденного состояний (случай интересующих нас ядер ^{57}Fe и ^{119}Sn) в отсутствие магнитного сверхтонкого взаимодействия квадратное смещение ε равно:

$$\varepsilon = \frac{e^2 q Q \sqrt{1 + \frac{\eta^2}{3}}}{4} \quad (3)$$

где eQ - квадратное ядерное дипольное взаимодействие, характеризующий пространственное распределение заряда в ядре; eq - главная компонента тензора градиента электрического поля (ГЭП), η - параметр асимметрии тензора ГЭП. При наличии комбинированного сверхтонкого взаимодействия - электрического и магнитного - если энергия сверхтонкого магнитного взаимодействия заметно меньше энергии электрического квадратного взаимодействия, то в случае аксиально симметричного электрического поля ($\eta = 0$) квадратное смещение ε равно:

$$\varepsilon = \frac{qQe^2}{4} \frac{3\cos^2\theta - 1}{2} \quad (4)$$

где θ - угол между направлением сверхтонкого магнитного поля H_n и главной осью тензора ГЭП,

Квадрупольное смещение компонент сверхтонкой структуры может дать полезную информацию как о симметрии ближайшего окружения мёссбауэровских ядер (атомов), так и об электронной конфигурации и валентности атомов. Таким образом, квадрупольное смещение отражает особенности как электронной, так и кристаллической структуры вещества.

При исследовании магнитоупорядоченных систем среди параметров мёссбауэровского спектра наиболее чувствительным к локальной неоднородности является сверхтонкое (эффективное) магнитное поле H_n . Его возникновение определяется как самим атомом, так и его окружением. Поле H_n можно представить в виде суперпозиции следующих вкладов:

$$H_n = H_{\text{Fermi}} + H_L + H_S + H_{\text{dip}} + H_c + H_{\text{Lor}} + H_{\text{dem}} \quad (5)$$

Здесь H_{Fermi} - поле, обусловленное контактным взаимодействием Ферми локализованных на атоме s-электронов с ядром; H_L , H_S - поля, создаваемые орбитальным моментом L и спином S электронной оболочки данного атома, H_{dip} - вклад от диполь-дипольного взаимодействия ядра с окружающими атомами, H_c - вклад от контактного взаимодействия электронов проводимости с ядром; H_{Lor} , H_{dem} - макроскопические лоренцевское и размагничивающие поля, соответственно.

Данные о сверхтонком магнитном поле H_n в магнитоупорядоченных системах могут дать информацию о локальных особенностях атомной, магнитной и электрической структурах исследуемого вещества.

2.2.6. Модельная расшифровка спектров.

Задача модельной расшифровки экспериментального спектра связана с поиском оптимальных значений физических параметров $\{a_i\}$, которые однозначно определяют огибающую спектра. Если эксперимент по эффекту Мёссбауэра проводится в геометрии поглощения и образец достаточно «тонкий», то огибающая спектра может быть представлена в виде суперпозиции отдельных компонент [20]:

$$N(\nu) = N_{\infty}(\nu) - \sum_{k=1}^p W(\nu; I_k, \nu_k, \Gamma_k)$$

Здесь $N(\nu)$ – интенсивность счета γ -квантов при доплеровской скорости ν движения источника относительно образца; $N_{\infty}(\nu)$ – интенсивность счета γ -квантов в отсутствие резонанса (базовая линия); p – число резонансных линий в спектре; $W(\nu; I_k, \nu_k, \Gamma_k)$ – линия резонансного поглощения; I_k, ν_k, Γ_k – интенсивность (площадь), положение и ширина k -ой линии в спектре.

Существует ряд факторов, которые могут привести к изменению формы резонансной линии. При обработке и анализе мёссбауэровских спектров могут быть использованы следующие формы резонансной линии:

- функция Лоренца –

$$W_L(\nu) \sim \frac{1}{1+x^2};$$

- функция Гаусса –

$$W_G(\nu) \sim \exp(-x^2 \cdot \ln 2),$$

$$\text{где } x = \frac{\nu - \nu_k}{\Gamma_k/2};$$

- функция псевдо-Фойгта –

$$W_{PV}(\nu) = (1-\alpha)W_L(\nu) + \alpha W_G(\nu),$$

где α – коэффициент смешения ($0 \leq \alpha \leq 1$).

В общем случае базовая линия не является постоянной, а зависит от доплеровской скорости ν . При близком расположении источника и поглотителя возникает «геометрический» эффект, при котором форма базовой линии $N_{\infty}(\nu)$ в первом приближении может быть описана параболой:

$$N_{\infty}(\nu) = N_0 + c(\nu - \nu_0)^2.$$

Здесь N_0 – интенсивность счета γ -квантов в отсутствие резонанса при нулевой скорости ν_0 движения источника относительно поглотителя; c – степень кривизны параболы, определяемая геометрией проводимого эксперимента.

Обработка спектров проводилась с помощью модельной расшифровки парциальных спектров в программе SpectrRelax [25].

В данной работе использовалась модель Гамильтона, в которой предполагается комбинированное дипольное и электрическое квадрупольное взаимодействие. В этом случае полный гамильтониан взаимодействия представляется в виде:

$$\hat{H} = \hat{H}_Q + \hat{H}_M,$$

где

$$\hat{H}_Q = \frac{eQV_{zz}}{4I(2I-1)} [3\hat{I}_z^2 - I(I+2) + \frac{\eta}{2}(\hat{I}_+^2 - \hat{I}_-^2)],$$

$$\hat{H}_M = -g\mu_N H_n [\hat{I}_z \cos\theta + \frac{1}{2}(\hat{I}_+ e^{-i\varphi} - \hat{I}_- e^{i\varphi}) \sin\theta],$$

g – гиромагнитное отношение, \hat{I} – оператор полного спина, μ_N – ядерный магнетон, H_n – напряженность сверхтонкого магнитного поля, I – спин, \hat{I}_+ и \hat{I}_- – лестничные операторы спина, Q – электрический квадрупольный момент ядра, e – заряд протона, V_{zz} – наибольшая из компонент градиента электрического поля, η – параметр асимметрии, θ и φ – полярный и азимутальный углы, задающие направление сверхтонкого магнитного поля в главных осях тензора градиента электрического поля.

3.1. Методика магнитных измерений.

Исследования намагниченности проводились на физическом факультете МГУ им. М.В.Ломоносова в лаборатории доктора физико-математических наук профессора Перова Николая Сергеевича. Измерения проводились на вибрационном магнитометре фирмы «Lake Shore». Используемая промышленная установка обеспечивает высокую степень стабилизации температуры и магнитного поля и позволяет проводить измерения в широком интервале температур и магнитных полей.

Вибрационный магнитометр состоит из четырёх основных блоков (рисунок 10): электромагнит, который питается постоянным током от блока

питания; блок вибратора; блок регулировок и измерения сигналов (электроники).



Рисунок 10– Общий вид вибрационного магнитометра Lake Share.

Установка является полностью автоматизированной. В зависимости от типа образца могут использоваться различные способы крепления его к держателю. В случае калибровочного образца или различных типов порошковых образцов используется специальная капсула с резьбой, которая навинчивается на шток, выполненный из фибергласса. При исследованиях различных объёмных образцов (в том числе неправильной формы) тонких пленок и т.д. следует использовать кварцевый шток с плоской площадкой для крепления образца. Фиксация образца при этом производится с помощью специального неферромагнитного клея или ленты, которые позволяют работать в широком диапазоне температур. Для получения достоверных результатов необходимо провести тщательное позиционирование образца по отношению к детектирующим катушкам, которые расположены на полюсах электромагнита. Шток с образцом приводится в движение под действием

генератора механических колебаний с частотой 80 Гц. Индуцируемый в четырёх приемных катушках магнитный поток от образца приводит к возникновению ЭДС индукции. Четыре катушки соединены последовательно и включены встречно- попарно друг другу. Сигнал ЭДС усиливается в селективном усилителе сигнала, затем с помощью АЦП (аналогово-цифровой преобразователь), преобразовывается в цифровой сигнал и может быть записан в память ЭВМ. Этот сигнал пропорционален величине магнитного момента исследуемого образца.

Магнитное поле, создаваемое электромагнитом, измеряется при помощи датчика Холла, расположенного в непосредственной близости от образца между полюсами электромагнита. Напряжение на датчике считывается с помощью АЦП (аналого-цифровой преобразователь) и также передается в ЭВМ.

Приемные катушки, датчик Холла, электрическая цепь генератора механических колебаний, источник питания электромагнита, электрические коммуникации температурных вставок соединены со специальным прибором — VSM controller, который в свою очередь соединен с ЭВМ посредством GPIB интерфейса. В итоге для измерения или считывания каких-либо параметров эксперимента достаточно обратиться только к программе управления, установленной на компьютере.

Блок питания электромагнита может вырабатывать постоянный электрический ток до 100А. Управление блоком питания электромагнита осуществляется с помощью ЦАП- (цифро-аналоговый преобразователь), подключенного к компьютеру.

Для проведения низкотемпературных измерений установка имеет специальную низкотемпературную приставку (продувной криостат). Принцип действия приставки основан на продуве хладагента (паров жидкого гелия или азота) через объём, в котором находится исследуемый образец. Шахта, в которой расположен образец, изолирована от окружающей среды вакуумной рубашкой. Для повышения температуры в шахте предусмотрен

нагревательный элемент, мощность которого регулируется для получения необходимой температуры, что позволяет изменять температуру измерений от температуры паров газа (гелий или азот) до 400 К [27].

ГЛАВА 3. ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Мёссбауэровские исследования легированных манганитов лантана $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Mn}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_{3+\delta}$ нестехиометрического состава.

В данной работе методами мёссбауэровской спектроскопии были исследованы легированные манганиты лантана $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Mn}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_{3+\delta}$ нестехиометрического состава.

Для предварительного анализа были измерены спектры образцов с $x = 0.05, 0.1$ при комнатной температуре в широком диапазоне скоростей ($v = 32\text{mm/s}$) (рисунок 11, рисунок 12).

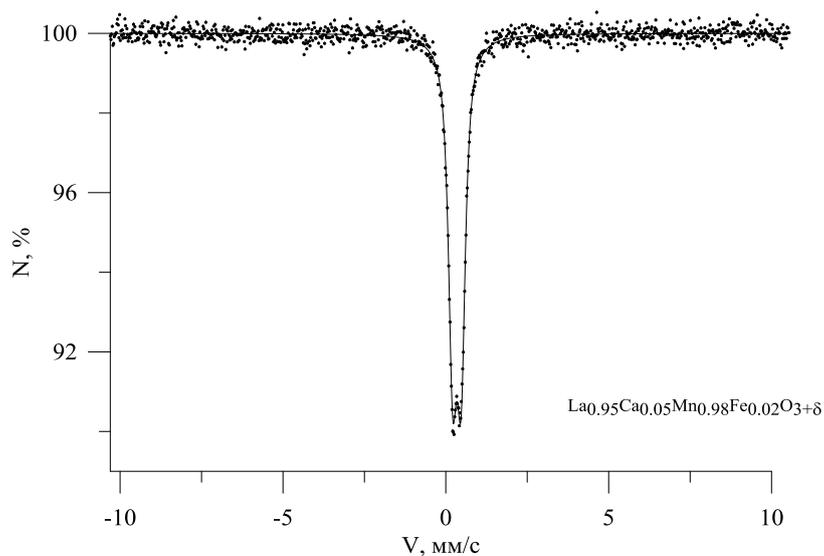


Рисунок 11 – Мёссбауэровский спектр $\text{La}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{Mn}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_{3+\delta}$.

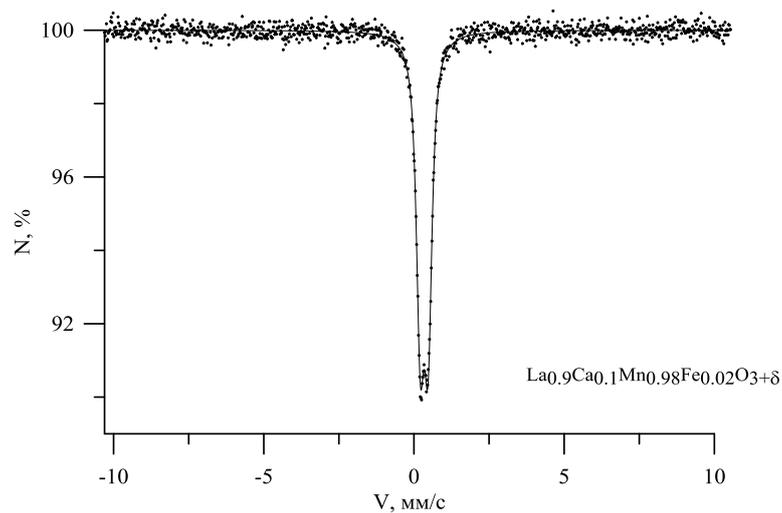


Рисунок 12 – Мессбауэровский спектр $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Mn}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_{3+\delta}$.

Спектры образцов представляют собой уширенные квадрупольные дублеты, секстеты в спектрах отсутствуют. Поэтому для дальнейшего более детального анализа легированных манганитов лантана $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Mn}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_{3+\delta}$ были получены спектры для $x=0.05, 0.1, 0.2$ в более узком диапазоне скоростей (рисунок 13).

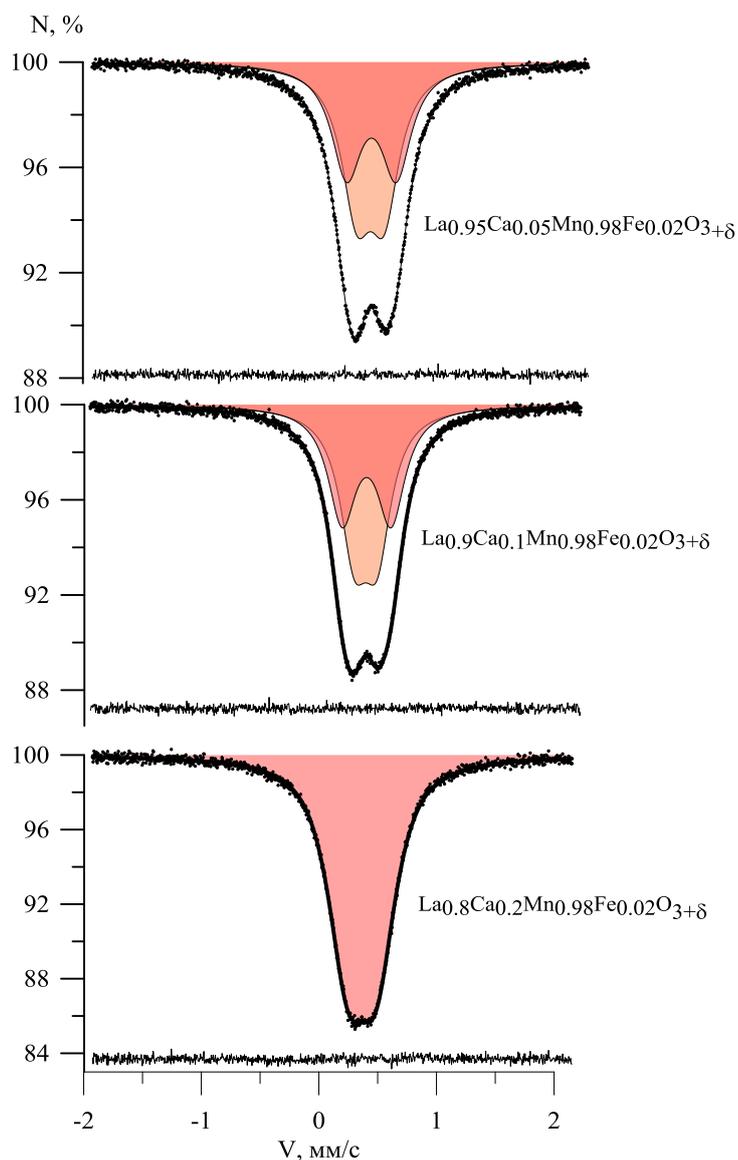


Рисунок 13 – Мёссбауэровские спектры манганитов лантана, снятые при комнатной температуре.

Для обработки спектров образцов, содержащих 5% и 10% Ca, была использована модель, состоящая из двух квадрупольных дублетов, параметры которых представлены в таблице 6.

Таблица 6 – Параметры парциальных спектров ядер ^{57}Fe в $\text{La}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{Mn}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_{3+\delta}$ и $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Mn}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_{3+\delta}$, измеренных при комнатной температуре.

	Дублет №1			Дублет №2		
	$\delta 1$, мм/с	$\epsilon 1$, мм/с	I, %	$\delta 2$, мм/с	$\epsilon 2$, мм/с	I, %
5% Ca	0.361 ± 0.001	0.113 ± 0.003	55.2 ± 2.3	0.370 ± 0.001	0.204 ± 0.040	44.8 ± 2.3
10% Ca	0.365 ± 0.001	0.095 ± 0.002	53.7 ± 1.3	0.373 ± 0.001	0.203 ± 0.002	46.3 ± 1.3

В мёссбауэровских спектрах наблюдаются два квадрупольных дублета, которые можно было бы связать с наличием в образцах двух различных фаз. Однако по данным рентгенофазового анализа (рисунок 6) все исследуемые образцы являются однофазными (ромбоэдрическая фаза пространственной группы $R3c$). Наличие двух парциальных спектров, по-видимому, связано с присутствием двух неэквивалентных позиций атомов железа в структуре манганитов лантана, обусловленных различным ближайшим катионным окружением, а также с присутствием межузельного кислорода в структуре, распределенного по решетке. В $\text{La}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{Mn}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_{3+\delta}$ и $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Mn}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_{3+\delta}$ межузельный кислород сильно искажает решетку.

По данным рентгенофазового анализа образец, содержащий 20% кальция, имеет орторомбическую структуру $PnmaI$. Мёссбауэровский спектр этого соединения (рисунок 13) может быть описан одним квадрупольным дублетом с параметрами $\delta=0.366\pm 0.001$ мм/с, $\epsilon=0.126\pm 0.001$ мм/с, который, по-видимому, соответствует фазе $PnmaI$.

Для более детального исследования были произведены исследования данных образцов при температуре 80 К. Спектр ядер ^{57}Fe в структуре $\text{La}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{Mn}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_3$ представлен на рисунке 14. Мёссбауэровский спектр имеет релаксационный характер.

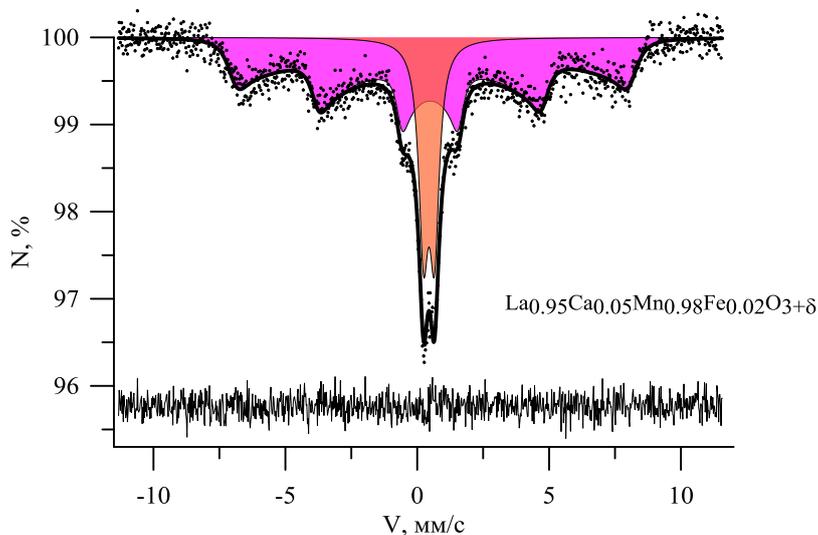


Рисунок 14 – Мёссбауэровский спектр $\text{La}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{Mn}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_{3+\delta}$, снятый при температуре 80 К.

Для обработки спектра была использована модель, содержащая секстет в модели многоуровневой суперпарамагнитной релаксации с параметрами $\delta = 0.534 \pm 0.012$ мм/с, $\varepsilon = 0.048 \pm 0.012$ мм/с, $H_n = 485 \pm 3$ кЭ и квадрупольный дублет с параметрами $\delta = 0.446 \pm 0.003$ мм/с, $\varepsilon = 0.206 \pm 0.003$ мм/с. Наличие дублета может быть обусловлено присутствием в образце мелких суперпарамагнитных частиц, для которых температура перехода из суперпарамагнитного состояния в ферромагнитное (температура блокировки) лежит ниже 80 К. Однако спектральные линии в рентгенограмме достаточно узкие, что не подтверждает версию о наличие малых частиц в образце. Возможно, в данном образце существуют небольшие области намагничивания (домены) разных размеров с разным упорядочением магнитных моментов, которые ведут себя подобно суперпарамагнитным частицам.

Для дальнейшего анализа нами были произведены мессбауэровские исследования данного образца при температуре 5,5 К. Полученный спектр представлен на рисунке 15.

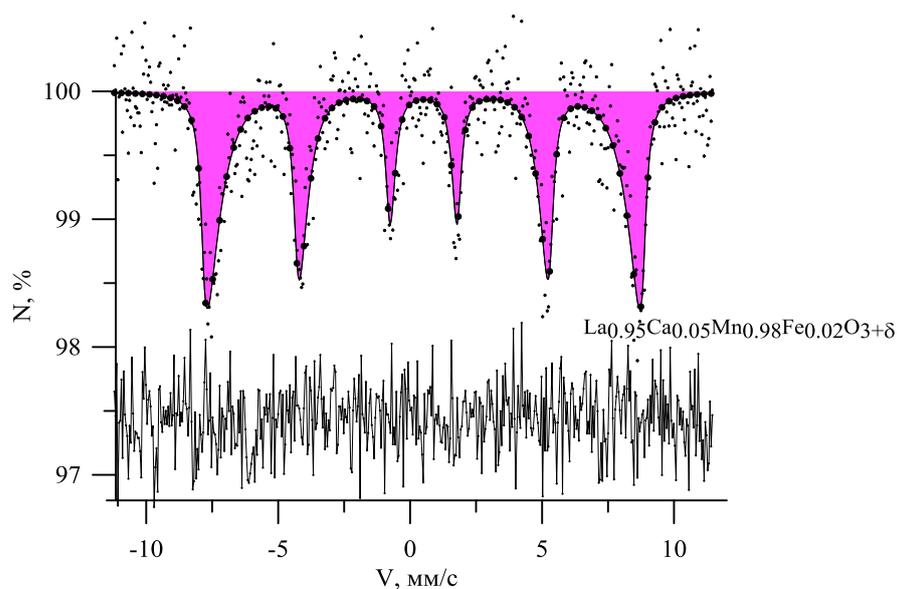


Рисунок 15 – Мёссбауэровский спектр $\text{La}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{Mn}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_{3+\delta}$, снятый при температуре 5,5 К.

Данный спектр имеет также релаксационный характер. Для его обработки была использована модель многоуровневой суперпарамагнитной релаксации, состоящая из одного секстета с параметрами $\delta = 0.51 \pm 0.01$ мм/с, $\varepsilon = 0$ мм/с, $H_n = 514 \pm 1$ кЭ. В данном спектре, в отличие от спектра, измеренного при 80 К, отсутствует парамагнитная компонента. Однако, даже при 5,5 К спектр остается релаксационным.

Анализируя полученные результаты, можно утверждать, что, по-видимому, наличие малых частиц в образце наименее вероятно, поскольку в рентгеновском спектре данного образца $\text{La}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{Mn}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_{3+\delta}$ не наблюдается уширение спектральных линий. Наличие доменов разного размера возможно, однако для этого утверждения необходимо провести дополнительные исследования.

Мёссбауэровские спектры манганитов лантана $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Mn}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_{3+\delta}$ и $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Mn}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_{3+\delta}$ представлены на рисунке 16. Как и в случае спектра ядер ^{57}Fe в структуре $\text{La}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{Mn}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_{3+\delta}$, данные спектры имеют релаксационный вид.

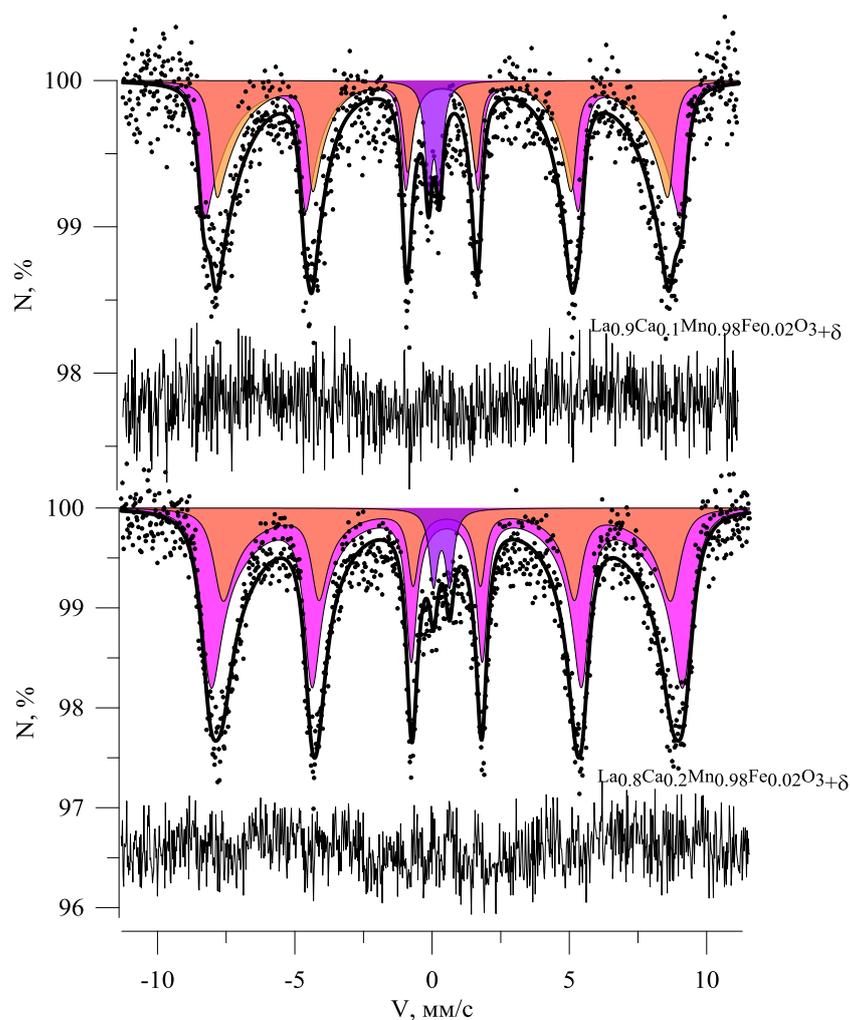


Рисунок 16 – Мёссбауэровские спектры $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Mn}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_{3+\delta}$ и $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Mn}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_{3+\delta}$, снятые при 80 К.

Для обработки каждого из этих спектров использовалась модель, содержащая квадрупольный дублет и два релаксационных секстета, параметры этих спектров представлены в таблице 7.

Таблица 7 – Параметры парциальных спектров ядер ^{57}Fe в $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Mn}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_{3+\delta}$ и $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Mn}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_{3+\delta}$, снятых при температуре 80 К.

		10% Ca	20% Ca
Дублет 1	$\delta 1$, мм/с	0.230 ± 0.013	0.347 ± 0.015
	$\epsilon 1$, мм/с	0.183 ± 0.010	0.291 ± 0.013
	I, %	6.1 ± 0.5	4.2 ± 0.4
Секстет 1	$\delta 2$, мм/с	0.511 ± 0.005	0.539 ± 0.005
	$\epsilon 2$, мм/с	0.009 ± 0.005	0.003 ± 0.005
	Ип, кЭ	482 ± 2	532 ± 3

	I, %	42.4±3.4	31.9±6.0
Секстет 2	$\delta 3$, мм/с	0.511±0.005	0.539±0.005
	$\epsilon 3$, мм/с	0.009±0.005	0.003±0.005
	Hn, кЭ	509±2	560±3
	I, %	51.5±3.4	63.9±6.0

Наличие двух секстетов, как и в предыдущем случае, можно объяснить наличием двух неэквивалентных позиций атомов железа в структурах манганитов лантана. Заметим, что при анализе спектра $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Mn}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_{3+\delta}$, полученного при комнатной температуре, нельзя установить наличие неэквивалентных позиций атомов железа в структуре данного образца. Присутствие дублетов в спектрах данных образцов можно объяснить наличием остатка парамагнитной фазы.

3.2. Мёссбауэровские исследования легированных манганитов лантана $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Mn}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_3$ стехиометрического состава.

Образцы стехиометрического состава были получены путем отжига базовых образцов при температуре 650 К для уменьшения количества межузельного кислорода.

В данной части работы так же были сняты спектры для образцов легированных манганитов лантана $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Mn}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_3$ стехиометрического состава ($x=0.05$; 0.1) при комнатной температуре в широком диапазоне скоростей (рисунок 17, рисунок 18). Спектры образцов представляют собой уширенные квадрупольные дублеты, секстетов в спектрах отсутствуют.

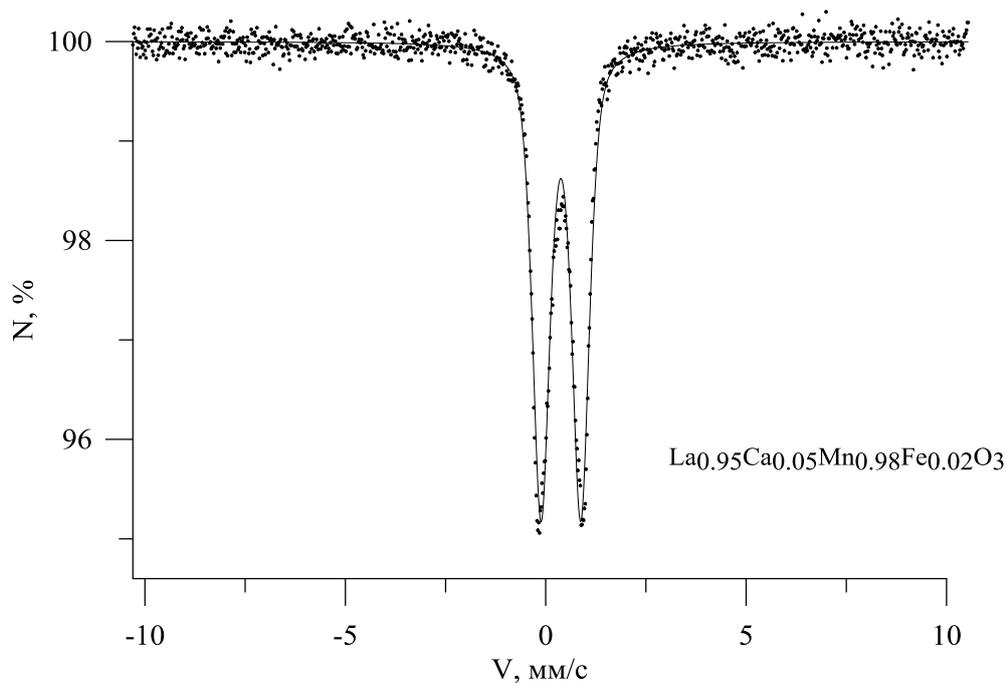


Рисунок 17 – Мессбауэровский спектр $\text{La}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{Mn}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_3$.

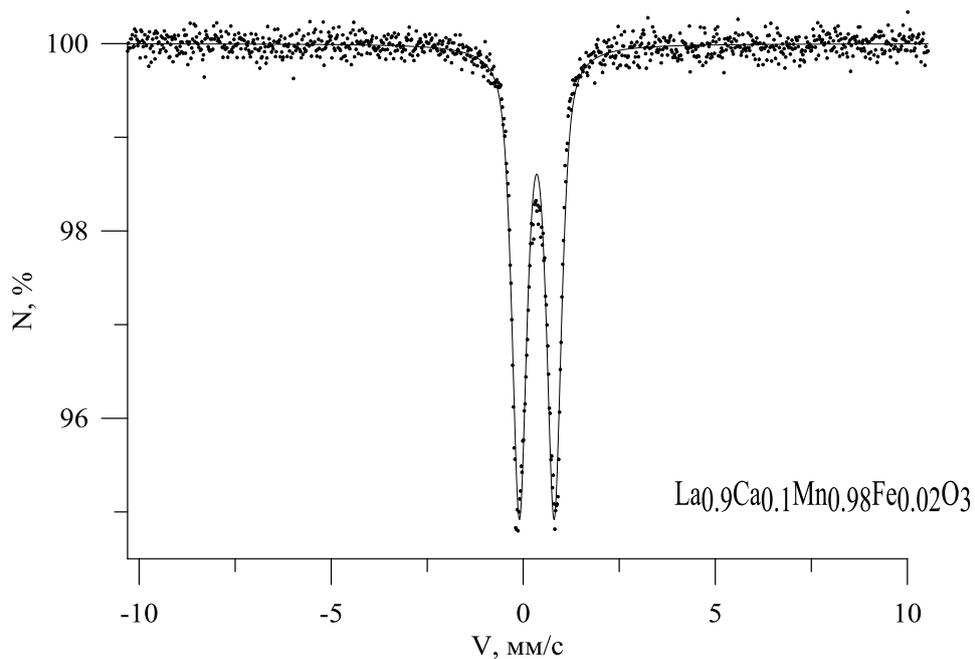


Рисунок 18 – Мессбауэровский спектр $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Mn}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_3$.

После анализа данных спектров для более тщательного исследования были получены спектры ($x=0.05; 0.1; 0.2$) в узком диапазоне скоростей (рисунок 19).

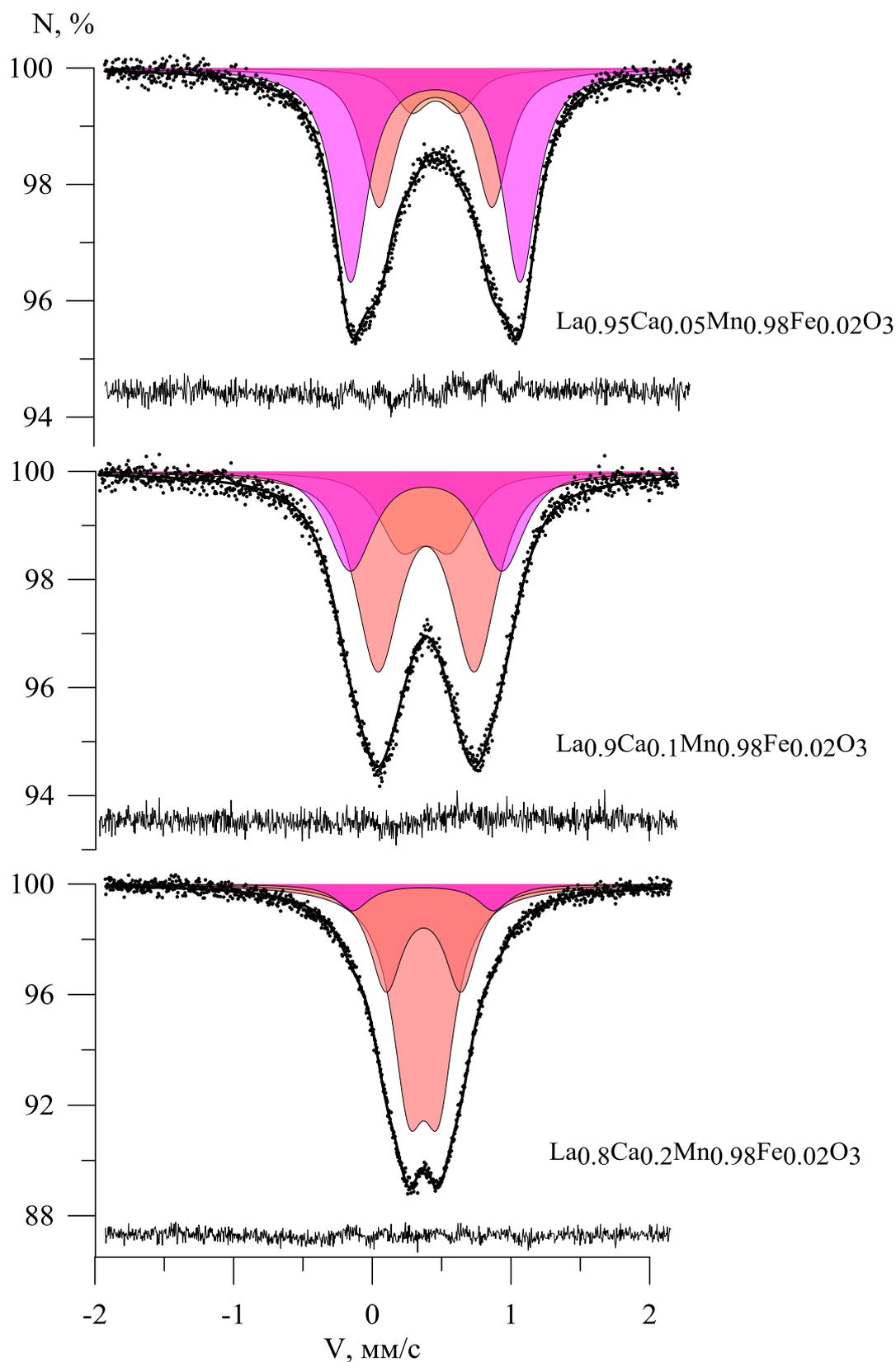


Рисунок 19 – Мёссбауэровские спектры легированных манганитов лантана, снятые при комнатной температуре.

Каждый спектр может быть описан комбинацией из трех квадрупольных дублетов, параметры которых представлены в таблице 8.

Таблица 8 – Параметры парциальных спектров, снятых при температуре 80К, для ядер ^{57}Fe в $\text{La}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{Mn}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_3$, $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Mn}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_3$ и $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Mn}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_3$

		5% Ca	10% Ca	20% Ca
Дублет 1	$\delta 1$, мм/с	0.379±0.001	0.380±0.001	0.370±0.001
	$\epsilon 1$, мм/с	0.167±0.004	0.154±0.010	0.107±0.001
	I, %	10.2±0.4	19.3±2.5	59.3±0.6
Дублет 2	$\delta 2$, мм/с	0.379±0.001	0.380±0.001	0.370±0.001
	$\epsilon 2$, мм/с	0.393±0.002	0.341±0.007	0.270±0.003
	I, %	35.0±0.4	53.4±1.9	32.4±0.5
Дублет 3	$\delta 3$, мм/с	0.377±0.001	0.380±0.001	0.367±0.004
	$\epsilon 3$, мм/с	0.560±0.001	0.534±0.007	0.508±0.005
	I, %	54.7±0.5	27.3±1.5	8.4±0.4

По данным рентгенофазового анализа образцы являются трехфазными ($PnmaI$, $PnmaII^*$, $PnmaII$), что соответствует наличию трех парциальных спектров. По данным мёссбауэровских исследований квадрупольный дублет №1 соответствует фазе $PnmaI$, квадрупольный дублет №2 соответствует промежуточной фазе $PnmaII^*$, а квадрупольный дублет №3- $PnmaII$ [29]. Для дальнейшего анализа воспользуемся графиками зависимости относительной интенсивности и квадрупольного расщепления от концентрации кальция в образце (рисунок 20) .

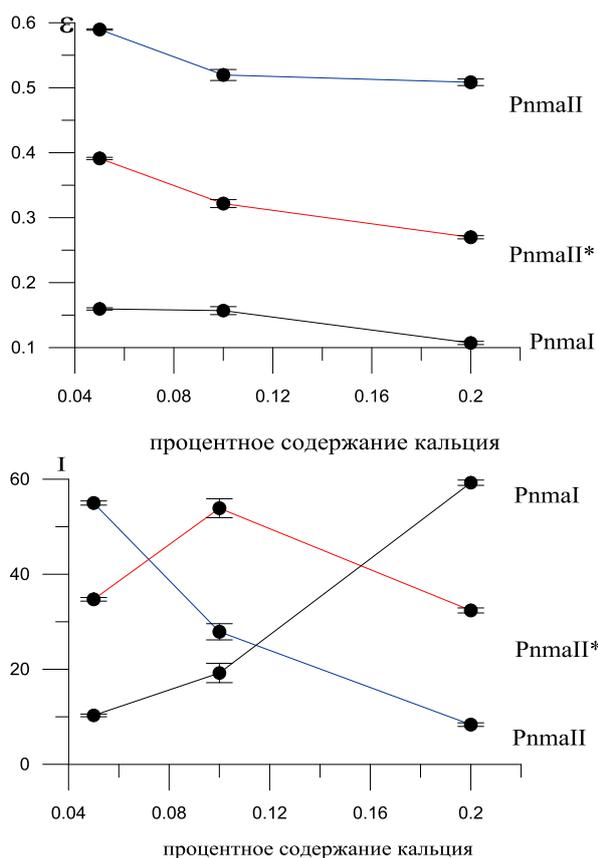


Рисунок 20 – Графики зависимости квадрупольного смещения и относительной интенсивности парциальных спектров от относительного процентного содержания кальция в образце.

Можно заметить, что значение квадрупольного смещения уменьшается, что соответствует уменьшению искажения ближайшего окружения ионов железа. На основании полученных результатов можно предположить, что в образцах с 5 и 10% Ca нет чистой стехиометрии по кислороду, присутствует небольшой остаток межузельного кислорода. С ростом содержания Ca его количество уменьшается, что приводит к уменьшению искажения локального окружения катионов. При увеличении концентрации кальция в образцах происходит переход фазы *PnmaII* в фазу *PnmaI* через промежуточную фазу *PnmaII**.

Для данных образцов были также проведены низкотемпературные измерения (при температуре 80 К). Мёссбауэровские спектры приведены на рисунке 21.

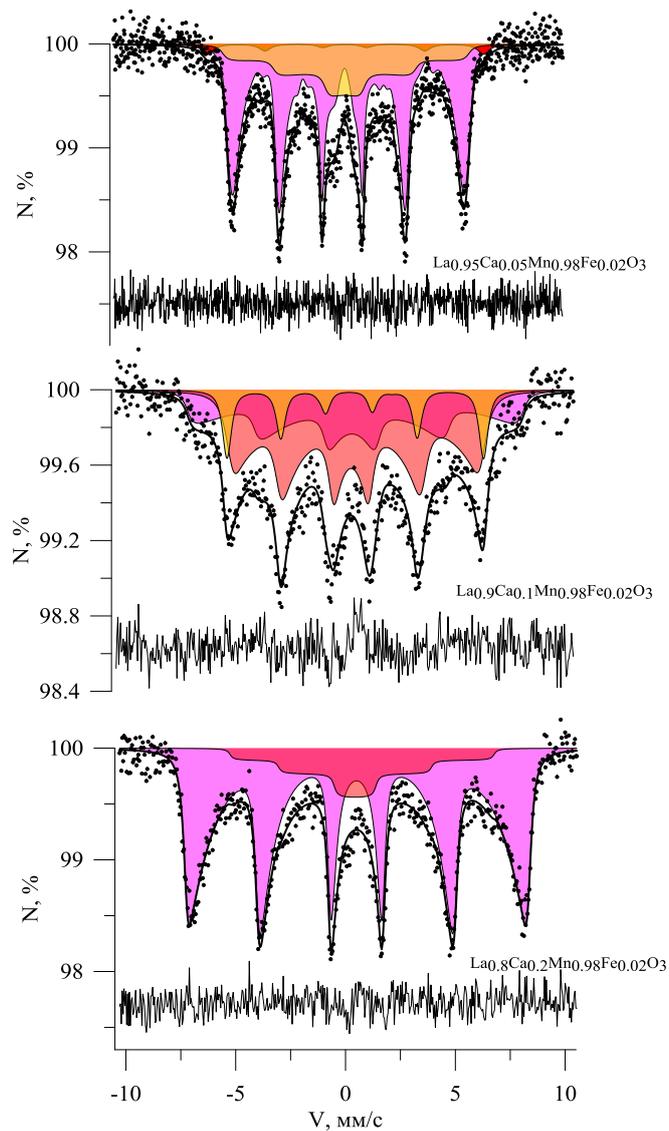


Рисунок 21 – Мессбауэровские спектры манганитов лантана, снятые при 80К.

Представленные на рисунке мессбауэровские спектры имеют релаксационный вид. Для обработки спектров использовалась модель, состоящая из нескольких парциальных спектров. Для образцов, содержащих 5% и 10% кальция, обработка проводилась путем одновременного восстановления распределения сверхтонкого магнитного поля в модели Гамильтона, и модельной расшифровки двумя релаксационными секстетам (в модели многоуровневой суперпарамагнитной релаксации). Для обработки спектра образца с 20% кальция использовалась модель, содержащая два релаксационных секстета. Параметры всех парциальных спектров приведены в таблице 9.

Таблица 9. Параметры парциальных спектров.

		5% Ca	10% Ca	20% Ca
Гамильтон	δ_1 , мм/с	0.487±0.001	0.512±0.002	
	Q, мм/с	2.112±0.032	2.056±0.011	
	Нп, кЭ	362±2	347±5	
	I, %	68.7±7.0	19.3±5.0	
Секстет 1	δ_2 , мм/с	0.551±0.060	0.529±0.015	0.594±0.070
	ϵ_2 , мм/с	0.061±0.060	0.120±0.015	0.160±0.070
	Нп, кЭ	381±18	365±9	369±8
	I, %	27.9±6.0	60.8±7.0	17.7±1.6
Секстет 2	δ_3 , мм/с	0.560	0.529±0.015	0.519±0.004
	ϵ_3 , мм/с	0.018	0.085±0.032	0.021±0.004
	Нп, кЭ	439 ±7	469±4	486 ±2
	I, %	3.4±1.4	19.8±7.0	82.3±1.6

Парциальный спектр, описываемый в модели в Гамильтона, соответствует фазе *PnmaII*. Параметры секстета №1, по-видимому, соответствуют фазе *PnmaII**, а секстета №2 – фазе *PnmaI*. Таким образом, мёссбауэровские исследования показали, что в спектрах манганитов лантана стехиометрического состава наблюдается фазовое расслоение.

3.3. Магнитные исследования манганита лантана $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Mn}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_3$ стехиометрического состава.

Для подтверждения результатов, полученных благодаря методам мёссбауэровской спектроскопии, дополнительно были проведены магнитные исследования для образцов манганита лантана стехиометрического состава. Для каждого из образцов манганита лантана $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Mn}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_3$ стехиометрического состава были получены петли гистерезиса при температуре 100 К и температурный ход ZFC-FC (Zero Field Cooling (ZFC) и Field Cooling (FC)) в поле 100 Э.

Результаты измерений для $\text{La}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{Mn}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_3$ представлены на рисунке 22, рисунке 23.

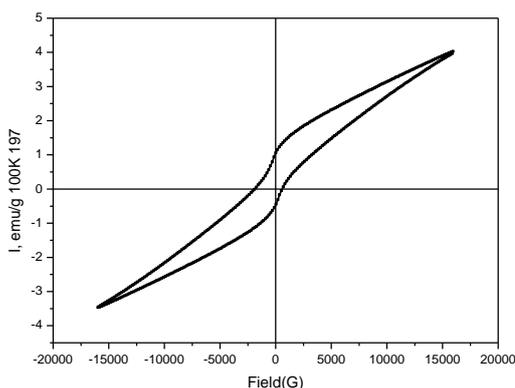


Рисунок 22 – Петля гистерезиса при температуре 100 К.

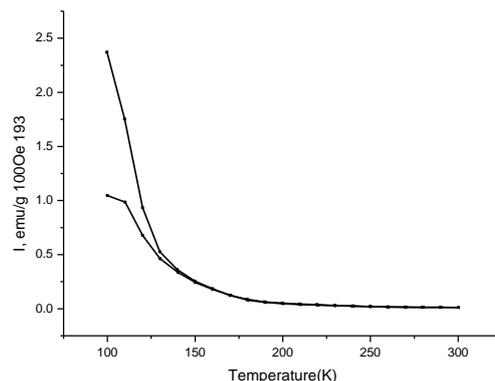


Рисунок 23 – Температурный ход ZFC-FC в поле 100 Э.

Такой вид петли гистерезиса характерен для образцов, содержащих не менее двух фаз (ширина петли вдоль оси намагничивания в нуле больше, чем в середине петли). Смещение петли по полю так же указывает на наличие магнитно-двухфазного ферро–антиферромагнитного состояния [28, 29]. Расхождение хода ZFC-FC подтверждает наличие явления релаксации в образце, наблюдаемое в мессбауэровской спектроскопии.

Благодаря результатам магнитных исследований, используя закон Кюри-Вейсса, можно оценить примерную температуру магнитного перехода для самой высокотемпературной фазы. Для этого была получена зависимость $\frac{1}{I}(T)$ (I – удельная намагниченность) для областей температур, в которых зависимости ZFC и FC сходятся (Рисунок 24).

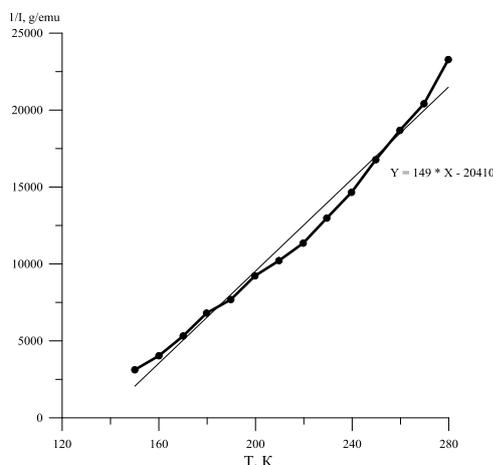


Рисунок 24 – Зависимость $\frac{1}{I}(T)$.

При аппроксимации этой зависимости прямой получена функция: $y=149x-20410$. Значение температуры Кюри можно определить, положив y равным нулю. Следовательно, температура магнитного перехода самой высокотемпературной фазы для данного образца составляет примерно 136 К.

Результаты измерений для $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Mn}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_3$ представлены на рисунках 25, 26.

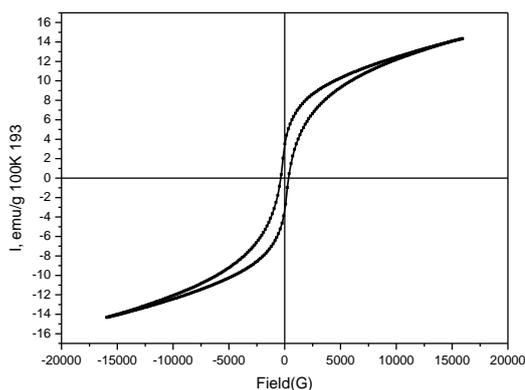


Рисунок 25 – Петля гистерезиса при температуре 100 К.

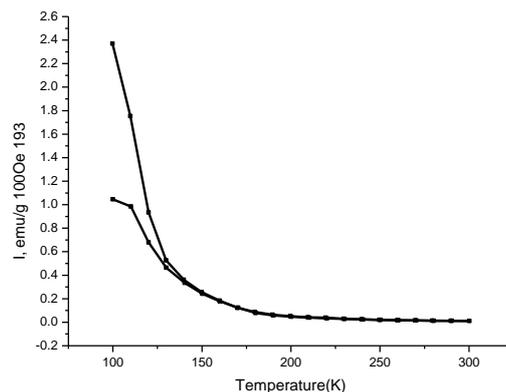


Рисунок 26 – Температурный ход ZFC-FC в поле 100 Э.

Для оценки температуры магнитного перехода была построена зависимость $\frac{1}{I}(T)$ (I – удельная намагниченность) (рисунок 27).

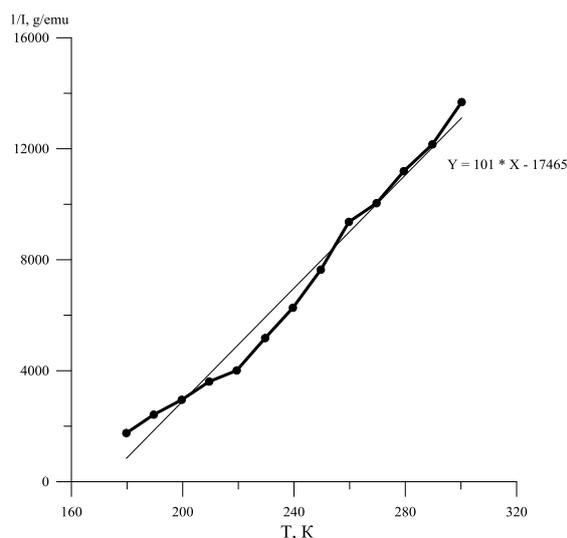


Рисунок 27 – Зависимость $\frac{1}{I}(T)$.

Полученная зависимость: $y=101x-17465$. Из этого следует, что примерная температура магнитного перехода равняется 172,2 К.

Результаты измерений для $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Mn}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_3$ представлены на рисунках 28, 29.

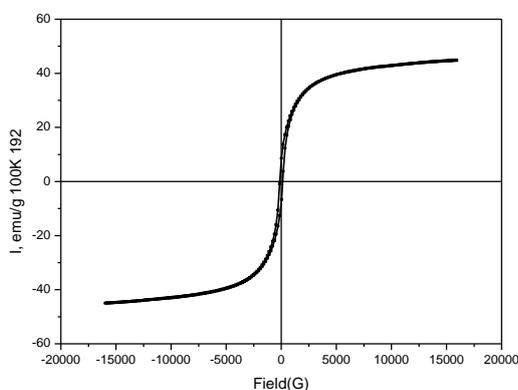


Рисунок 28 – Петля гистерезиса при температуре 100 К.

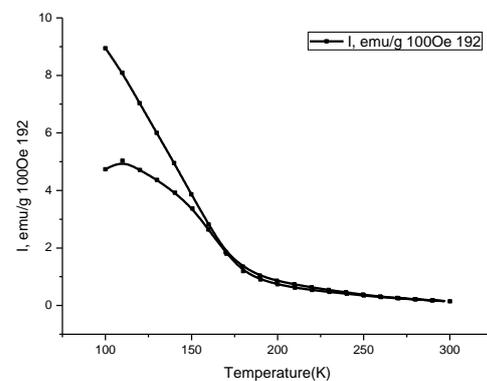


Рисунок 29 – Температурный ход ZFC-FC в поле 100 Э.

Для оценки температуры магнитного перехода была построена зависимость $\frac{1}{I}(T)$ (I – удельная намагниченность) (рисунок 30).

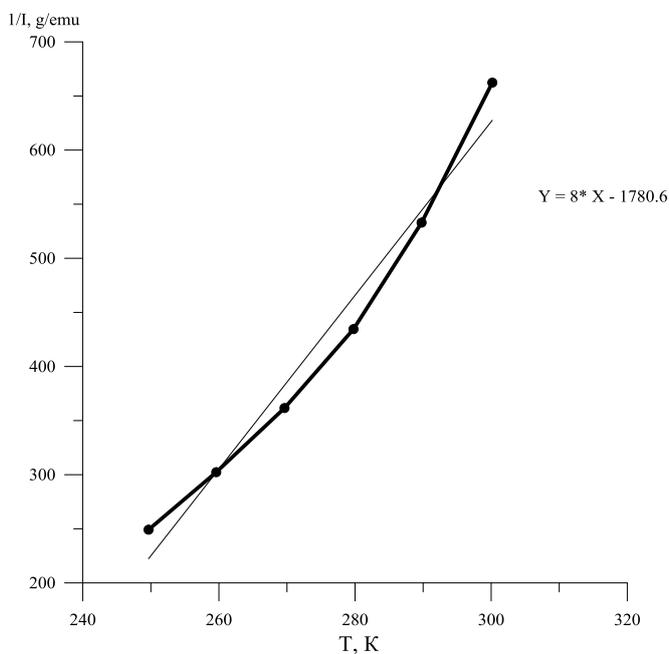


Рисунок 30 – Зависимость $\frac{1}{I}(T)$.

Полученная зависимость: $y = 4x - 1780.6$. Из этого следует, что примерная температура магнитного перехода равняется 222 К.

Для анализа дальнейших результатов представим все данные на двух графиках (рисунок 31, 32). Зависимость 192 соответствует содержанию кальция 20%, 193-10%, 197-5%.

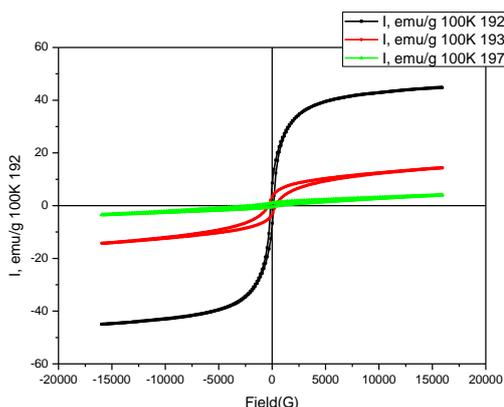


Рисунок 31 – Петли гистерезиса легированных манганитов лантана.

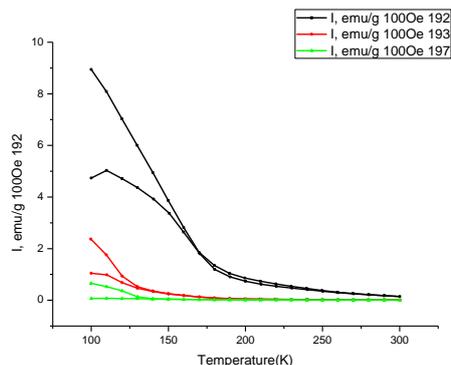


Рисунок 32 – Зависимости ZFC-FC легированных манганитов лантана.

Петля гистерезиса для образца $\text{La}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{Mn}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_3$ имеет вид, характерный для антиферромагнитного состояния. По данным мессбауэровской спектроскопии образец состоит из трех фаз: $PnmaI$, $PnmaII^*$, $PnmaII$. При переходе через температуру Кюри фаза $PnmaI$ переходит в ферромагнитное состояние, а $PnmaII^*$, $PnmaII$ – в антиферромагнитное. Для данного образца относительная интенсивность парциального спектра, соответствующего ферромагнитной фазе, составляет всего 10,2%, соответственно образец ведет себя, как антиферромагнетик, что подтверждают данные магнитных исследований. Образец $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Mn}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_3$, наоборот, показывает ферромагнитное поведение. По данным мессбауэровской спектроскопии в этом образце преобладает ферромагнитная фаза $PnmaI$ (54,7%).

Для всех образцов характерна расходимость зависимостей ZFC-FC. Это означает, что данные образцы являются релаксационными при температуре 100 К, что так же подтверждают мессбауэровские данные.

В результате проведенных исследований были получены значения коэрцитивной силы для каждого из образцов. Результаты представлены в таблице 10.

Таблица 10 – Значения коэрцитивной силы для образцов манганитов лантана стехиометрического состава.

Содержание кальция, %	Hс, Oe
0.2	128
0.1	255
0.05	1235

Из таблицы следует, что образец, содержащий 5% кальция, является магнитотвердым материалом, что подтверждает его антиферромагнитное поведение. Образцы, содержащие 10% и 20% кальция, являются магнитомягкими.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

Проведены мёсбауэровские и магнитные исследования образцов манганитов лантана $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Mn}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_3$ ($x = 0.05; 0.10; 0.20$) стехиометрического и нестехиометрического составов. В результате проведенных исследований установлено следующее:

- образцы легированных манганитов лантана нестехиометрического состава являются однофазными (для $x = 0.05$ и 0.10 – фаза $R3c$, для $x = 0.20$ – фаза $PnmaI$);
- после уменьшения количества (удаления) межузельного кислорода в результате вакуумного отжига в образцах стехиометрических составов наблюдается фазовое расслоение (для всех образцов характерна смесь фаз $PnmaI$, $PnmaII$ и $PnmaII^*$);
- образцы $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Mn}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_3$ ($x = 0.05; 0.1; 0.2$) стехиометрического и нестехиометрического составов демонстрируют суперпарамагнитное поведение;
- при понижении температуры орторомбическая фаза $PnmaI$ переходит в ферромагнитное, а орторомбические фазы $PnmaII$ и $PnmaII^*$ – в антиферромагнитное состояние;
- образец $\text{La}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{Mn}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_3$ нестехиометрического состава проявляет антиферромагнитное поведение (относительное содержание ферромагнитной фазы $PnmaI$ составляет $10,2 \pm 0.4$ %), в отличие от $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Mn}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_3$, который демонстрирует ферромагнитное поведение (относительное содержание ферромагнитной фазы $PnmaI$ составляет $(54,7 \pm 0.5$ %));
- с увеличением относительного содержания ферромагнитной фазы в образцах $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Mn}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_3$ ($x = 0.05; 0.1; 0.2$) стехиометрического составов возрастает температура магнитного перехода для «высокотемпературной» фазы.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ:

1. Parkin S. S. P. Giant magnetoresistance in magnetic nanostructures // *Annual Review of Materials Science*. – 1995. – Т. 25. – №. 1. – С. 357-388.
2. Ramirez A. P. Colossal magnetoresistance // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 1997. – Т. 9. – №. 39. – С. 8171.
3. Tokura Y., Tomioka Y. Colossal magnetoresistive manganites // *JMMM*. – 1999. – Vol. 200. – P. 1–23.
4. Chu Ch., Li T., Wang H., Wang J. Magnetic and transport properties of polycrystalline $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ ($x=0, 0.11, 0.33$) annealed in different conditions // *Physica B: Condensed Matter*. – 2010. – Vol. 405. – No. 21. – P. 4523–4525.
5. Bu H.J., Gao J., Hu G.J., Dao N. Current-induced colossal electroresistance in $\text{La}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{MnO}_3$ films fabricated by sol-gel method // *Physica B: Condensed Matter*. – 2012. – Vol. 407. – No. 13. – P. 2500–2503.
6. Radelytskyia I., Dłużewskia P., Dyakonova V., Aleshkevycha P., Kowalskia W., Jarockia P., Szymczaka H. Magnetic anisotropy of $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ nanopowders // *JMMM*. – 2013. – Vol. 335. – P. 11–16.
7. Boschker H., Mathews M., Brinks P., Houwman E., Vailionis A., Koster G., Blank D. H.A., Rijnders G. Uniaxial contribution to the magnetic anisotropy of $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ thin films induced by orthorhombic crystal structure // *JMMM*. – 2011. – Vol. 323. – No. 21. – P. 2632–2638.
8. Sedykh V. et al. Reversibility of structure phase transitions in $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ manganite under heat treatment // *Physica C: Superconductivity*. – 2006. – Т. 433. – №. 3. – С. 189-194.
9. Huang Q. et al. Structure and magnetic order in undoped lanthanum manganite // *Physical Review B*. – 1997. – Т. 55. – №. 22. – С. 14987.
10. В Седых.Д., Смирнова И.С., Багаутдинов Б.Ш., Шехтман В.Ш., Дубовицкий А.В., Кулаков В.И. Мёссбауэровская спектроскопия структурных модификаций соединения $\text{LaMnO}_{3+\square}$. // *Поверхность*. – 2002. – № 12. – С. 9-15.
11. J. Topfer, J.B. Goodenough, *J. Solid State Chem.* 130 (1997) 117.

12. A. Krishnamurthy, B. K. Srivastava, and S. Lokanathan, *Sol. State Commun.* 39, 983 (1981).
13. M. Pissas and A. Simopoulos, *J. Phys.: Condens. Matter.* 16, 7419 (2004).
14. D. C. Kundaliya, R. Vij, R. G. Kulkarni, A. A. Tulapurkar, R. Pinto, S. K. Malik, and W. B. Yelon, *J. Magn. Magn. Mater.*
15. R. Englman, *The Jahn-Teller Effect in Molecules and Crystals*, Wiley-Interscience, New York, U.S.A., 1973.
16. V. D. Sedykh, V. Sh. Shekhtman, I. I. Zver'kova, A. V. Dubovitskii, and V. I. Kulakov, *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics* 71, 1249 (2007).
17. V. Sedykh, G. E. Abrosimova, V. Sh. Shekhtman, I. I. Zver'kova, A. V. Dubovitskii, and V. I. Kulakov. *Physica C* 418, 144 (2005).
18. J. Rodriguez-Carvajal, M. Hennion, F. Moussa, L. Pinsard, and A. Revcolevschi, *Physica B* 234-236, 848 (1997).
19. M. Kopcewicz, V. A. Khomchenko, I. O. Troyanchuk, and H. Szymczak, *J. Phys.: Condens. Matter* 16, 4335 (2004).
20. A. Krishnamurthy, B. K. Srivastava, and S. Lokanathan, *Sol. State Commun.* 39, 983 (1981)
21. Sedykh V. D. Phase separation in lanthanum manganites //AIP Conference Proceedings. – AIP Publishing, 2016. – Т. 1781. – №. 1. – С. 020008.
22. H. Ahn, X. W. Wu, K. Liu, and C. L. Chien, *J. Appl. Phys.* 15, 5505 (1997).
23. Вертхейм Г. Эффект Мёссбауэра., перевод с английского А.М.Афанасьева. // М.: Мир, 1966.
24. Русаков В. С. Физические основы мёссбауэровской спектроскопии. Сущность эффекта Мёссбауэра., // М.: ООП Физ. фак-та МГУ, 2006. 24.
25. М.Е. Matsnev and V.S.Rusakov. SpectrRelax: An Application for Mössbauer Spectra Modeling and Fitting AIP_Conference Proceedings, 1489 (2012), pp.178-185

26. Русаков В. С. // Физические основы мёссбауэровской спектроскопии. Основы мёссбауэровского эксперимента. , М.: ООП Физ. фак-та МГУ, 2006.

27. Перов Н.С., Родионова В.В., Прудникова М.В., Грановский А.Б., Прудников В.Н. Вибрационный магнитометр// М.: Физический факультет МГУ им. М.В.Ломоносова, 2016, 30 с.

28. Kouvel J. S. The ferromagnetic-antiferromagnetic properties of copper-manganese and silver-manganese alloys //Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 1961. – Т. 21. – №. 1-2. – С. 57-70.

29. Демин Р. В. и др. Колоссальное магнитосопротивление при комнатных температурах в эпитаксиальных тонких пленках La [1-x] Ag [y] MnO [3] //Физика твердого тела. – 2005. – Т. 47. – №. 12. – С. 2195-2199.

В заключение своей работы хочу выразить благодарность всей лаборатории Мёссбауэровской спектроскопии, а в особенности своему научному руководителю Чистяковой Наталии Игоревне за помощь, внимательное отношение и моральную поддержку на протяжении всех лет работы в лаборатории. Так же хочу поблагодарить профессора доктора физико-математических наук Русакова Вячеслава Серафимовича за данные им ценные советы и замечания, а так же за проявленное внимание. Хочется сказать спасибо им за безмерный вклад в мое развитие.

Благодарю сотрудника ИФТТ РАН доктора физико-математических наук за предоставленные интересные образцы для исследования и консультации на протяжении всей работы.

Так же хочется поблагодарить Алёхину Юлию, студентку магистратуры физического факультета, за помощь в проведении магнитных исследований и доктора физико-математических наук профессора Перова Николая Сергеевича за обсуждение полученных результатов.