

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

ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

Кафедра Общей физики

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

**МЕССБАУЭРОВСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ФАЗОВОГО РАССЛОЕНИЯ
МАНГАНИТОВ ЛАНТАНА, ЛЕГИРОВАННЫХ АТОМАМИ
СТРОНЦИЯ**

Выполнила студентка
205м группы
Пчелина Диана Игоревна

Научный руководитель
кандидат ф.-м. наук доцент
Чистякова Наталия Игоревна

Допущена к защите «___» _____ 2018 г.
Зав. кафедрой общей физики
профессор Салецкий Александр Михайлович

Москва
2018

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
ГЛАВА 1. КРАТКИЙ ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ ПО ИССЛЕДОВАНИЯМ МАНГАНИТОВ ЛАНТАНА	
§1.1 Структурные исследования базового манганита лантана $\text{LaMnO}_{3+\delta}$	6
§1.2 Структурные и магнитные превращения в легированных манганитах лантана.....	10
ГЛАВА 2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА	
§2.1 Объекты исследования.....	12
§2.2 Проведение мессбауэровских исследований.....	15
§2.2.1 Мессбауэровская спектроскопия, параметры мессбауэровского спектра.....	15
§2.2.2 Методы обработки мессбауэровских спектров.....	18
§2.2.3 Мессбауэровский спектрометр.....	19
§2.2.4 Методика проведения мессбауэровских исследований при низких температурах.....	21
§2.3 Проведение магнитных исследований.....	22
§2.3.1 Методика проведения измерений намагниченности.....	22
§2.3.2 Методика проведения измерений магнитной восприимчивости..	24
ГЛАВА 3. МЕССБАУЭРОВСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ МАНГАНИТОВ ЛАНТАНА, ЛЕГИРОВАННЫХ АТОМАМИ СТРОНЦИЯ	
§3.1. Мессбауэровские исследования легированных манганитов лантана $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_{3+\delta}$ нестехиометрического состава.....	25
§3.2. Мессбауэровские исследования легированных манганитов лантана $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_3$ стехиометрического состава.....	33

ГЛАВА 4. МАГНИТНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И SEM-АНАЛИЗ ЛЕГИРОВАННЫХ МАНГАНИТОВ ЛАНТАНА

§4.1. Исследования намагниченности образцов манганитов лантана $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_{3+\delta}$ нестехиометрического состава.....	46
§4.2 Исследования намагниченности образцов манганитов лантана $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_3$ стехиометрического состава.....	49
§4.3 Исследования магнитной восприимчивости образцов.....	52
§4.4 SEM – анализ исследуемых образцов.....	56
ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ.....	58
ЛИТЕРАТУРА.....	59

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время возникло резкое увеличение интереса к изучению манганитов лантана – классу окислов переходных металлов. Наиболее перспективными и важными как с прикладной, так и с научной точки зрения, считаются исследования легированных соединений манганита лантана типа $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$, где А – двухвалентный элемент Ca, Sr, Ba. Концентрация x примесного элемента может меняться в широких пределах, при этом в соединениях наблюдаются фазовые переходы с разнообразными типами упорядочения. Образование фазово-расслоенных состояний, т.е. сосуществование нескольких структурных модификаций в системе, сильно влияет на физические свойства легированных соединений. Важными особенностями манганитов являются сильные искажения атомных конфигураций, сложная магнитная структура, сочетание электронной и ионной проводимости.

Различные свойства манганитов открывают широкие перспективы их практического применения в качестве магнитоуправляемых акустических фильтров, генераторов, частотных преобразователей, спиновых клапанов в спинтронике [1]. Интерес к перовскитоподобным оксидам также связан с возможностью их использования в магнитной записи (записывающие головки) [2]. Легированные манганиты лантана находят применение в качестве катодных материалов топливной энергетики, где должна быть обеспечена возможность свободного вхождения и выхода кислорода. Требуемому повышению подвижности анионов должны способствовать композиции с максимальным избытком кислорода. Кислород “решеточный” располагается в структурных позициях и имеет намного меньшую подвижность, чем избыточные кислородные анионы, внедренные в случайные дефекты основной упаковки [3-6].

Уникальные свойства манганитов были обнаружены в конце прошлого века, к числу которых, в первую очередь, относится явление колоссального магнитосопротивления (КМС). Оно наблюдается в интервале концентраций

x , где существует ферромагнитная металлическая фаза, и состоит в том, что сопротивление меняется (уменьшается) при приложении магнитного поля. Величина эффекта $\Delta\rho/\rho$ в полях порядка 1 Тл может достигать десятков процентов. Максимальный эффект возникает в окрестности температуры магнитного упорядочения. Именно этот эффект привлек огромное внимание исследователей, поскольку может служить основой технических приложений. [7]. Появление металлической ферромагнитной фазы в некотором интервале концентраций является важнейшим свойством легированных манганитов. Исходное соединение LaMnO_3 является антиферромагнитным диэлектриком. Обнаружено, что при замещении лантана двухвалентным элементом система становится ферромагнитным металлом, а в окрестности $x > 0.5$ – снова антиферромагнитным диэлектриком. Т.е. с ростом доли примеси в этих оксидах происходит переход от антиферромагнитного (АФМ) порядка ($T_N=139.5$ К) к ферромагнитному (ФМ) при $x \sim 0.1$ ($T_C=140$ К) [7,8]. Наиболее яркие структурные и магнитные переходы отмечаются в области концентраций примеси при $x < 0.20$. Однако в литературе очень редко встречаются подобные исследования.

Целью настоящей работы являлось исследование малолегированных манганитов лантана $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_{3+\delta}$ (где $x = 0.05, 0.10, 0.20$) нестехиометрического и стехиометрического состава в широкой температурной области и выявление возможного фазового расслоения в системе. Достоверность и обоснованность полученных результатов и выводов подтверждается применением комплекса взаимодополняющих методов (мессбауэровская спектроскопия, магнитные измерения, электронная микроскопия), корреляцией результатов экспериментальных исследований, применением современных методов цифровой обработки результатов, их внутренней непротиворечивостью. Достоверность выводов подтверждается также при их сравнительном анализе с известными в литературе результатами выполненных исследований и разработок.

ГЛАВА 1. КРАТКИЙ ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ ПО ИССЛЕДОВАНИЯМ МАНГАНИТОВ ЛАНТАНА

§1.1 Структурные исследования базового манганита лантана $\text{LaMnO}_{3+\delta}$

Манганиты лантана – уникальная система, в которой связаны между собой их электронные, магнитные и решеточные свойства, которые могут регулироваться изменением химического состава и степенью допирования. Чтобы понять поведение легированных манганитов лантана, необходимо в первую очередь, тщательно разобраться в особенностях базового соединения $\text{LaMnO}_{3+\delta}$.

Согласно литературным данным [9-12], в этом соединении установлен набор структурных состояний для фаз, существующих при определенной температуре. При температурах выше 870 К в $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ образуется кубическая фаза $Pm-3m$ (рис.1.1 в центре). При комнатной температуре существуют четыре структурные модификации: ромбоэдрическая (пространственная группа $R-3c$), две орторомбические $PnmaI$ и $PnmaII$ (общая пространственная группа $Pnma$) и моноклинная фазы. На рис. 1.1 справа и слева показаны кристаллические решетки двух фаз: орторомбической и ромбоэдрической [12].

По данным рентгенофазового анализа можно выявить следующие структурные отличия в фазах:

- В фазе $PnmaII$ положение кислорода O_2 значительно отличается от положения в кубической фазе. Октаэдры кислорода сильно искажены, особенно в плоскости $Mn-O_2$, расстояния $Mn-O_2$ отличаются друг от друга (1.90 и 2.17 Å).
- В фазе $PnmaI$ положения кислорода O_2 слегка отклоняются от положения в кубической фазе, кислородные октаэдры слегка искажены, расстояния $Mn-O_2$ близки друг к другу.
- По сравнению с кубической фазой в обеих ромбических фазах октаэдры кислорода вращаются вокруг $[010]$ (кубической) оси почти на один и тот же угол (разность составляет 1-3°).

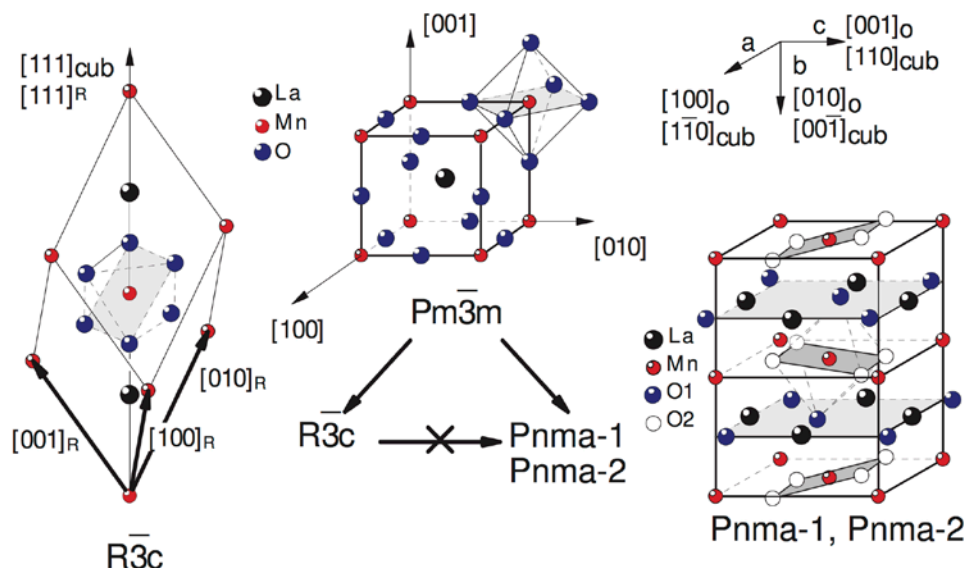


Рисунок 1.1 Кристаллическая структура фаз $R\bar{3}c$ (слева), $Pm\bar{3}m$ (в центре) и $Pnma$ (справа) $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ [12].

Выбор орторомбической ячейки, ее ориентация по отношению к кубической перовскитной структуре для обеих орторомбических фаз одинаковый. Согласно численным значениям параметров решетки для обеих фаз, разница между ними только количественная. Чтобы экспериментально различить фазы $PnmaI$ и $PnmaII$, достаточно определить размеры элементарной ячейки: a , b , c . В фазе $PnmaII$ $a > c$ и $a - c \approx 0.2 \text{ \AA}$, в фазе $PnmaI$ $a < c$ и $c - a$ составляет $0,04\text{-}0,08 \text{ \AA}$.

Влияние температуры и регулируемого кислородного фактора очень сильно влияет на формирование конкретной структурной модификации [13,14]. При понижении температуры фазы ромбоэдрическая и $PnmaI$ переходят 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.

В манганитах лантана одними из наиболее важных факторов, влияющих на структурные превращения, являются соотношение Mn^{3+} к Mn^{4+} , и дополнительный кислород.

Ионы марганца в соединениях манганита лантана имеют смешанную валентность: Mn^{3+} и Mn^{4+} . При определенных условиях часть Mn^{3+} переходит в Mn^{4+} . Каждой структурной модификации соответствует определенная доля Mn^{4+} (например, для базового соединения в орторомбической фазе $PnmaII$ есть только ионы Mn^{3+} , в области смеси орторомбических фаз - от 0 до 10% Mn^{4+} , в орторомбической фазе $PnmaI$ - от 10 до 20% Mn^{4+} , в ромбоэдрической фазе - от 20 до 30% Mn^{4+}) [11].

Ионы Mn^{3+} являются ян-теллеровскими ионами. Под эффектом Яна-Теллера (ЭЯТ) понимают круг явлений, связанных с взаимодействием вырожденных орбитальных состояний электронов и искажений поля кристаллической решетки, что приводит к снятию вырождения. При этом симметричная конфигурация атомов оказывается неустойчивой, в ряде случаев происходят структурные фазовые переходы с понижением симметрии кристалла, решетка сильно искажается. Всю совокупность явлений, обусловленных вырождением основного терма, принято называть эффектом Яна-Теллера [15].

До сих пор остается открытым вопрос относительно наличия избыточного кислорода в манганитах. В литературе встречаются два подхода при рассмотрении данной проблемы. Согласно одной точки зрения [16,17], в манганитах лантана нет избыточного кислорода, и система рассматривается в случае различного содержания катионных вакансий с наличием стехиометрии по кислороду. Авторы второй точки зрения, напротив, считают, что в системе обнаруживается нарушенная стехиометрия с вариациями избыточного кислородного параметра [18]. В таком случае, фаза $R-3c$ с максимальным количеством ионов Mn^{4+} будет иметь максимальную концентрацию избыточного кислорода. Орторомбическая фаза $PnmaII$, в которой присутствуют только ионы Mn^{3+} , напротив, будет иметь стехиометрический состав по кислороду.

Авторы работы [19] подробно рассматривают этот вопрос, опираясь на мессбуаэровские исследования соединения $LaMnO_3$. Учитывая, что

ромбоэдрическая фаза по сравнению с орторомбическими является высокосимметричной модификацией оксида, можно предположить, что ей будет характерно наиболее симметричное кислородное окружение катионов. В этом случае мессбауэровский спектр должен представлять собой либо монолинию, либо дублет с очень малой величиной квадрупольного расщепления из-за наличия смешанной валентности марганца. Такой вариант может быть реализован, если ромбоэдрическая фаза имеет стехиометрический состав, и вокруг атома марганца (железа) симметричное окружение кислорода. В действительности из мессбауэровского эксперимента следует, что для фазы $R-3c$ величина Δ значительно возрастает в сравнении с данными для $PnmaI$, что свидетельствует об увеличении степени искажения кислородного окружения атомов железа. Авторы [19] показывают, что ромбоэдрическая фаза не может характеризоваться стехиометрическим составом, и в фазе должен присутствовать избыток аниона кислорода. Этот дополнительный кислород, если он находится в ближайшем окружении ионов железа (марганца), может заметно менять картину локального окружения и приводить к искажению локального окружения и, следовательно, к увеличению величины квадрупольного расщепления Δ . Так как величина Δ для этой фазы значительно возрастает по сравнению с орторомбической фазой $PnmaI$, можно предположить, что избыточный кислород принадлежит к ближайшему окружению ионов железа. Именно в этой конфигурации существенно искажается локальная симметрия окружения катиона, приводящая к увеличению Δ . Отсюда следует, что из двух выше рассматриваемых вариантов наиболее правильным является второй.

При выполнении работы мы придерживались именно этого варианта. Опираясь на более ранние исследования [20], важным остается разобраться в степени искажений каждой из структурных модификаций. Причина решеточных искажений оказывается различной для разных фаз. Орторомбическая фаза $PnmaII$ считается самой искаженной по структуре

ввиду присутствия в ней только ян-теллеровских ионов Mn^{3+} . При переходе от $PnmaII$ к $PnmaI$ появление ионов Mn^{4+} разрушает орбитальный порядок и приводит к уменьшению искажения структуры. Такая тенденция подтверждается уменьшением величины квадрупольного расщепления при переходе от $PnmaII$ к $PnmaI$ в различных работах, посвященных мессбауэровским исследованиям, например в [11,19]. В фазах $PnmaI$ и $R-3c$ искажение кислородного окружения катионов связано с наличием избыточных ионов кислорода.

§1.2 Структурные и магнитные превращения в легированных манганитах лантана

Легирование в позициях катионных составляющих является активным приемом для воздействия на структуру и, соответственно, на основные физические свойства манганита, поскольку структурные и физические свойства в манганитах лантана коррелируют между собой [21]. В формировании необычных физических свойств в легированных оксидах марганца $La_{1-x}A_xMnO_3$ (где $A = Ca, Sr, Ba$) существенную роль играет наличие фазового расслоения.

Нужно отметить, что при температурах ниже комнатной в легированных манганитах лантана происходят как магнитные, так и структурные превращения. С понижением температуры в этих материалах обнаружены мартенситные превращения (бездиффузионные структурные переходы) первого рода [22-24] между высокотемпературной базовой фазой (аустенит) и низкотемпературной фазой с пониженной симметрией (мартенсит) [25]. Превращение идет через коллективное сдвиговое смещение атомов. Такая перестройка сопровождается самоорганизованным развитием фазово-расслоенного состояния в широкой температурной области, когда высоко- и низкотемпературные фазы, даже относящиеся к разным пространственным группам, могут сосуществовать.

Легированные манганиты лантана имеют структуру перовскитов, электронная физика которых определяется ионами марганца. Замещение трехвалентного элемента приводит к появлению дырок в системе ионов марганца, которые и являются носителями зарядов в системе. Существование фазового расслоения и особые формы зарядового упорядочения в виде полосовой структуры являются общим проявлением сильных электронных корреляций в легированных манганитах лантана. Изменение химического состава, степени допирования, а также выбор условий синтеза образцов существенно влияет на проявление в них различных свойств и явлений [26].

Исследования фазово-расслоенного состояния в широкой температурной области, когда высоко- и низкотемпературные фазы, даже относящиеся к разным пространственным группам, могут сосуществовать, представлены в литературе в основном на синтезированных соединениях, у которых стехиометрический состав (когда уже нет межузельного кислорода), можно получить только при большом содержании легирующего элемента (20 - 30%) [26]. Нужно отметить ряд работ [27-32], в которых должное внимание уделяется исследованию именно слаболегированных манганитов.

Выше было изложено, что в манганитах лантана одними из наиболее важных факторов, влияющих на физические свойства, являются смешанная валентность марганца: Mn^{3+} и Mn^{4+} , и межузельный кислород. При легировании появляется еще один очень важный фактор – ионный радиус легирующего элемента, существенно влияющий на структуру и физические свойства манганитов с частично замещенными катионами.

При исследовании легированных манганитов лантана нельзя не отметить их интересную электронную и магнитную специфику. Магнитная структура манганитов лантана представляется антиферромагнитной решеткой, состоящей из ферромагнитных слоев ионов Mn, при этом чередующиеся плоскости имеют противоположные ориентации спинов [33, 34]. Обнаружено, что исходное соединение $LaMnO_3$ является антиферромагнитным диэлектриком [8]. Замена трехвалентного атома La

двухвалентным атомом другого элемента приводит к появлению спонтанной намагниченности у кристаллов LaMnO_3 , при этом в некотором интервале концентраций x наблюдается появление металлической ферромагнитной фазы, а в окрестности $x > 0.50$ – система снова становится антиферромагнитным диэлектриком. Появление ферромагнитного упорядочения при легировании объясняется на основе предположения о сильном внутриатомном обмене между локализованным спином и делокализованным электроном. Благодаря этой связи спин электрона выстраивается всегда параллельно спину иона. Если все спины ионов выстроены в одном направлении, электрон может свободно передвигаться от узла к узлу решетки, понижая за счет этого движения полную энергию системы. Таким образом, ферромагнитное состояние возникает не за счет обычного обменного взаимодействия между ионами, а в результате кинетического эффекта. Этот механизм ферромагнитного упорядочения был назван «двойным обменом». Здесь имеется в виду, что ферромагнитная связь между двумя соседними спинами ионов Mn возникает за счет двойного перехода Mn-O-Mn электрона через промежуточный ион O [7].

Для соединений типа LaAMnFeO (A – двухвалентный элемент) помимо «двойного обмена» стоит отметить появление суперобменного взаимодействия (SE), обусловленное наличием в образцах атомов Fe (ионы железа замещают трехвалентные атомы марганца). В данном случае возникают два дополнительных типа связей Fe-O-Mn и Fe-O-Fe.

В связи с вышесказанным, важнейшей проблемой в легированных манганитах лантана является вопрос, связанный с влиянием содержания примеси на физические свойства соединений, а также с определением роли кислорода и соотношения валентных состояний Mn в структурных превращениях систем. Для выяснения этого вопроса проведены тщательные исследования слаболегированного соединения $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_{3+\delta}$ нестехиометрического и стехиометрического составов при варьируемой концентрации стронция.

ГЛАВА 2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

§2.1 Объекты исследования

В настоящей работе проведено исследование легированных стронцием манганитов лантана $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_{3+\delta}$ (где $x = 0.05, 0.10, 0.20$) нестехиометрического и стехиометрического состава. Образцы были синтезированы в ИФТТ РАН в лаборатории доктора физико-математических наук Седых Веры Дмитриевны.

Условия синтеза подробно описаны в работе [28]. Поликристаллические образцы получены из нитратов лантана и стронция, водного раствора нитрата мёссбауэровского изотопа ^{57}Fe и ацетата марганца. В золь-гель методе готовился водный раствор (2%) солей исходных металлов в необходимом стехиометрическом соотношении. К полученному раствору добавлялась лимонная кислота и 5% раствор поливинилового спирта до полного растворения образовавшихся осадков. Раствор осторожно выпаривался до получения однородной вязкой смеси, которая в температурном интервале 200-300 С разлагалась с образованием тонкого порошка. Все соли предварительно анализировались на содержание основных элементов, затем растворялись в стехиометрическом соотношении в водном растворе 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 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_3$ образцы отжигались при $T = 650$ К в вакууме в течение 10 часов.

После проведенного синтеза для каждого из образцов были проведены рентгеновские исследования, результаты которых представлены на рис. 2.1 и рис. 2.2. В табл. 2.1 представлены параметры рентгенофазового анализа.

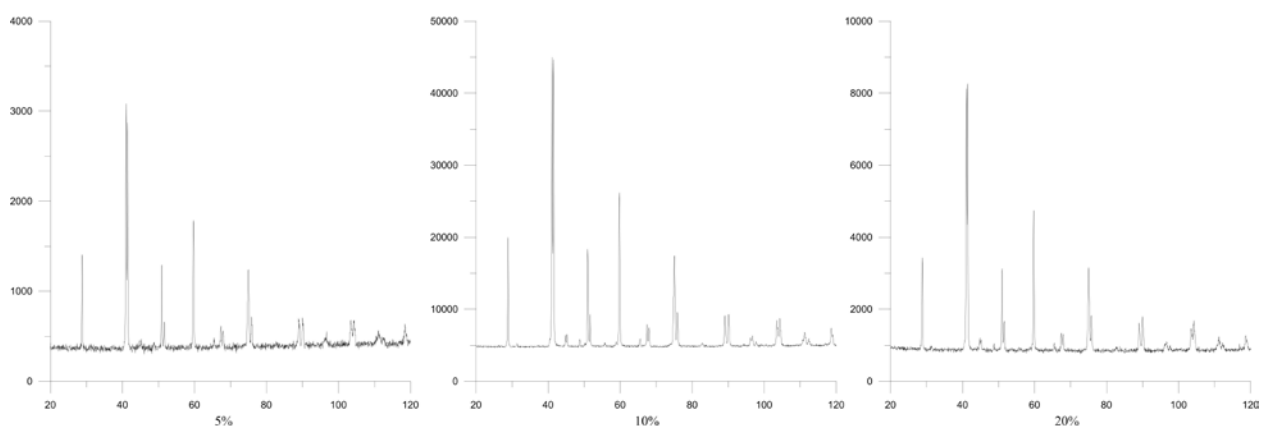


Рисунок 2.1 Дифрактограммы образцов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_{3+\delta}$ нестехиометрического состава.

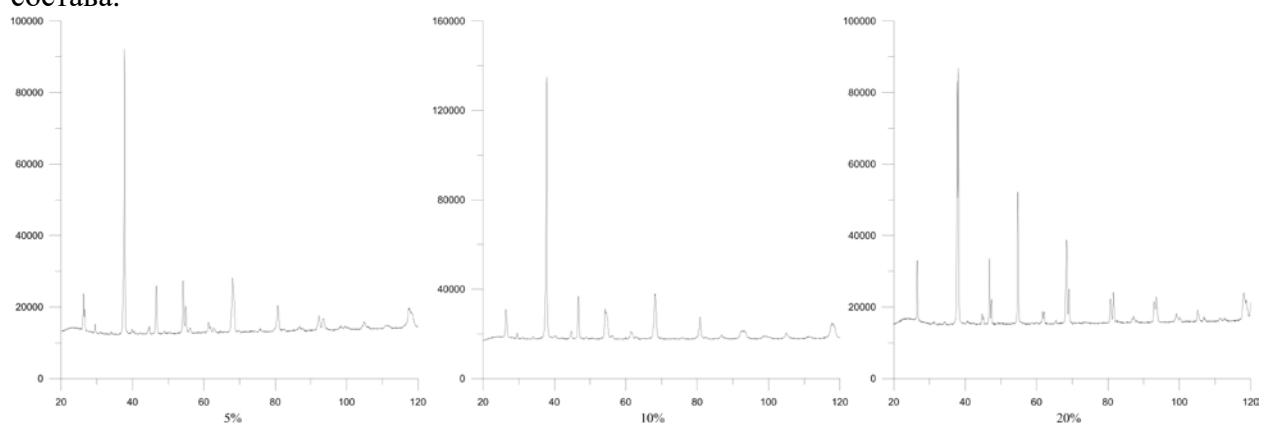


Рисунок 2.2 Дифрактограммы образцов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_3$ стехиометрического состава.

Таблица 2.1 Параметры решеток для фаз $R\text{-}3c$, $PnmaI$ и $PnmaII$ исследуемых манганитов ланатана $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_{3+\delta}$ стехиометрического и нестехиометрического составов [26-28]

	a, Å	b, Å	c, Å	V, Å ³
<i>R-3c</i>				
0% Sr, 0% Fe	5.457		13.326	352.1
5% Sr, 2% Fe	5.472	–	13.326	352.4
10% Sr, 2% Fe	5.473	–	13.343	352.5
20% Sr, 2% Fe	5.477	–	13.360	352.5
<i>PnmaI</i>				
0% Sr, 1.5% Fe	5.523	7.787	5.537	236.90
5% Sr, 2% Fe	5.528	7.789	5.546	238.40
10% Sr, 2% Fe	5.535	7.785	5.548	239.07
<i>PnmaII</i>				
0% Sr, 1.5% Fe	5.725	7.703	5.537	244.50
5% Sr, 2% Fe	5.646	7.729	5.542	241.81
10% Sr, 2% Fe	5.576	7.756	5.541	240.03

§2.2 Проведение мессбауэровских исследований

§2.2.1 Мессбауэровская спектроскопия, параметры мессбауэровского спектра

Мессбауэровская спектроскопия – эффективный метод исследования локальных атомной, электронной и магнитной структур вещества, находящегося в твердом агрегатном состоянии.

Мессбауэровская спектроскопия дает информацию о состоянии атома в веществе, и для нее оказывается продуктивным представление о локальной неоднородности. Под локальной неоднородностью будем понимать изменение от позиции к позиции состояния и свойств атомов одного сорта. Очевидно, что понятие локальной неоднородности связано со свойствами атома в той или иной позиции, которые определяются его характеристиками [35]:

- топологические характеристики (характеристики пространственного расположения окружающих позицию атомов) - элементы точечной (локальной) симметрии, расстояния и углы связей между атомами, координационные числа, радиусы координационных сфер, углы сочленения полиэдров и т.д.;

- композиционные (химические) характеристики окружения - число и расположение различного сорта атомов окружения по позициям;

- физические характеристики окружения (параметры характеризуют состояние и взаимодействие атомов окружения) - электронная конфигурация, спин, орбитальный и магнитный моменты и т.д.

Каждому типу локальной неоднородности сверхтонких взаимодействий соответствует свой параметр сверхтонкого взаимодействия, так называемый сверхтонкий параметр мессбауэровского спектра; электрическому монополю – сдвиг мессбауэровской линии δ ; электрическому квадрупольному – константа квадрупольного взаимодействия e^2qQ и параметр асимметрии η (или квадрупольное смещение компонент спектра ϵ); магнитному дипольному – сверхтонкое магнитное поле в области расположения ядра H_n .

Основными параметрами мессбауэровского спектра являются изомерный сдвиг, квадрупольное смещение, эффективное магнитное поле, ширина спектральной линии.

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

$$\delta = \delta_I + \delta_T$$

Параметр δ позволяет идентифицировать валентное состояние атомов, получать информацию как о фазовом составе исследуемого вещества, так и об особенностях электронной и кристаллической структуры исследуемых соединений.

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 .

$$\varepsilon = \frac{e^2 q Q}{4} \left(1 + \frac{\eta^2}{3}\right)^{1/2}$$

eQ - квадрупольный момент ядра, характеризующий пространственное распределение заряда в ядре;

eq - главная компонента тензора градиента электрического поля G ;

η - параметр асимметрии тензора;

$e^2 q Q$ – константа квадрупольного взаимодействия;

Квадрупольное смещение компонент спектра ε чувствительно к топологической и композиционной локальным неоднородностям, причем область чувствительности в случае квадрупольного электрического взаимодействия заметно больше, чем в случае монопольного электрического взаимодействия. Этот параметр дает полезную информацию как о симметрии ближайшего окружения мессбауэровских ядер (атомов), так и об электронной конфигурации и валентности атомов. Таким образом, квадрупольное смещение отражает особенности как электронной, так и кристаллической структуры вещества.

Сверхтонкое (эффективное) магнитное поле в области расположения ядра ^{57}Fe H_n состоит из нескольких вкладов, соответствующих различным механизмам сверхтонких магнитных взаимодействий. Данные о величине эффективного магнитного поля в магнито-упорядоченных системах дают информацию о локальных особенностях атомной, магнитной и электрической структурах исследуемого вещества.

Основными вкладами в поле H_n являются следующие микроскопические вклады:

H_{Fermi} – поле, обусловленное контактным взаимодействием Ферми с локализованными на ядре s-электронами остова собственного атома.

H_S – поле, создаваемое результирующим спином s электронов своей электронной обложки.

H_L – поле, создаваемое суммарным орбитальным моментом L электронов, принадлежащих мессбауэровскому атому.

H_{CE} – поле, обусловленное контактным взаимодействием ядра с электронами проводимости.

Также существуют макроскопические вклады, которые учитывают роль магнитных моментов ионов, окружающих мессбауэровский атом, и внешнее поле:

H_{dip} - поле, обусловленное диполь-дипольным взаимодействием ядра с локализованными магнитными моментами окружающих атомов.

H_{Lor} – поле Лоренца – поле, создаваемое непрерывной безграничной намагниченной средой внутри макроскопической полой сферой.

H_{dem} - размагничивающее поле, обусловленное пространственной ограниченностью образца.

H_0 - внешнее магнитное поле.

Сумму последних трех вкладов называют макроскопическим внутренним полем или локальным полем.

$$H_n = H_{\text{Fermi}} + H_L + H_S + H_{\text{CE}} + H_{\text{dip}} + H_{\text{Lor}} + H_{\text{dem}} + H_0$$

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

§2.2.2 Методы обработки мессбауэровских спектров

Для обработки и анализа мессбауэровских спектров были использованы методы модельной расшифровки, а также восстановления распределений сверхтонких параметров. Задача модельной расшифровки экспериментального спектра связана с поиском оптимальных значений физических параметров $\{a_i\}$, которые однозначно определяют огибающую спектра. Если эксперимент по эффекту Мессбауэра проводится в геометрии поглощения и образец достаточно «тонкий», то огибающая спектра может быть представлена в виде суперпозиции отдельных компонент [36]:

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

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 мессбауэровских 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 –

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

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

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

$$N_\infty(v) = N_0 + c(v - v_0)^2.$$

Здесь N_0 – интенсивность счета γ -квантов в отсутствие резонанса при нулевой скорости v_0 движения источника относительно поглотителя; c – степень кривизны параболы, определяемая геометрией проводимого эксперимента.

В результате обработки спектров дополнительно можно получить количественную информацию об исследуемом объекте в зависимости от внешних условий (температуры, напряженности поля и т.д.).

§2.2.3 Мессбауэровский спектрометр

Мессбауэровский спектр представляет собой 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 .

Измерения мессбауэровских спектров образцов проводятся на спектрометре. Спектрометр работает в геометрии поглощения в режиме постоянных ускорений в достаточно широком диапазоне: от температуры кипения жидкого гелия 4,8 К до комнатной температуры 300 К.

На рис. 2.3 представлена функциональная схема мессбауэровского спектрометра.

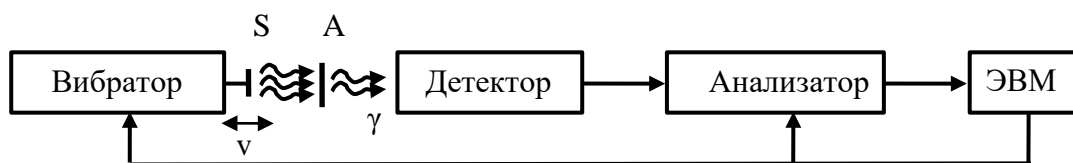


Рисунок 2.3 Функциональная схема мессбауэровского спектрометра.

Здесь **S** – источник γ -квантов мессбауэровского перехода (мессбауэровский 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 мессбауэровского спектрометра и их функции:

- вибратор обеспечивает заданную форму временной зависимости доплеровской скорости движения источника относительно поглотителя (обратная связь с ЭВМ);

- детектор фиксирует акты резонансного поглощения (рассеяния, испускания) γ -квантов или испускания электронов конверсии (вторичных рентгеновских квантов) и формирует электрические импульсы;

- модулятор приводит в движение плексигласовую бюксу

- анализатор обеспечивает дискриминацию, сортировку и накопление электрических импульсов, то есть регистрирует акты поглощения γ -квантов, сформированные спектром.

- ЭВМ осуществляет сбор информации и управление электронными блоками мессбауэровского спектрометра.

Регистрация производится такими устройствами, как сцинтиляционным, полупроводниковым, резонансным детекторами или же газовыми пропорциональными счетчиками.

В результате регистрации формируется временная последовательность электрических импульсов, соответствующих различным доплеровским скоростям в соответствии с законом изменения скорости движения источника относительно поглотителя [35].

§2.2.4. Методика проведения мессбауэровских исследований при низких температурах



Рисунок 2.4 Установка для проведения мессбауэровского эксперимента. Азотный криостат.

Малогобаритный криогенный комплекс предназначен для проведения гамма-резонансных (мессбауэровских) измерений в диапазоне температур от 53 до 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.

Измерения мессбауэровских спектров проводились на спектрометре MS-1104Em в геометрии поглощения в режиме постоянных ускорений с треугольной формой временной зависимости доплеровской скорости движения поглотителя относительно источника при температурах 300 К и 80 К. В качестве источника γ -квантов использовался мессбауэровский источник был ^{57}Co в матрице Rh, калибровка проводилась с помощью эталонного образца $\alpha\text{-Fe}$. Обработка и анализ спектров проводились методами модельной расшифровки парциальных спектров и восстановления распределения сверхтонких параметров спектра с помощью программы SpectrRelax [37]. Значения сдвигов мессбауэровской линии, полученные в ходе работы, указаны относительно ОЦК Fe.

§2.3 Проведение магнитных исследований

§2.3.1 Методика проведения измерений намагниченности

Исследования намагниченности проводились на физическом факультете МГУ в лаборатории Н.С. Перова на вибрационном магнитометре фирмы «Lake Shore». На данном магнитометре можно проводить измерения в полях до 23 кЭ при комнатной температуре и до 16 кЭ в диапазоне температур от гелия до 1000°С. При температурных измерениях используется азот, гелий, аргон. 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 четырех основных блоков (рис. 2.5): электромагнит, который питается постоянным током от блока питания; блок вибратора; блок регулировок и измерения сигналов (электроники).

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 файбергласса.

Для получения достоверных результатов проводится тщательное позиционирование образца по отношению к детектирующим катушкам, которые расположены на полюсах электромагнита. Шток с образцом приводится в движение под действием генератора механических колебаний. Индуцируемый в четырех приемных катушках

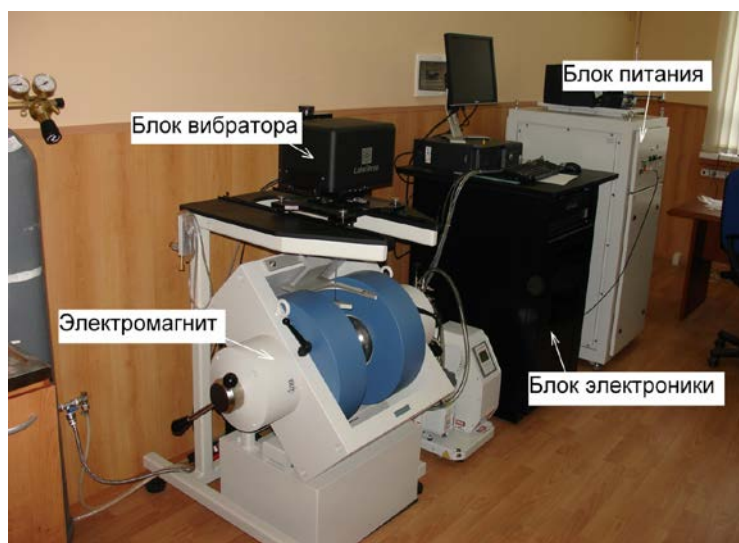


Рисунок 2.5 Вибрационный магнитометр фирмы «Lake Shore».

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 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 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.

Блок питания электромагнита может вырабатывать постоянный электрический ток до 100 А. Управление блоком питания электромагнита осуществляется с помощью ЦАП, подключенного к компьютеру.

Для проведения низкотемпературных измерений установка имеет специальную низко-температурную приставку (продувной криостат). Принцип действия приставки основан на продуве хладагента (паров жидкого гелия или азота) через объем, 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].

§2.3.2 Методика проведения измерений магнитной восприимчивости

Измерения зависимости восприимчивости от температуры проводились на физическом факультете МГУ в лаборатории В.И. Максимочкина на приборе Карраbridges MFK1-A, действие которого основано на измерениях изменений индуктивности. Прибор предназначен для измерения магнитной восприимчивости горных пород и ее анизотропии, а также диа- и парамагнитных веществ и образцов ферромагнитных веществ в малых количествах в диапазоне температур от -196 до 700 °С. Для измерений подходят образцы кубической или цилиндрической формы объемом от 0,25 до 1,5 см³, а также порошки. Частота переменного магнитного поля – 976 Гц, диапазон полей – 2 А/м – 450 А/м. Прибор автоматизирован и управляется с помощью компьютера [39].

ГЛАВА 3. МЕССБАУЭРОВСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ МАНГАНИТОВ ЛАНТАНА, ЛЕГИРОВАННЫХ АТОМАМИ СТРОНЦИЯ

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

Выше было изложено, что в соединениях легированных манганитов лантана установлены следующие структурные модификации: ромбоэдрическая $R-3c$ и орторомбические $PnmaI$ и $PnmaII$ фазы, разница между которыми, в первую очередь, состоит в различной степени искажения решетки, а также в существовании различного магнитного порядка при понижении температуры. Изменения в структуре контролируются значением избыточной концентрацией межузельного кислорода, соотношением трех- и четырехвалентных атомов марганца, и содержанием примеси. Незначительное изменение этих параметров приводит к кардинальным фазовым превращениям в структуре образцов. Мессбауэровская спектроскопия дает возможность получить информацию о ближайшем локальном окружении атомов железа, поскольку параметры мессбауэровских спектров чувствительны к малейшим изменениям электронной плотности в области расположения ядра. Применение данного метода позволяет установить связь между параметрами мессбауэровских спектров и типом структурных модификаций, образующихся в результате фазовых переходов.

При исследовании фазового расслоения важно идентифицировать каждую фазу и оценить ее вклад. Для решения данной задачи необходимо, в первую очередь, исследовать однофазные образцы $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_{3+\delta}$ и разобраться с влиянием основных факторов: смешанной валентности ионов Mn и наличием избыточного кислорода в системе. Это связано с тем, что при легировании, двухвалентный элемент замещает трехвалентный La, при этом часть ионов Mn^{3+} переходит в Mn^{4+} , и кислород, приходящий с Mn^{4+} , занимает вакантные кислородные позиции в решетке, а затем межузельные позиции.

Для предварительного анализа были измерены мессбауэровские спектры легированных манганитов лантана нестехиометрического состава при комнатной температуре в широком диапазоне скоростей ($v = \pm 11$ мм/с). По данным рентгенофазового анализа для всех x синтезировалась ромбоэдрическая фаза (пространственная группа $R\text{-}3c$) [28]. Спектры образцов представляли собой квадрупольные дублеты, секстеты в спектрах отсутствовали (рис. 3.1).

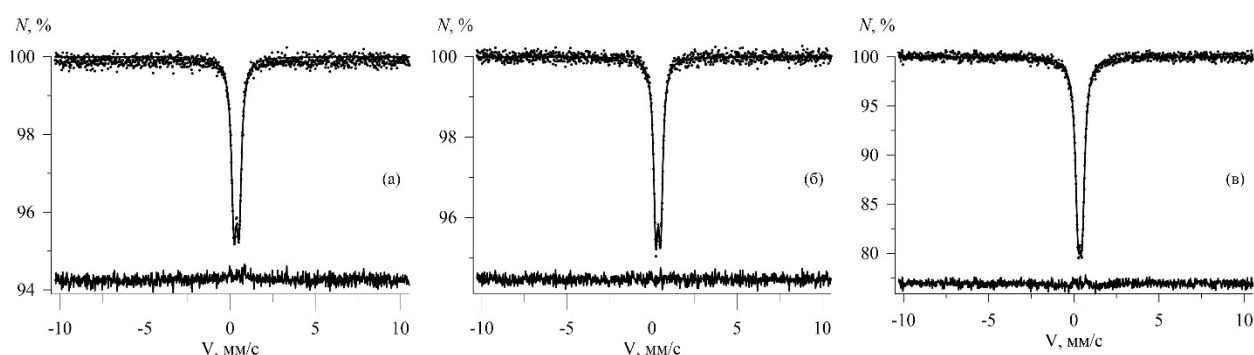


Рисунок 3.1 Мессбауэровские спектры манганитов лантана нестехиометрического состава, легированных Sr: (a) – 5%, (b) – 10%, (c) – 20%, измеренные при комнатной температуре в широком диапазоне скоростей.

Так как при комнатной температуре образцы парамагнитные, то для дальнейшего детального анализа образцов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_{3+\delta}$ были получены спектры в более узком диапазоне скоростей (рис. 3.2). Обработка спектров осуществлялась путем восстановления распределения квадрупольных смещений. Полученные параметры мессбауэровских спектров, соответствующих фазе $R\text{-}3c$, представлены в табл. 3.1.

Таблица 3.1 Параметры мессбауэровских спектров ядер ^{57}Fe в образцах $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_{3+\delta}$ ($x=0.05, 0.10, 0.20$) нестехиометрического состава для фазы $R\text{-}3c$, измеренных при комнатной температуре: средние и максимальные значения сдвига мессбауэровской линии δ и квадрупольного расщепления Δ , полученные для данных экспериментальных спектров.

Параметры парциального спектра	T = 300K		
	5% Sr	10% Sr	20% Sr
$\langle\delta\rangle$, мм/с	0.367 ± 0.001	0.365 ± 0.001	0.362 ± 0.001
$\langle\Delta\rangle$, мм/с	0.332 ± 0.001	0.304 ± 0.003	0.386 ± 0.006
δ_{\max} , мм/с	0.366 ± 0.001	0.364 ± 0.002	0.363 ± 0.001
Δ_{\max} , мм/с	0.276 ± 0.012	0.258 ± 0.010	0.196 ± 0.010

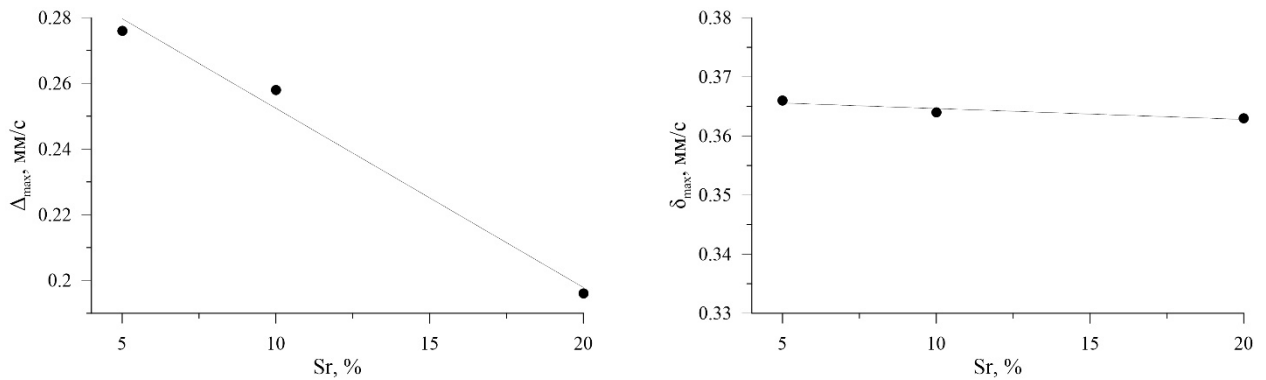


Рисунок 3.3 Зависимость величины максимальных значений сдвига мессбауэровской линии и квадрупольного расщепления от содержания стронция для спектров ядер ^{57}Fe в фазе $R-3c$.

Значения $\langle\delta\rangle$ и δ_{\max} практически одинаковы для всех трех экспериментальных спектров и характерны для трехвалентных атомов железа в высокоспиновом состоянии, находящихся в октаэдрическом кислородном окружении. При увеличении содержания стронция для ромбоэдрической фазы наблюдается уменьшение величины Δ_{\max} , которое имеет минимальное значение при $x = 0.20$ ($\Delta_{\max} = 0.196$). Полученные параметры хорошо коррелируют с данными работ [40,41]. Так, например, в работе [42] в аналогичном соединении с 18% Sr величина квадрупольного расщепления составляла 0.18 мм/с. Нужно отметить, что для $x=0.20$ фаза $R-3c$ соединения

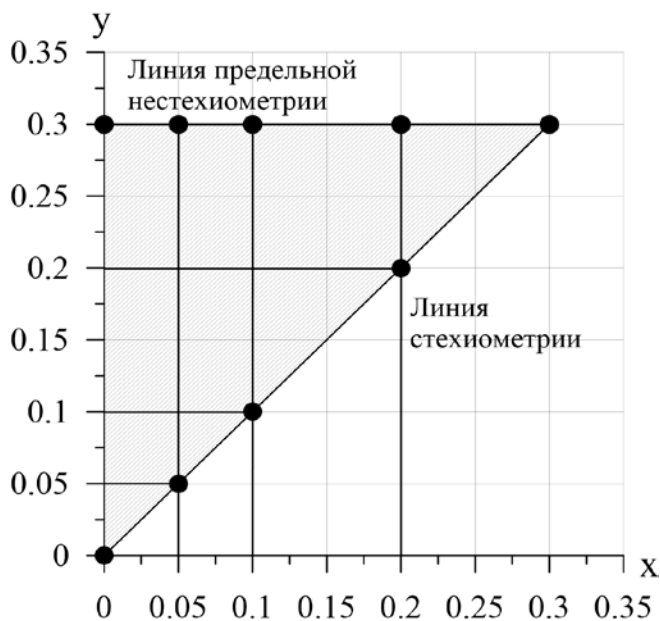


Рисунок 3.4 Зависимость концентрации ионов Mn^{4+} от содержания стронция в соединении $\text{La}_{1-x}^{3+}\text{Sr}_x^{2+}\text{Mn}_y^{4+}\text{Mn}_{1-y}^{3+}\text{Fe}_{0.02}^{3+}\text{O}_{3+\delta}^{2-}$.

$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_{3+\delta}$ стабильна. Для нее характерно наименьшее количество межузельного кислорода [26-29].

Используя данные йодометрического титрования [26-28] и электронейтральность, нами была построена на зависимость концентрации ионов Mn^{4+} от содержания стронция в $\text{La}_{1-x}^{3+}\text{Sr}_x^{2+}\text{Mn}_y^{4+}\text{Mn}_{1-y}^{3+}\text{Fe}_{0.02}^{3+}\text{O}_{3+\delta}^{2-}$ (рис. 3.4). Как видно на рисунке, концентрация атомов Mn^{4+} не

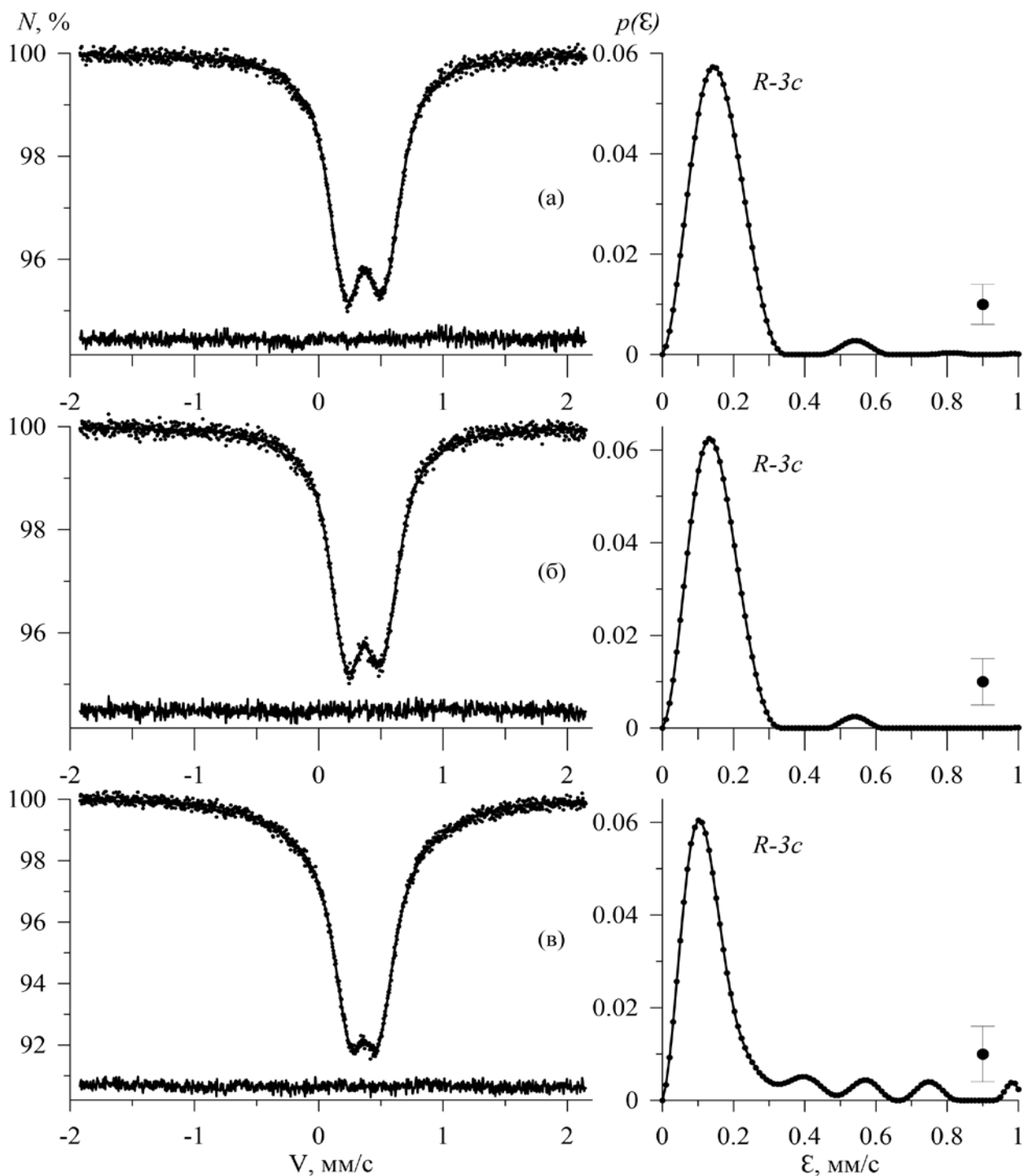


Рисунок 3.2 Мессбауэровские спектры манганитов лантана нестехиометрического состава, легированных Sr: (а) – 5%, (б) – 10%, (с) – 20%, измеренные при комнатной температуре.

меняется для всех исследуемых нами образцов. Поскольку $\delta = \frac{y-x}{2}$, а y остается постоянным, с ростом концентрации стронция уменьшается количество межузельного кислорода. Такие изменения приводят к уменьшению градиента электрического поля в области расположения ядра атома Fe, обусловленного пространственным перераспределением заряда

окружающих его атомов. Уменьшение величины Δ_{\max} также свидетельствует об уменьшении искажения ближайшего окружения ионов железа.

Рассмотрев рис. 3.2, можно отметить одну особенность: кроме основного максимума на распределении, соответствующего ромбоэдрической фазе, в области значений квадрупольного смещения ϵ от 0.5 мм/с появляются еще несколько небольших максимумов. Наличие этих пиков приводит к немонотонной зависимости средних значений квадрупольного расщепления $\langle\Delta\rangle$ от содержания стронция.

Подобные особенности встречаются при исследовании аналогичных соединений [42, 43]. Такие максимумы в распределении соответствуют квадрупольным дублетам с большими значениями квадрупольных смещений.

Так, авторы работы [42] полагают, что наличие этих дублетов обусловлено большими искажениями решетки, которые могут иметь различные объяснения: 1. ионы Fe могут находиться как внутри зерна, так и на его границе, 2. наличие атомов Fe с разным числом соседей Fe-Mn. Авторы работы [43] подобный дополнительный парциальный спектр приписывают магнитной составляющей с $H = 3.41$ Т.

В данной работе было проведено сравнение спектров исследуемых соединений, измеренных в ходе данной работы, со спектрами этих же соединений, исследуемых сразу после синтеза. Мессбауэровские спектры данных образцов представлены на рис. 3.2 а, параметры – в табл. 1а.

Таблица 1а. Параметры мессбауэровских спектров ядер ^{57}Fe в образцах $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_{3+\delta}$ ($x=0.05, 0.10, 0.20$) нестехиометрического состава для фазы *R-3c*, измеренных при комнатной температуре сразу после синтеза: средние и максимальные значения сдвига мессбауэровской линии δ и квадрупольного расщепления Δ .

Параметры парциального спектра	T = 300K		
	5% Sr	10% Sr	20% Sr
$\langle\delta\rangle$, мм/с	0.367±0.001	0.365±0.001	0.362±0.001
$\langle\Delta\rangle$, мм/с	0.323±0.004	0.317±0.003	0.355±0.002
δ_{\max} , мм/с	0.362±0.002	0.363±0.001	0.363±0.002
Δ_{\max} , мм/с	0.276±0.008	0.266±0.008	0.228±0.018

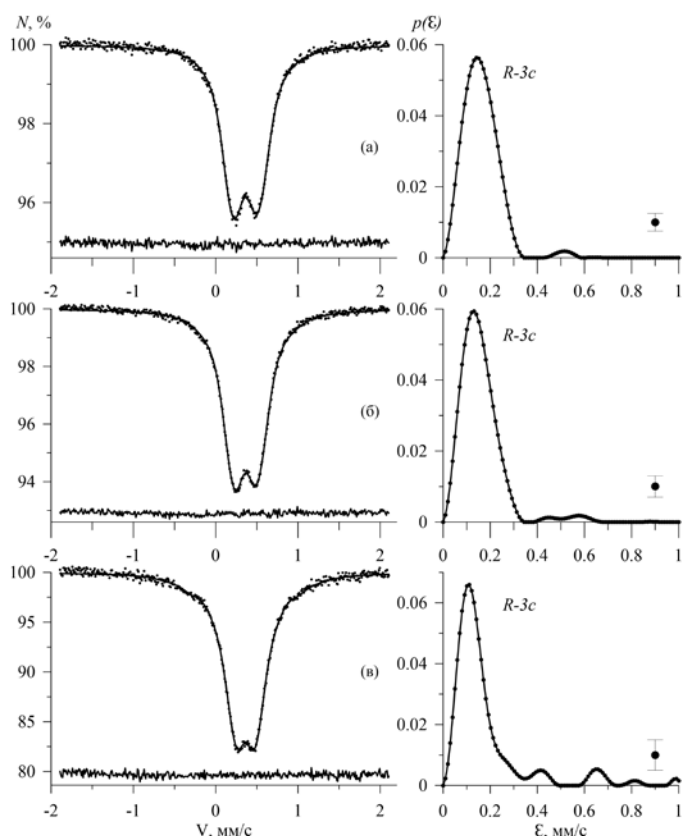


Рисунок 3.2а Мессбауэровские спектры манганитов лантана нестехиометрического состава, легированных Sr: (а) – 5%, (б) – 10%, (с) – 20%, измеренные при комнатной температуре сразу после отжига [26-29].

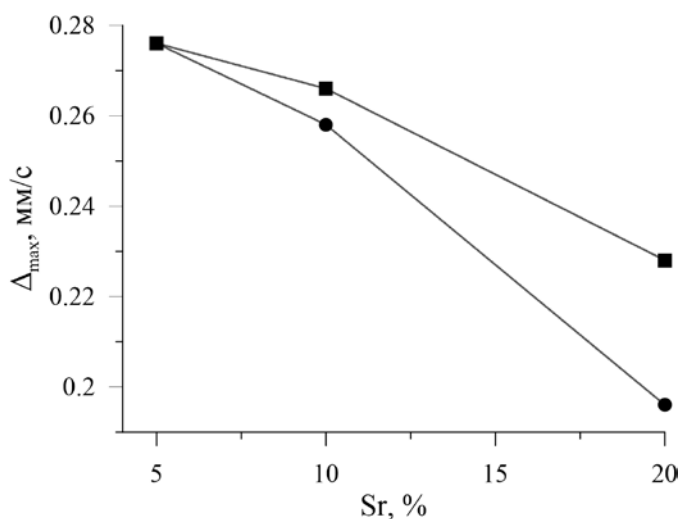


Рисунок 3.5 Зависимость Δ_{\max} от содержания стронция для спектров ядер ^{57}Fe в фазе $R-3c$ (■- для спектров образцов, измеренных сразу после отжига, ●- для спектров образцов, подвергшихся “старению”).

В результате старения образцов наблюдается уменьшение величины максимального значения квадрупольного расщепления Δ_{\max} , отвечающего за искажение локальной симметрии окружения (рис. 3.5). В случае состаренных образцов среднее значение $\langle \Delta \rangle$ увеличилось благодаря возрастанию относительной интенсивности дублетов с большим значением квадрупольного расщепления. Оставляя этот вопрос открытым, мы полагаем, что помимо вышеизложенных причин, такие изменения могут быть связаны с дополнительным избыточным кислородом, который проникает в образцы со временем в позиции близкими к атомам железа. Также можно предположить, что уменьшение максимального значения квадрупольного расщепления Δ_{\max} свидетельствует о различных структурных превращениях, приводящих систему к более равновесному состоянию.

Для дальнейшего исследования были проведены измерения образцов при температуре 80 К (рис. 3.6). Параметры мессбауэровских спектров исследуемых образцов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_{3+\delta}$ ($x = 0.05, 0.10, 0.20$) представлены в табл. 3.2. Все мессбауэровские спектры представляют собой секстеты с уширенными линиями, имеющими характерную для релаксационных спектров форму.

Обработка спектров образцов проводилась путем восстановления распределения сверхтонкого магнитного поля с использованием модели многоуровневой суперпарамагнитной релаксации [44]. Мессбауэровские спектры образцов при температуре 80 К имеют релаксационный характер, свойственный суперпарамагнитным частицам.

Поскольку анализ рентгеновских дифрактограмм исследованных в работе образцов (рис. 2.1, 2.2), не выявил присутствия мелких частиц (линии узкие) в образцах исследуемой системы, можно предположить, что релаксационный характер спектров обусловлен наличием небольших магнитных кластеров различных размеров с различной температурой блокировки, которые ведут себя подобно суперпарамагнитным частицам. Температура, при которой характеристическое время флуктуаций магнитного момента частицы экспоненциально меняется с температурой, и намагниченность быстро приходит в устойчивое состояние при понижении температуры, называется температурой блокировки T_b . В нашем случае T_b для всех образцов лежит выше 80 К.

Таблица 3.2 Параметры мессбауэровских спектров ядер ^{57}Fe в образцах $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_{3+\delta}$ ($x=0.05, 0.10, 0.20$) нестехиометрического состава для фазы $R-3c$, измеренных при 80К: δ – сдвиг мессбауэровской линии, ε – квадрупольное смещение, H_n – сверхтонкое магнитное поле, α – параметр релаксационной модели.

x, Sr	Параметры парциальных спектров			
	δ_{\max} , ММ/с	ε_{\max} , ММ/с	$H_{n \max}$, КЭ	α_{\max}
0.05	0.502±0.021	-0.02±0.02	481±6	8.1±1.5
0.10	0.492±0.014	-0.02±0.01	521±5	8.1±1.1
0.20	0.518±0.005	0.02±0.01	502±2	11.3±0.9

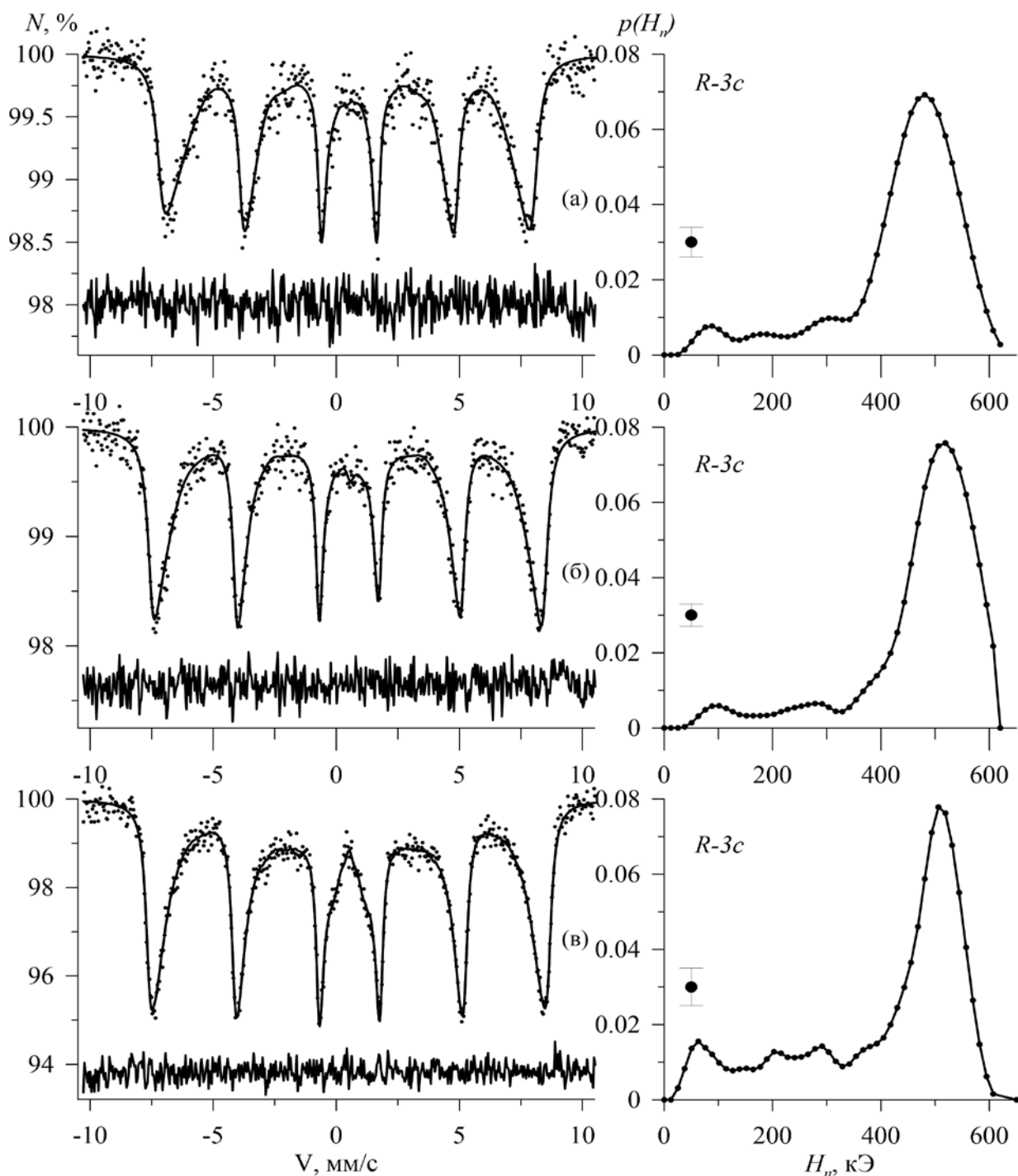


Рисунок 3.6 Мессбауэровские спектры манганитов лантана нестехиометрического состава, легированных Sr: (a) – 5%, (b) – 10%, (c) – 20%, измеренные при 80К .

Существование аналогичных кластеров размером 8–20 Å в системах легированных манганитов лантана стехиометрического состава было выявлено в работах [40, 45].

Для примерной оценки размеров кластеров в модели многоуровневой суперпарамагнитной релаксации был проведен расчет варьируемого параметра α , равного отношению энергии магнитной анизотропии к энергии

тепловых колебаний $\alpha = \frac{K_{\text{eff}}V}{k_B T}$ (K_{eff} – эффективная константа магнитной анизотропии, V – объем частицы, k_B – константа Больцмана, T – температура). Для образцов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_{3+\delta}$ при 80 К параметр α был примерно одинаков и равен ~ 10 (табл. 3.2). Если считать, что константы магнитной анизотропии существенно не отличаются, можно утверждать, что размеры магнитных кластеров примерно одинаковы для всех исследуемых образцов.

Для спектров всех исследуемых образцов, измеренных при температуре 80 К, с ростом содержания Sr, также, как и в случае спектров, измеренных при комнатной температуре, наблюдается присутствие только одной ромбоэдрической фазы. Значение квадрупольного смещения ε примерно одинаково для всех образцов (табл. 3.2).

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

Как было описано выше, структурное фазовое расслоение для легированных манганитов лантана представляет собой сосуществование в образцах смеси трех орторомбических фаз $PnmaI$, $PnmaII$ и $PnmaII^*$. Такое расслоение обусловлено мартенситными фазовыми превращениями, при которых происходит коллективный сдвиг атомов [23,46,47]. В рамках работы для нас было важно выявить фазовое расслоение в образцах и оценить вклад каждой фазы, определить параметры мессбауэровских спектров для каждой из фаз, характерных для стехиометрического состава.

После вакуумного отжига образцы достигают стехиометрического состава ($\delta = 0$), при этом ромбоэдрическая фаза, характерная для нестехиометрического состава, переходит в смесь трех орторомбических фаз $PnmaI$, $PnmaII^*$ и $PnmaII$.

По аналогии с исследованиями легированных манганитов лантана нестехиометрического состава, образцы $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_3$ ($x = 0.05, 0.10, 0.20$) также предварительно были измерены при комнатной температуре в

широком диапазоне скоростей (рис. 3.7). В отличие от спектров нестехиометрического состава (фаза $R-3c$), мессбауэровские спектры всех исследуемых легированных соединений стехиометрического состава, получаемого при вакуумном отжиге, представляли собой дублеты с большим квадрупольным расщеплением, секстеты в спектрах отсутствовали.

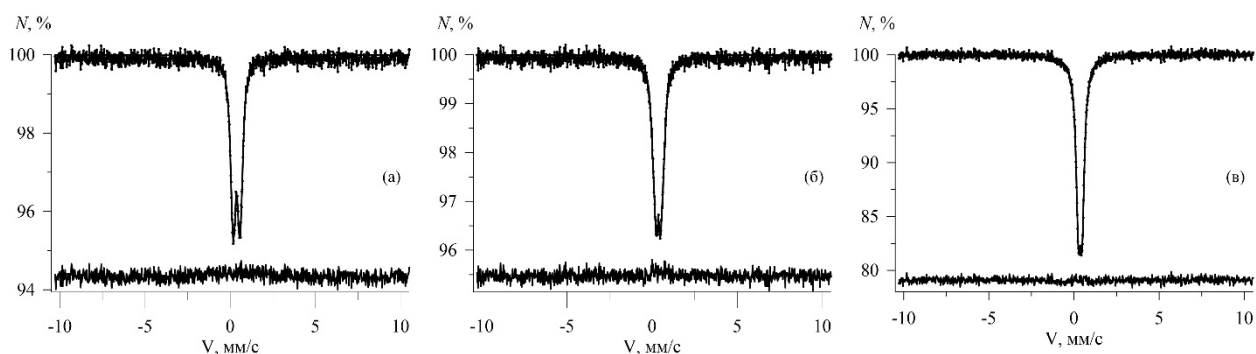


Рисунок 3.7 Мессбауэровские спектры манганитов лантана стехиометрического состава, легированных Sr: (a) – 5%, (b) – 10%, (c) – 20%, измеренные при комнатной температуре в широком диапазоне скоростей.

Для более тщательного исследования были получены спектры исследуемых образцов в узком диапазоне скоростей при температуре $T = 300$ К. Обработка спектров осуществлялась путем восстановления распределения квадрупольных смещений. Мессбауэровские спектры и соответствующие им распределения $p(\epsilon)$ для соединения $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_3$ стехиометрического состава приведены на рис. 3.8. Параметры мессбауэровских спектров представлены в табл. 3.3.

Таблица 3.3 Параметры мессбауэровских спектров ядер ^{57}Fe в образцах $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_3$ ($x=0.05, 0.10, 0.20$) стехиометрического состава, измеренных при комнатной температуре: средние и максимальные значения сдвига мессбауэровской линии δ и квадрупольного расщепления Δ , полученные для данных экспериментальных спектров.

Параметры парциального спектра	T = 300K		
	5% Sr	10% Sr	20% Sr
$\langle\delta\rangle$, мм/с	0.375 ± 0.001	0.371 ± 0.001	0.366 ± 0.001
$\langle\Delta\rangle$, мм/с	0.423 ± 0.001	0.377 ± 0.001	0.395 ± 0.003
δ_{\max} , мм/с	0.375 ± 0.002	0.373 ± 0.001	0.366 ± 0.001
Δ_{\max} , мм/с	0.396 ± 0.014	0.238 ± 0.001	0.232 ± 0.010

Формы распределений $p(\varepsilon)$ для образцов, легированных 5% и 10% Sr, имеют ярко выраженный модальный характер, что свидетельствует об образовании фазового-расслоенного состояния из орторомбических фаз при $x \leq 0.10$. Можно предположить, что для $x = 0.05$ пик с максимальной интенсивностью соответствует орторомбической фазе $PnmaII^*$ ($\varepsilon \sim 0.3$ мм/с). Как видно на рисунке, в распределении также присутствуют два других пика с меньшими интенсивностями. Мы их приписываем фазам $PnmaII$ и $PnmaI$ [26-29]. При $x = 0.10$ наблюдаются два основных пика, перекрывающихся друг с другом. Они соответствуют фазам $PnmaI$ ($\varepsilon \sim 0.12$ мм/с) и $PnmaII^*$ ($\varepsilon \sim 0.3$ мм/с). Также заметен слабо проявляющийся пик, который можно приписать фазе $PnmaII$. Для образца, содержащего 20% Sr, характерно наличие одной ромбоэдрической фазы. То есть можно утверждать, что при данном содержании стронция не происходит формирование орторомбических фаз.

Для более точной идентификации фаз в образцах с 5% и 10% Sr, и определения величины вклада была проведена расшифровка распределений, представленного в виде спектра. Каждый спектр был описан комбинацией из трех синглетов с Гауссовой формой линии, параметры которых представлены в табл. 3.4.

Таблица 3.4 Параметры мессбауэровских спектров ядер ^{57}Fe в образцах $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_3$ ($x=0.05, 0.10, 0.20$) стехиометрического состава для фазы $R\text{-}\mathcal{3}c$, измеренных при комнатной температуре: значения сдвига мессбауэровской линии δ и квадрупольного смещения ε .

№ парциального спектра	Параметры парциального спектра	Процентное содержание стронция	
		5% Sr	10% Sr
1 $Pnma I$	ε_1 , мм/с	0.140 ± 0.008	0.110 ± 0.001
	I, %	28.1 ± 15.0	49.5 ± 4.0
2 $Pnma II^*$	ε_2 , мм/с	0.239 ± 0.002	0.234 ± 0.008
	I, %	70.9 ± 14.0	48.1 ± 5.0
3 $Pnma II$	ε_3 , мм/с	0.618 ± 0.007	0.608 ± 0.004
	I, %	1.0 ± 1.3	2.4 ± 1.6

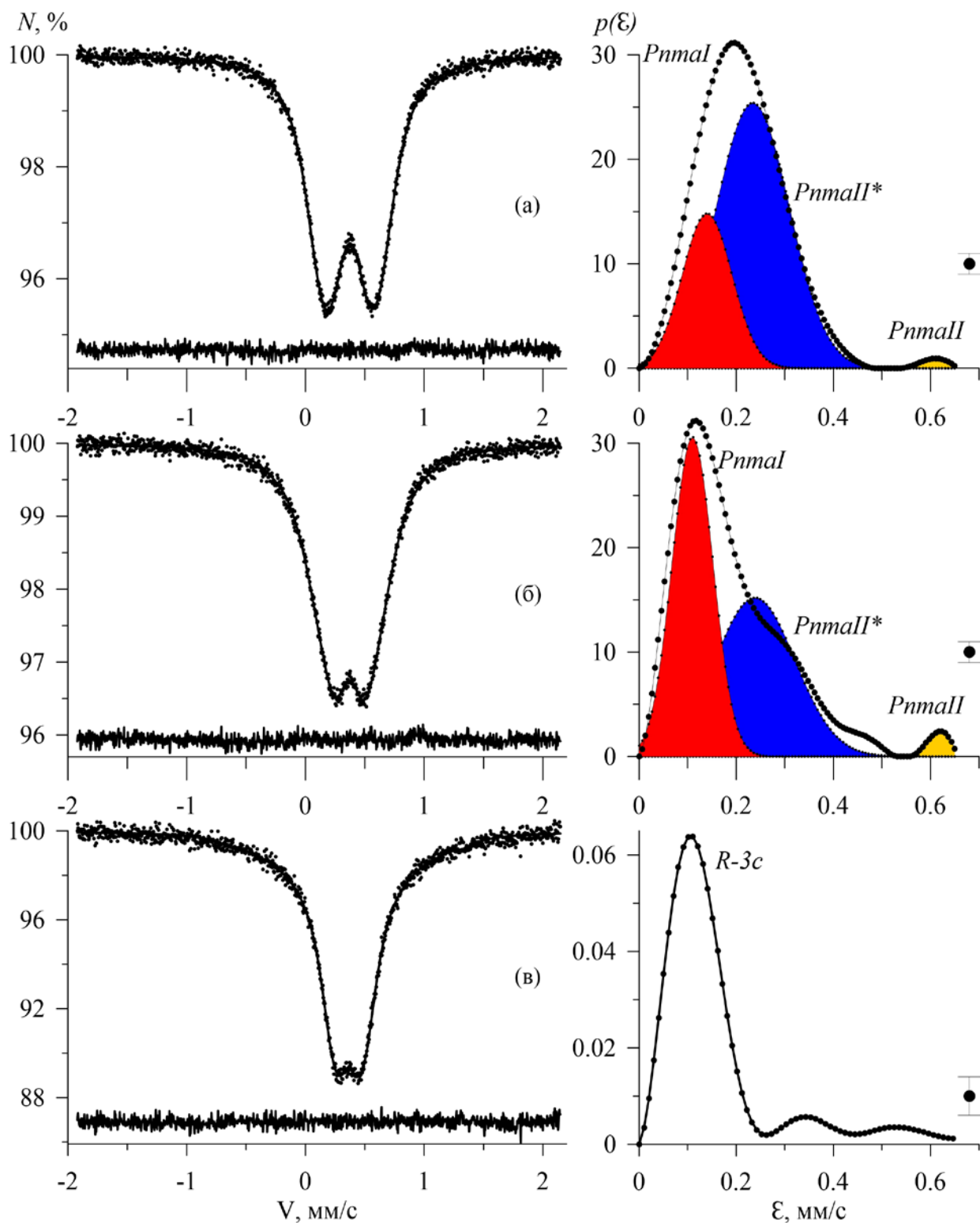


Рисунок 3.8 Мессбауэровские спектры манганитов лантана стехиометрического состава, легированных Sr: (a) – 5%, (b) – 10%, (c) – 20%, измеренные при комнатной температуре.

Как было отмечено ранее, при легировании формирование фазово-расслоенной системы сопровождается переходом части ионов Mn^{3+} в Mn^{4+} .

Известно, что ионный радиус Mn^{4+} меньше, чем у Mn^{3+} . В результате наблюдается нарушение симметрии кислородной среды и образуются вакантные места, которые занимает кислород, приходящий с ионами Mn^{4+} . Фаза $PnmaI$ считается более высокосимметричной по сравнению с $PnmaII$.

Согласно данным табл. 3.4, значение квадрупольного расщепления уменьшается с ростом содержания Sr, что соответствует уменьшению искажения ближайшего окружения ионов железа. Согласно данным работы [26], фаза $PnmaII$ имеет строго стехиометрический состав (межузельный кислород отсутствует $\delta = 0$), где присутствуют только Ян-Теллеровские ионы Mn^{3+} , и за счет эффекта Яна-Теллера, данная модификация является самой искаженной по структуре, соответственно парциальный спектр 3 с наибольшим значением квадрупольного расщепления будет соответствовать орторомбической фазе $PnmaII$. При окислении, с постепенным переходом Mn^{3+} в Mn^{4+} , начинают формироваться промежуточная фаза $PnmaII^*$ и фаза $PnmaI$. Содержание орторомбической фазы $PnmaI$ увеличивается с ростом доли ионов Mn^{4+} . Появление ионов Mn^{4+} разрушает орбитальный порядок и приводит к уменьшению искажения структуры, и к переходу в другую более высокосимметричную структурную модификацию. За счет приходящего кислорода, занимающего междуузельные позиции, также наблюдается

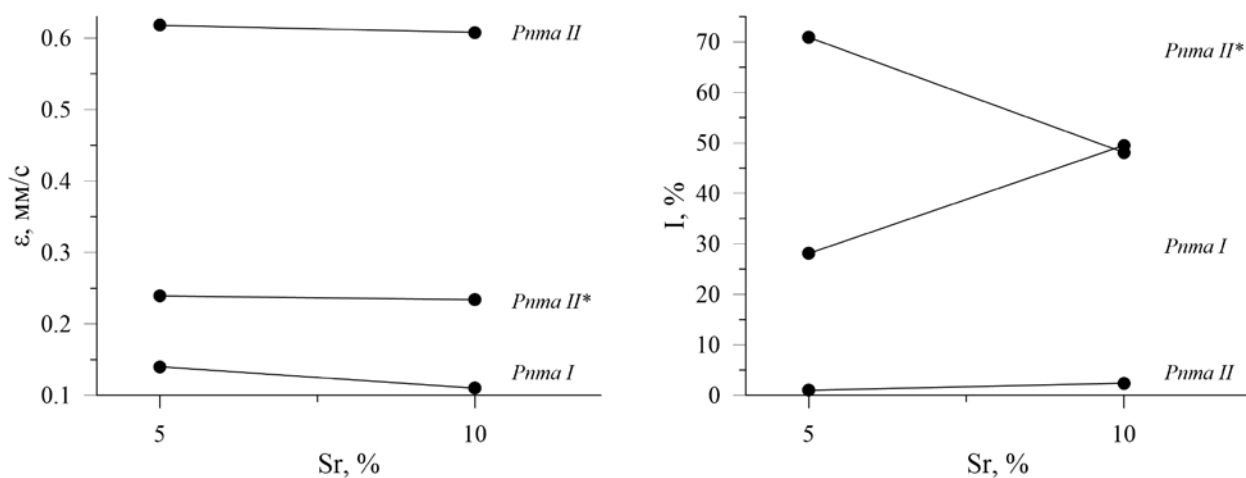


Рисунок 3.9 Зависимость величины квадрупольного смещения и относительной интенсивности вкладов парциальных спектров от содержания стронция для спектров ядер ^{57}Fe для образцов стехиометрического состава.

искажение локальной симметрии окружения, но меньшее, по сравнению с тем, которое возникает под влиянием эффекта Яна-Теллера в фазе $PnmaII$. Наибольшее количество ионов Mn^{4+} наблюдается в фазе $PnmaI$, следовательно, парциальный спектр 1 с наименьшим значением квадрупольного расщепления будет соответствовать фазе $PnmaI$. Аналогично, парциальный спектр 2 – промежуточной фазе $PnmaII^*$.

Таким образом, максимум в $\rho(\Delta)$ с максимальным значением Δ имеет локальное окружение, соответствующее фазе $PnmaII$ с максимальными искажениями решетки, связанными с эффектом Яна-Теллера. Максимум в $\rho(\Delta)$ с минимальным значением Δ имеет локальное окружение, соответствующее фазе $PnmaI$ с минимальным искажением окружения, в которой орбитальный порядок разрушен и которая является более симметричной по сравнению с $PnmaII$. Промежуточный максимум в $\rho(\Delta)$ связан с промежуточной фазой $PnmaII^*$.

По данным литературы [26-29], при $x > 0.10$ фазы $PnmaII$ и $PnmaII^*$ не образуются ни при каких термообработках. То есть с ростом содержания Sr (и, соответственно, с ростом содержания ионов Mn^{4+}) орбитальный порядок, связанный с эффектом Яна-Теллера, быстро разрушается и при $x > 0.10$ формируется только орторомбическая фаза $PnmaI$ с более высокой симметрией окружения. При $x = 0.20$ происходит подавление фазы $PnmaI$ и формируется только ромбоэдрическая фаза.

Полученные значения сдвигов мессбауэровской линии для всех парциальных спектров соответствуют трехвалентным атомам железа в высокоспиновом состоянии.

Таким образом, можно утверждать, что после отжига в образцах формируется фазово-расслоенная система, состоящая из трех орторомбических фаз. При увеличении концентрации стронция в образцах происходит переход фазы $PnmaII$ в фазу $PnmaI$ через промежуточную орторомбическую фазу $PnmaII^*$.

По аналогии с исследованием образцов нестехиометрического состава, в работе было проведено сравнение спектров исследуемых соединений, измеренных в ходе данной работы, со спектрами этих же соединений, измеренных сразу после отжига [26-29]. Мессбауэровские спектры образцов, измеренных сразу после отжига, представлены на рис.3.8а., параметры спектров – в таб. 3.3а.

Таблица 3а Параметры мессбауэровских спектров ядер ^{57}Fe в образцах $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_3$ ($x=0.05, 0.10, 0.20$) стехиометрического состава, измеренных при комнатной температуре: средние и максимальные значения сдвига мессбауэровской линии δ и квадрупольного расщепления Δ .

Параметры парциального спектра	T = 300K		
	5% Sr	10% Sr	20% Sr
$\langle\delta\rangle$, мм/с	0.375 ± 0.001	0.372 ± 0.001	0.366 ± 0.001
$\langle\Delta\rangle$, мм/с	0.620 ± 0.001	0.459 ± 0.001	0.341 ± 0.001
δ_{max} , мм/с	0.374 ± 0.001	0.372 ± 0.001	0.366 ± 0.001
Δ_{max} , мм/с	0.584 ± 0.016	0.326 ± 0.001	0.199 ± 0.006

Анализируя распределения, средние и максимальные значения величин квадрупольного расщепления, можно сделать вывод о том, что в соединении преобладают две орторомбические фазы $PnmaII^*$ и $PnmaII$, характеризующиеся большими искажениями решетки. Кроме того, в образце имеется небольшой вклад от только начинающейся образовываться фазы $PnmaI$. При дальнейшем увеличении содержания Sr наблюдается перераспределение вкладов от парциальных спектров фаз. При $x = 0.10$ основная фаза – $PnmaI$ ($\epsilon \sim 0.12$ мм/с). Слабо проявляющиеся пики с меньшими интенсивностями соответствуют фазам $PnmaII^*$ и $PnmaII$. При $x = 0.20$ образуется только фаза $R-3c$.

Как видно на рис. 3.8 и 3.8а, спектры “состаренных” образцов разительно отличаются от спектров, измеренных сразу после отжига. Можно заметить, что в образцах, измеренных сразу после отжига, усилен эффект Яна-Теллера и орбитальный порядок разрушается труднее. При $x = 0.05$ основной вклад составляют фазы, характеризующиеся наличием ян-

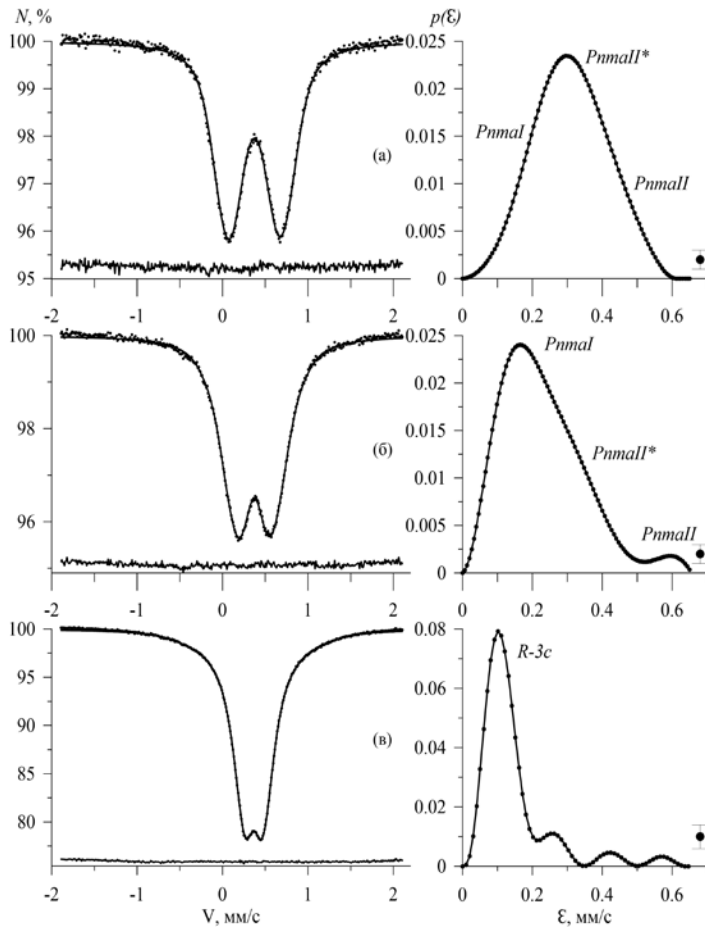


Рисунок 3.8а Мессбауэровские спектры манганитов лантана стехиометрического состава, легированных Sr: (а) – 5%, (б) – 10%, (с) – 20%, измеренные при комнатной температуре сразу после отжига [26-29].

теллеровских ионов. Образцы с $x = 0.1$ занимают промежуточное состояние. В нашем случае, при 5% Sr оба фактора являются конкурирующими между собой, а при 10% Sr преобладающим фактором в искажении локального окружения является изменение соотношения валентных состояний марганца Mn^{3+}/Mn^{4+} , связанное с проникновением со временем дополнительного кислорода в структуру. Такое перераспределение вкладов парциальных спектров в идентичных образцах подтвер-

ждается уменьшением максимального значения величины квадрупольного расщепления Δ (рис. 9). При $x = 0.20$ в обоих случаях образуются только ромбоэдрические модификации, по параметрам приблизительно

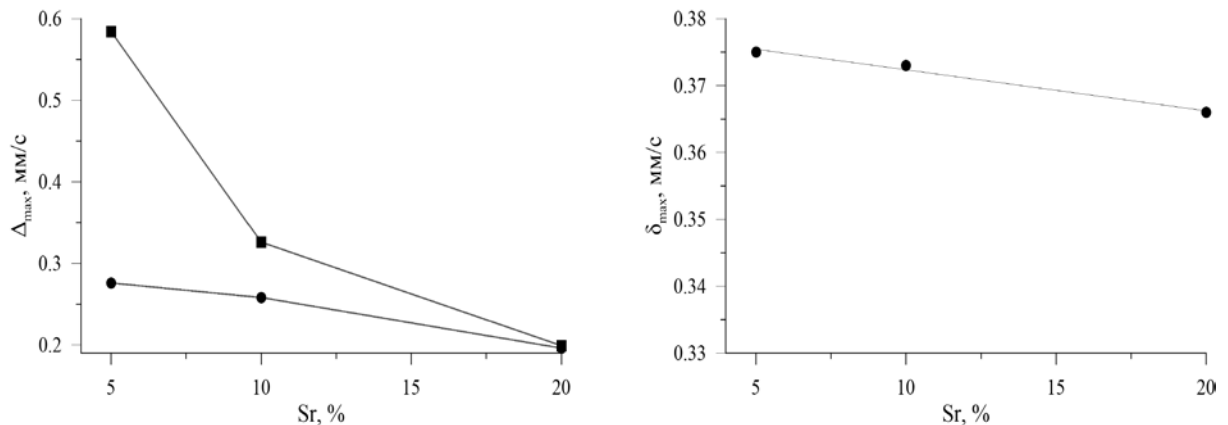


Рисунок 3.10 Зависимость Δ_{max} от содержания стронция для спектров ядер ^{57}Fe в фазе $R-3c$ (■-для спектров образцов, измеренных сразу после отжига, •- для спектров образцов, подвергшихся “старению”).

совпадающие друг с другом. Нужно отметить, что параметры ромбоэдрических фаз примерно одинаковы для всех образцов, как стехиометрического, так и нестехиометрического составов.

Для дальнейшего исследования были проведены измерения образцов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_3$ при температуре 80 К (рис. 3.11). Обработка спектра образца с $x = 0.20$ проводилась путем восстановления распределения сверхтонкого магнитного поля с использованием модели многоуровневой суперпарамагнитной релаксации [44]. Для образца с $x = 0.20$ были получены следующие средние значения параметров: $\langle\delta\rangle = 0.498 \pm 0.005$ мм/с, $\langle\varepsilon\rangle = 0.004 \pm 0.006$ мм/с, $\langle H_{\text{н}}\rangle = 422 \pm 8$ кЭ, $\langle\alpha\rangle = 19.1 \pm 1.5$. Для обработки спектров образцов с $x = 0.05, 0.10$ использовалась модель, содержащая три релаксационных секстета.

Параметры всех парциальных спектров приведены в табл. 3.4. Как было изложено выше, с уменьшением искажения ближайшего окружения ионов железа наблюдается уменьшение значения квадрупольного смещения парциальных спектров. Секстет с большим квадрупольным расщеплением, то есть с наибольшим искажением локальной симметрии, соответствует параметрам орторомбической фазы $PnmaII$. Наименьшее значение квадрупольного расщепления (табл. 3.4) наблюдается у парциального спектра № 1, который соответствует орторомбической фазе $PnmaI$. Аналогично, секстет № 2 соответствует фазе $PnmaII^*$. Релаксационный характер низкотемпературных спектров, как и в случае спектров образцов нестехиометрического состава, может быть связан с наличием небольших магнитных кластеров (доменов) разных размеров, которые ведут себя подобно суперпарамагнитным частицам. С ростом содержания Sr происходит изменение парциальных вкладов секстетов.

Как показано выше, в спектрах образцов с $x = 0.05$, измеренных при комнатной температуре, превалирует фаза $PnmaII^*$, фаза $PnmaII$ почти подавлена. Можно считать, что в низкотемпературном спектре для данного

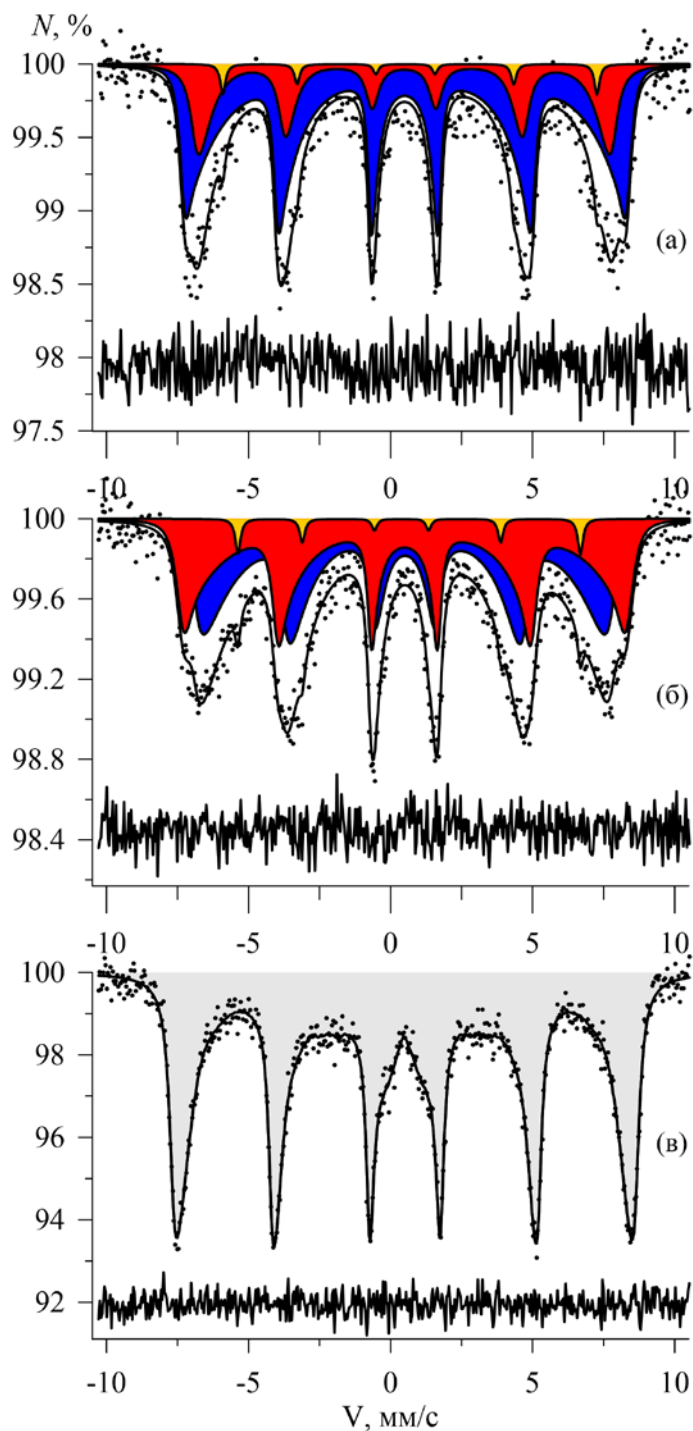


Рисунок 3.11 Мессбауэровские спектры манганитов лантана стехиометрического состава, легированных Sr: (a) – 5%, (b) – 10%, (c) – 20%, измеренные при температуре 80 К.

образца секстет с максимальной интенсивностью соответствует фазе $PnmaII^*$. При 10% Sr вклад орторомбических фазы $PnmaII^*$ и $PnmaI$ почти одинаков.

Таблица 3.4 Параметры мессбауэровских спектров ядер ^{57}Fe в образцах $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_3$ ($x=0.05, 0.10$) стехиометрического состава, измеренных при 80К: δ – сдвиг мессбауэровской линии, ε – квадрупольное смещение, H_n – сверхтонкое магнитное поле, α , $\ln(R)_{\max}$ – параметры релаксационной модели

№ частичного спектра	Параметры частичного спектра	Процентное содержание стронция	
		5% Sr	10% Sr
1 <i>Pnma I</i>	δ_1 , мм/с	0.473±0.018	0.495±0.009
	ε_1 , мм/с	0.003±0.001	0.003±0.009
	H_{n1} , кЭ	455±3	501±3
	α	11.1±2.8	3.3±0.8
	$\ln(R)$	0	13.8±0.4
	I, %	26.4±7.0	45.6±9.0
2 <i>Pnma II*</i>	δ_2 , мм/с	0.510±0.008	0.493±0.011
	ε_2 , мм/с	0.015±0.007	-0.017±0.010
	H_{n2} , кЭ	491±3	452±2
	α	3.5±0.2	3.6±0.7
	$\ln(R)$	12.6±0.6	0
	I, %	71.1±7.0	52.1±9.0
3 <i>Pnma II</i>	δ_3 , мм/с	0.601±0.030	0.519±0.020
	ε_3 , мм/с	0.080±0.029	0.136±0.020
	H_{n3} , кЭ	408±2	374±1
	α	245.5	249.7
	$\ln(R)$	0	0
	I, %	2.5±0.7	2.4±0.4

Секстет с минимальной интенсивностью, максимальным значением сверхтонкого магнитного поля и наименьшим значением квадрупольного смещения для образца можно приписать фазе *Pnma I*. Выше 10% исчезают все орторомбические фазы.

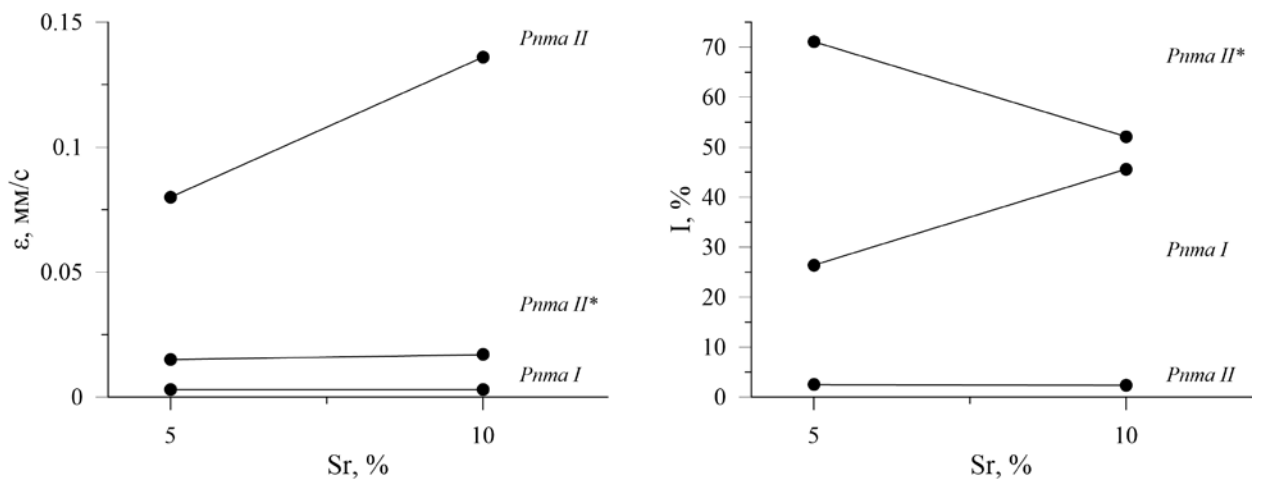


Рисунок 3.12 Зависимость величины квадрупольного смещения и относительной интенсивности вкладов парциальных спектров от содержания стронция для спектров ядер ^{57}Fe , измеренных при температуре 80 К, для образцов стехиометрического состава.

Обобщая, можно утверждать, что в легированных манганитах лантана существует два конкурирующих фактора, влияющих на структурные превращения. Один связан с орбитальным порядком (электронная подсистема), другой с появлением не ян-теллеровского иона Mn^{4+} , который разрушает орбитальный порядок. Эффект Яна-Теллера ослабляет с ростом количества примеси, и соответственно с ростом Mn^{4+} [19-21, 26-29].

Можно предположить, что для $x=0.05$ превалирующим фактором будет орбитальное перекрытие. Его разрушение ведет к ослаблению эффекта Яна-Теллера. Из примерно одинаковых вкладов двух орторомбических фаз, можно сделать вывод, что влияние Mn^{4+} с увеличением содержания примеси становится значительным. С ростом концентрации Sr при $x > 0.10$ соотношение валентных состояний марганца $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ становится превалирующим фактором. Значение $x=0.20$ является предельным для системы, при котором фазового расслоения не наблюдается. Подавление фаз с ростом концентрации Sr происходит достаточно быстро.

Таким образом, мессбауэровские исследования подтвердили, что в образцах легированных стронцием манганитов лантана стехиометрического состава наблюдается фазовое расслоение.

ГЛАВА 4. МАГНИТНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И СЕМ-АНАЛИЗ ЛЕГИРОВАННЫХ МАНГАНИТОВ ЛАНТАНА

При исследовании слаболегированных лантан-стронциевых манганитов лантана необходимо отметить, что их физические свойства, в том числе КМС, тесно связаны с определенными типами магнитного, орбитального и зарядового упорядочений, обусловленных сильными электрон-решеточными, спин-решеточными взаимодействиями и так называемым «двойным обменом» между ионами Mn^{3+} и Mn^{4+} в условиях орбитального вырождения [20,48,49].

Замена трехвалентного атома лантана двухвалентным атомом другого элемента приводит к появлению спонтанной намагниченности у кристаллов $LaMnO_3$, при этом в некотором интервале концентраций x наблюдается появление металлической ферромагнитной фазы, а в окрестности $x > 0.50$ – система снова становится антиферромагнитным диэлектриком. Ферромагнитное состояние возникает не за счет обычного обменного взаимодействия между ионами, а в результате кинетического эффекта. Этот механизм ферромагнитного упорядочения был назван «двойным обменом» (DE-модель). Здесь имеется в виду, что ферромагнитная связь между двумя соседними спинами ионов Mn возникает за счет двойного перехода Mn-O-Mn электрона через промежуточный ион O [7].

Для соединений типа $LaAMnFeO$ (A – двухвалентный элемент) помимо «двойного обмена» стоит отметить появление суперобменного взаимодействия (SE), обусловленное наличием в образцах атомов Fe (ионы железа замещают трехвалентные атомы марганца). В данном случае возникают два дополнительных типа связей Fe-O-Mn и Fe-O-Fe.

Объяснение свойств манганитов в рамках модели фазового расслоения основывается на том положении, что электрону выгодно из-за выигрыша в энергии создавать в антиферромагнитной матрице проводящий ферромагнитный кластер размером порядка нескольких постоянных решетки,

а в ферромагнетиках кластеры могут существовать немного выше точки Кюри. Качественная связь между существованием магнитных ≈ 12 А кластеров и магнетосопротивлением немного выше температуры Кюри в проводящих ферромагнитных материалах показана в [50].

Проведение магнитных исследований и SEM-анализа обусловлено необходимостью дополнения информации об особенностях структурных и магнитных фаз, переходах между ними и подтверждения результатов, полученных методами мессбауэровской спектроскопии.

Результаты объясняются в модели фазового расслоения, где полагается, что в слаболегированных манганитах ферромагнитные кластеры образуются путем объединения небольших конгломератов частиц, которые содержат несколько электронов.

§4.1. Исследования намагниченности образцов манганитов лантана $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_{3+\delta}$ нестехиометрического состава

Для каждого из исследуемых образцов манганитов лантана $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_{3+\delta}$ ($x=0.05, 0.10, 0.20$) были измерены петли гистерезиса при температуре 100 К в полях до 16 кЭ, которые представлены на рис. 4.1. Форма гистерезисных кривых представляет собой узкие петли, что характерно для ферромагнетиков с малой коэрцитивной силой. Значения намагниченности насыщения I_s , коэрцитивной силы H_C представлены в табл. 4.1.

Таблица 4.1 Намагниченность насыщения I_s при температуре 100 К в поле 16 кЭ, коэрцитивная сила H_C , температура блокировки T_b для $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_{3+\delta}$ ($x=0.05, 0.10, 0.20$) нестехиометрического состава.

x, Sr	I_s , ед. СГС/г	H_C , Э	T_b , К
0.05	67 ± 5	48 ± 1	229 ± 2
0.10	71 ± 5	53 ± 1	256 ± 2
0.20	74 ± 5	59 ± 1	300 ± 1

С ростом концентрации стронция наблюдается незначительное увеличение коэрцитивной силы H_C от 48 ± 1 Э до 60 ± 1 Э. Такие небольшие

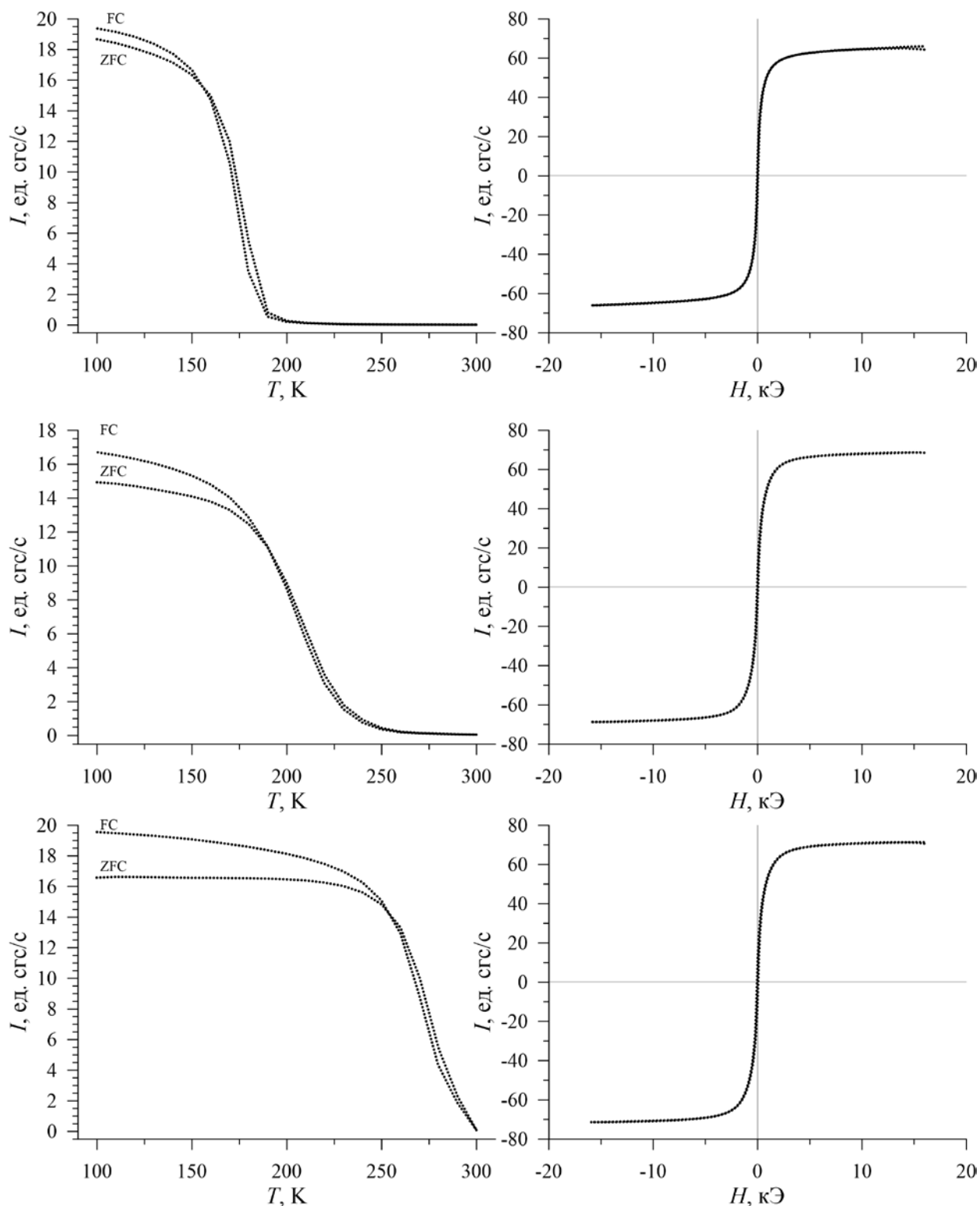


Рисунок 4.1 Кривые температурной зависимости намагниченности (ZFC/FC –измерения) и петли гистерезиса для легированных стронцием манганитов лантана нестехиометрического состава: 5% (сверху), 10% (в середине), 20% (снизу)

значения коэрцитивной силы обычно свойственны магнитомягким материалам. Кроме того, с ростом x наблюдается небольшое увеличение намагниченности насыщения I_S от 67 ± 5 ед. СГС/г до 74 ± 5 ед. СГС/г.

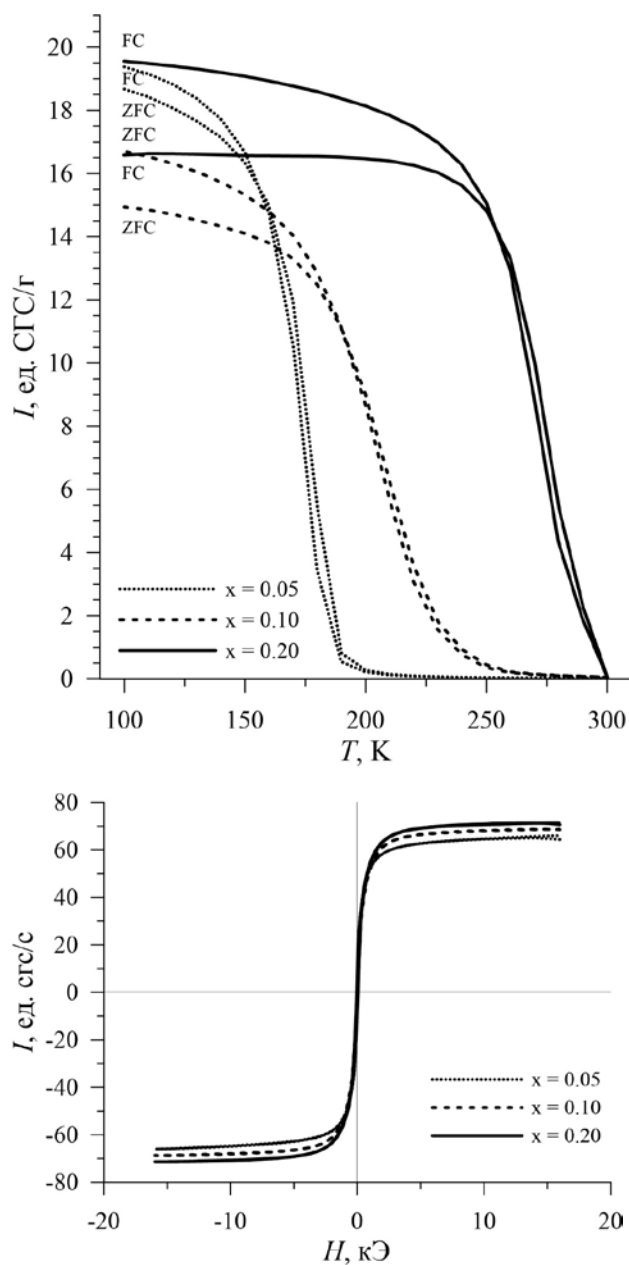


Рисунок 4.2 Сравнение гистерезисных характеристик исследуемых образцов нестехиометрического состава.

образование связи Fe-O-Fe при такой концентрации маловероятно [51], и единственновозможная связь металл-кислород Fe- O-Mn осуществляется только посредством SE механизма.

При таком соотношении были получены следующие значения: $3,7\mu_B$, $I_s = 89.2$ ед. CGS/г. Согласно [51], DE-модель приводит к ферромагнитному упорядочению магнитных моментов ионов Mn, а SE механизм – к антиферромагнитному упорядочению магнитных моментов ионов Fe и Mn. Такая магнитная конфигурация дает расчетное значение намагниченности

Достаточно близкие значения I_s , по-видимому, связаны с одинаковым соотношением Mn^{3+}/Mn^{4+} во всех образцах с разным содержанием примеси. По данным йодометрического титрования [26-28], соотношение Mn^{3+}/Mn^{4+} равно 7:3 и остается постоянным независимо от x (рис.3.5). Зная магнитные моменты атомов Mn^{3+} ($2\mu_B$) и Mn^{4+} ($1.5\mu_B$), можно рассчитать величину среднего магнитного момента, приходящейся на один ион марганца, а также величину намагниченности насыщения в рамках DE-модели. С учетом того, что в системе присутствует небольшое количество атомов Fe (2%), можно предположить, что

82.5 ед.СГС/Г (3,42 μ_B на ион марганца), что соотносится в пределах погрешности с полученными значениями в работе.

В дополнение, для каждого из образцов были измерены температурные зависимости намагниченности во внешнем магнитном поле 100 Э в режимах ZFC/FC (Zero Field Cooling (ZFC) и Field Cooling (FC)) в диапазоне температур от 100 до 300 К (рис.4.1). Как видно на рисунке, для всех исследуемых образцов наблюдается разветвление кривых охлаждения в поле и без поля (ZFC и FC), что подтверждает наличие суперпарамагнитного поведения магнитных кластеров, наблюдаемого при мессбауэровских исследованиях. С ростом содержания Sr возрастает температура блокировки T_b , что коррелирует с данными мессбауэровских исследований.

§4.2 Исследования намагниченности образцов манганитов лантана $La_{1-x}Sr_xMn_{0.98}Fe_{0.02}O_3$ стехиометрического состава.

Для каждого из образцов $La_{1-x}Sr_xMn_{0.98}Fe_{0.02}O_3$ были получены петли гистерезиса при температуре 100 К в полях до 16 кЭ, и температурный ход ZFC – FC в поле 100 Э. Петли гистерезиса всех образцов представлены на рис. 4.3. Форма гистерезисных кривых для образцов с $x = 0.10$ и 0.20 представляет собой более узкие петли, по сравнению с петлей, измеренной для образца с $x = 0.05$. Значения намагниченности насыщения I_s , В таб. для образца $La_{0.95}Sr_{0.05}Mn_{0.98}Fe_{0.02}O_3$ величина коэрцитивной силы заметно больше, чем для других образцов. Из полученных данных следует, что образец с $x=0.05$ является магнитотвердым материалом ($H_c = 146$ Э), что подтверждает его антиферромагнитное поведение. Образцы с $x = 0.10$ и 0.20 являются магнитомягкими.

Таблица 4.2 Намагниченность насыщения I_s при температуре 100 К в поле 16 кЭ, коэрцитивная сила H_c , температура блокировки T_b для $La_{1-x}Sr_xMn_{0.98}Fe_{0.02}O_3$ ($x=0.05, 0.10, 0.20$) стехиометрического состава.

x, Sr	I_s , ед. СГС/Г	H_c , Э	T_b , К
0.05	53 ± 1	146 ± 1	143 ± 2
0.10	57 ± 1	38 ± 1	157 ± 2
0.20	70 ± 1	53 ± 1	299 ± 1

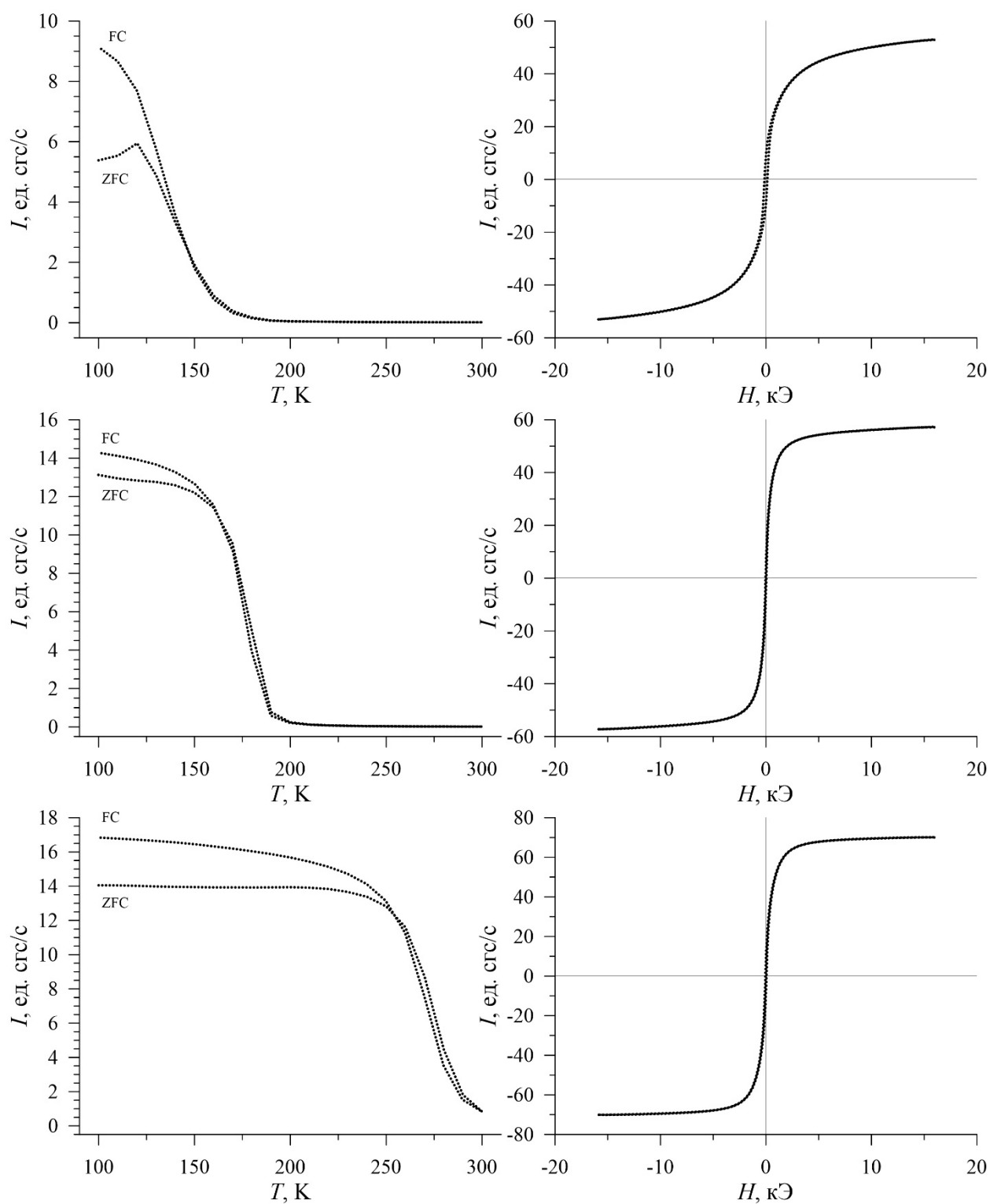


Рисунок 4.3 Кривые температурной зависимости намагниченности (ZFC/FC –измерения) и петли гистерезиса для легированных стронцием манганитов лантана стехиометрического состава: 5% (сверху), 10% (в середине), 20% (снизу).

Кроме того, с ростом концентрации стронция наблюдается увеличение намагниченности, что связано с уменьшением относительного содержания фаз $PnmaII$ и $PnmaII^*$, обладающих антиферромагнитным упорядочением и преобладанием фазы $PnmaI$ с ферромагнитным упорядочением. Образец с

$x = 0.05$ проявляет антиферромагнитное поведение (относительное содержание фазы $PnmaI$ с ферромагнитным упорядочением составляет по мессбауэровским исследованиям при температуре 80 К $26.4 \pm 7.0\%$). коэрцитивной силы H_C для всех образцов представлены в табл. 4.2 При увеличении содержания примеси наблюдается перераспределение вкладов орторомбических фаз: для 10% Sr содержание фаз $PnmaII^*$ и $PnmaI$ примерно одинаково.

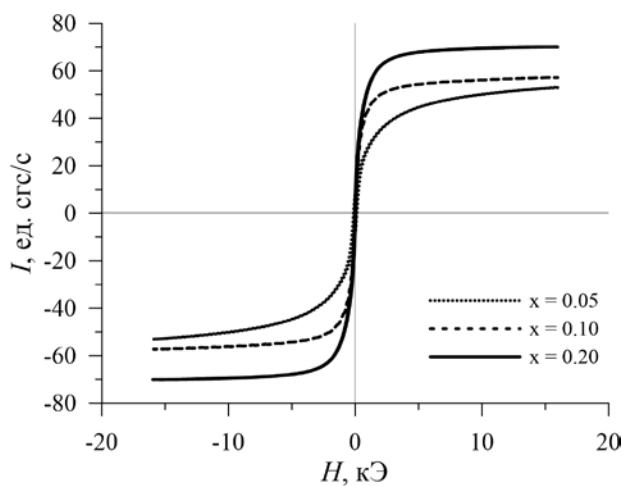
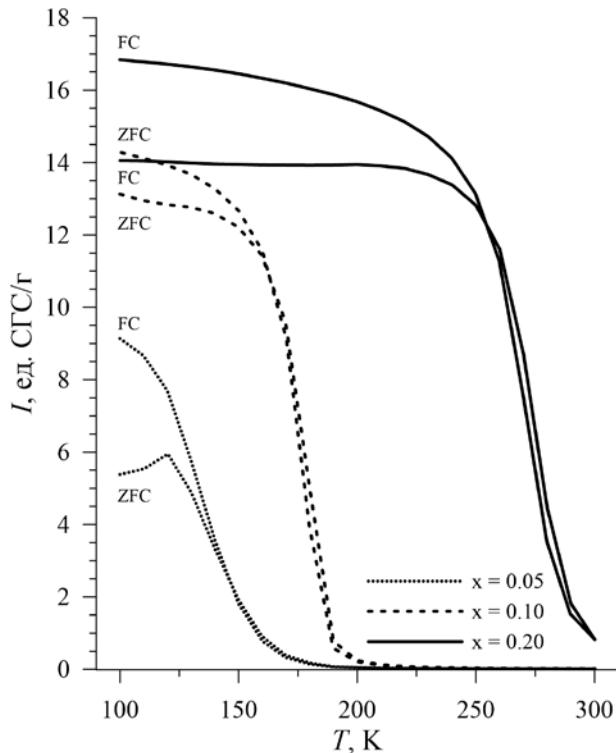


Рисунок 4.4. Сравнение гистерезисных характеристик исследуемых образцов стехиометрического состава.

Образец $La_{0.8}Sr_{0.2}Mn_{0.98}Fe_{0.02}O_3$, наоборот, показывает ферромагнитное поведение. По данным мессбауэровской спектроскопии в этом образце обнаруживается наличие только ромбоэдрической фазы, характеризующейся ферромагнитным поведением.

По аналогии с исследованием образцов нестехиометрического состава был проведен расчет намагниченности в конфигурации DE-модели и SE взаимодействия. При легировании, процентное содержание ионов Mn^{4+} соотносится с содержанием примеси. Тогда значение намагниченности составляет 88.5, 87.3 и 84.9 ед. СГС/г (3,67, 3.62 и 3.52 μ_B на ион марганца соответственно).

Нужно отметить, что в случае аналогичных образцов нестехиометрического состава с ростом концентрации легирующего элемента наблюдалось увеличение коэрцитивной силы от 48 до 59 Э.

При этом, у образцов нестехиометрического состава значительно большие значения намагниченности насыщения, что обусловлено ферромагнитным упорядочением магнитных моментов в этих образцах.

Измерения температурной зависимости намагниченности от температуры во внешнем магнитном поле 100 Э в режимах ZFC/FC проведены в диапазоне температур от 100 до 300 К и показаны на рис.4.3.

Для всех образцов характерна расхожимость зависимостей ZFC–FC. Это означает, что данные образцы демонстрируют суперпара-магнитное поведение, что так же подтверждается данными мессбауэровской спектроскопии. С ростом содержания Sr температура блокировки возрастает.

Таким образом, при переходе через температуру Кюри орторомбическая фаза $PnmaI$ переходит в ферромагнитное состояние, а фазы $PnmaII^*$, $PnmaII$ – в антиферромагнитное. Отсюда можно заключить, что в легированном стронцием манганите лантана стехиометрического состава при $x = 0.05, 0.10$ наблюдается магнитное фазовое расслоение.

§4.3 Исследования магнитной восприимчивости образцов

Для всех образцов манганита лантана $La_{1-x}Sr_xMn_{0.98}Fe_{0.02}O_{3+\delta}$ ($x=0.05, 0.10, 0.20$) были проведены измерения температурной зависимости магнитной восприимчивости. На рис. 4.5. и 4.6 предоставлены зависимости прямой (слева) и обратной (справа) магнитной восприимчивости всех исследуемых образцов.

Измерения проводились в широком диапазоне температур: для образцов нестехиометрического состава: от 300 К до 560 К, для образцов стехиометрического состава: от 70 К до 450 К.

Для всех исследованных соединений зависимости восприимчивости от температуры заметно отличались друг от друга, что связано с различным составом образцов.

В образцах $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_{3+\delta}$ нестехиометрического состава наблюдалось наличие одной фазы. Для всех соединений были определены температуры Кюри по линейным участкам обратной зависимости магнитной восприимчивости. Координата точки пересечения прямой с осью абсцисс характеризовало значение T_c . Для образцов стехиометрического состава при $x = 0.05, 0.10$ наблюдалось наличие двух магнитных фаз, соответственно было определено по две температуры магнитного упорядочения. При $x = 0.20$ было обнаружено наличие одной фазы. Значения температур магнитного упорядочения для каждого образца представлены в табл. 4.3.

Из полученных данных следует, что с ростом концентрации стронция возрастает температура магнитного упорядочения для всех образцов. По данным мессбауэровской спектроскопии, этот образец состоит из трех фаз: $PnmaI, PnmaII^*, PnmaII$.

Таблица 4.3 Температура магнитного упорядочения для исследуемых образцов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_{3+\delta}$ ($x=0.05, 0.10, 0.20$) стехиометрического и нестехиометрического составов.

	x, Sr	T_1 , К	T_2 , К
$\delta \neq 0$	0.05	251±5	-
	0.10	260±5	-
	0.20	302±2	-
$\delta = 0$	0.05	166±5	121±5
	0.10	174±5	151±5
	0.20	302±2	-

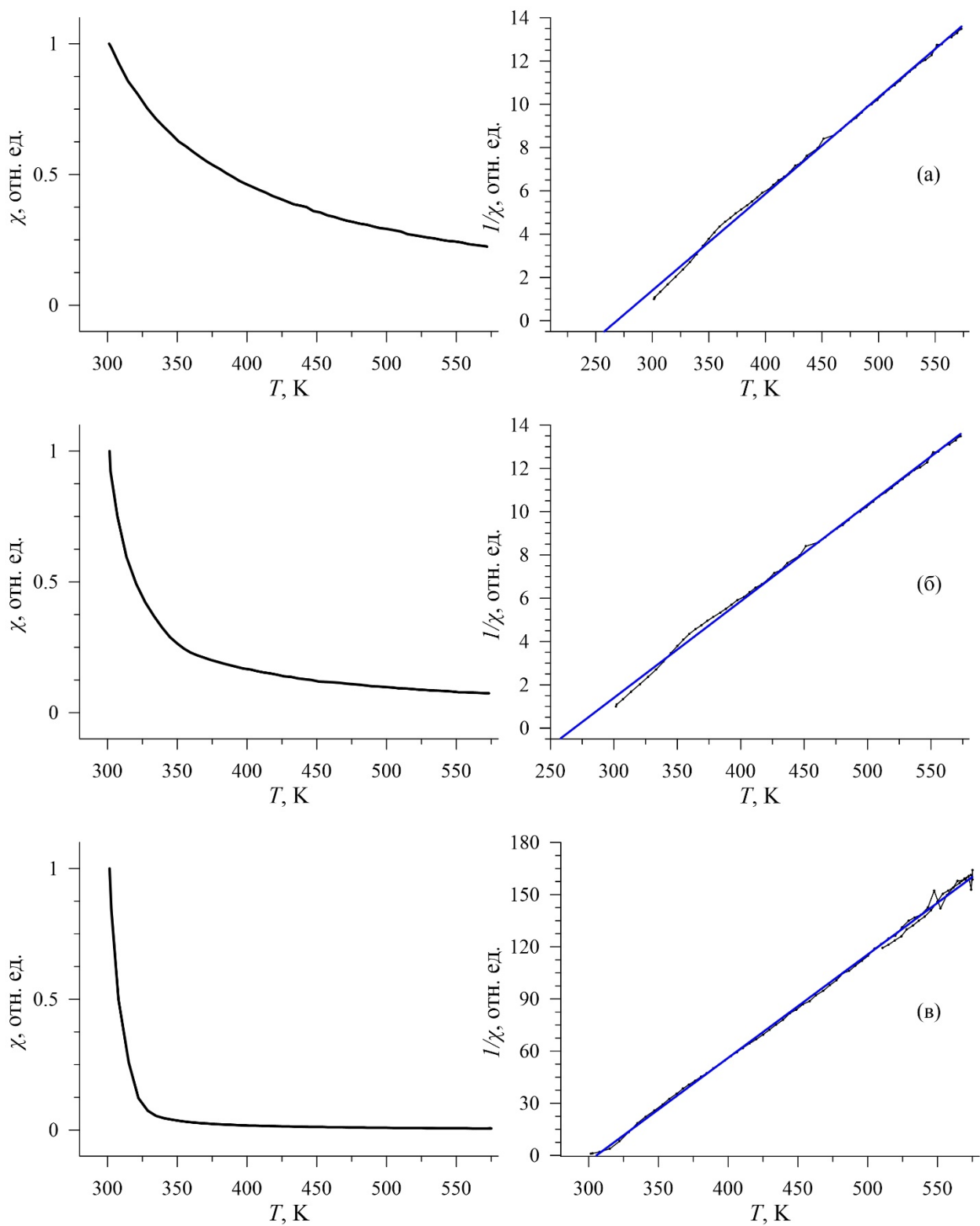


Рисунок 4.5 Зависимости прямой (слева) и обратной (справа) магнитной восприимчивости для образцов манганита лантана $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_{3+\delta}$ ($x=0.05, 0.10, 0.20$) нестехиометрического состава.

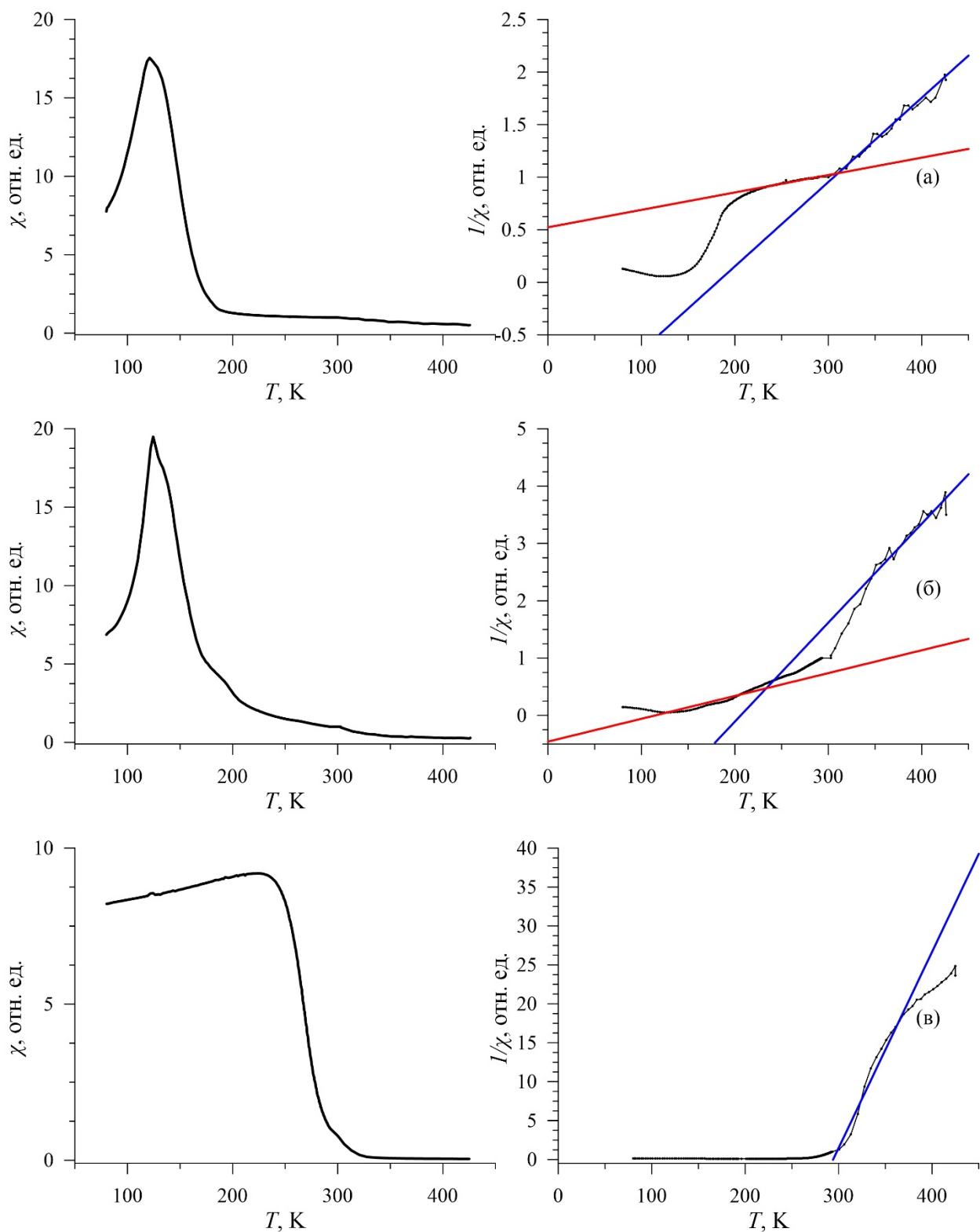


Рисунок 4.6 Зависимости прямой (слева) и обратной (справа) магнитной восприимчивости для образцов манганита лантана $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_3$ ($x=0.05, 0.10, 0.20$) стехиометрического состава.

§4.4 SEM-анализ исследуемых образцов

Для образцов манганитов лантана стехиометрического и нестехиометрического составов с 10% Sr были проведены исследования электронного сканирующего микроскопа Carl Zeiss Supra 40 в Учебно-методическом центре литографии и микроскопии МГУ имени М.В. Ломоносова. На рис. 4.7 представлены результаты исследования структуры образцов. Все изображения получены во вторичных электронах.

Для всех образцов характерно наличие структуры из конгломератов частиц, минимальный размер которых – около 100 нм, при этом их характерный размер – около 1 мкм. Нужно отметить, что у всех образцов наблюдается «кристалличность» частиц при больших увеличениях.

Отсутствие композиционного контраста на изображениях свидетельствует о сходном элементном составе в образцах.

Образец нестехиометрического состава характеризуется наличием проводящей фазы, в отличие от образца стехиометрического состава, на изображениях которого можно различить светлые и темные области. На изображениях для образца стехиометрического состава видны «эффекты зарядки» (яркие белые участки), что свидетельствует о наличии непроводящих фаз.

Мы полагаем, что такой результат подтверждает наличие фазового расслоения, и коррелирует с данными, полученными в ходе работы ранее с помощью мессбауэровских и магнитных исследований.

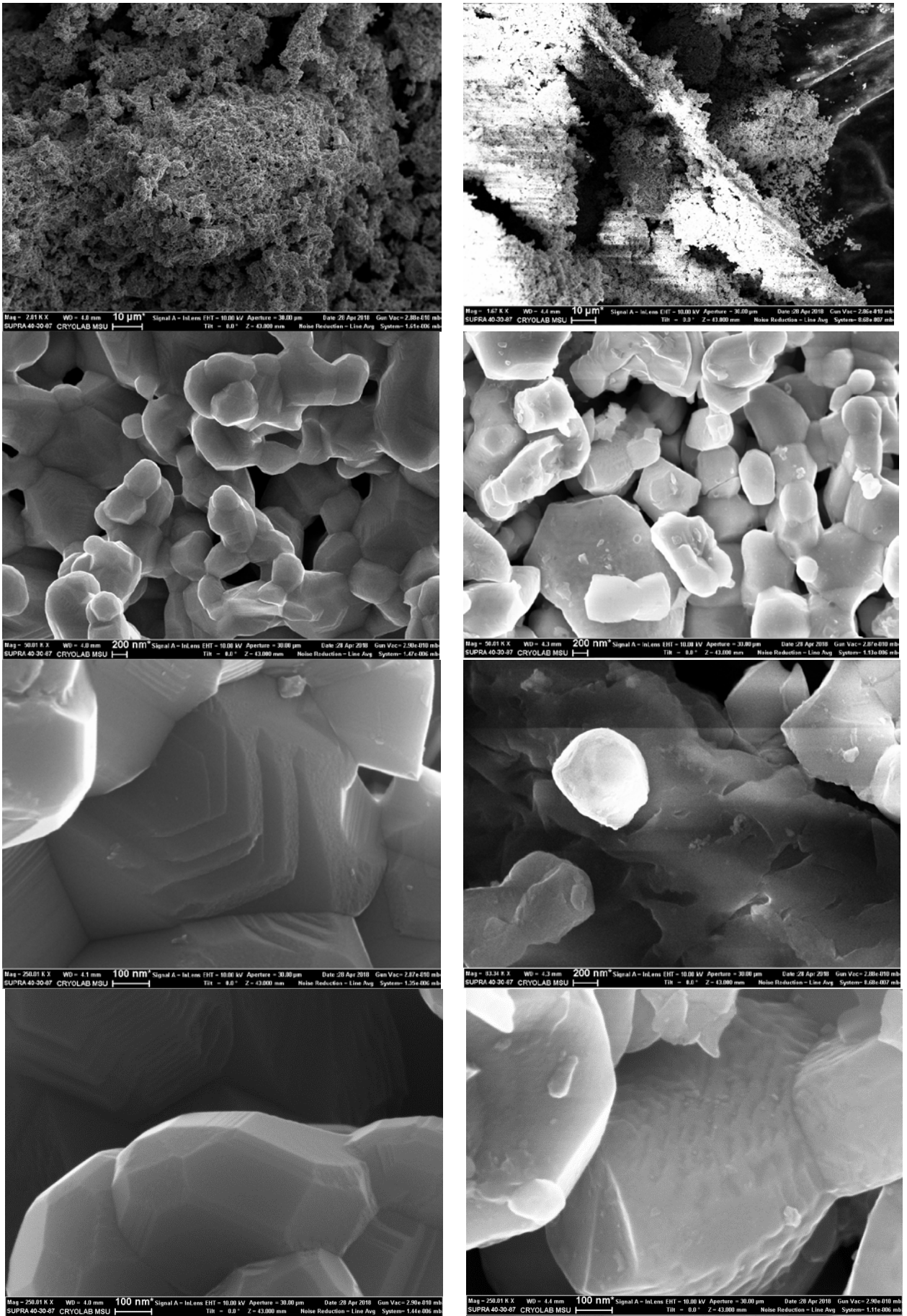


Рисунок 4.7 Изображение сканирующего электронного микроскопа для образца нестехиометрического состава (слева) и образца стехиометрического состава (справа).

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

Проведены мессбауэровские и магнитные исследования манганитов лантана $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_{3+\delta}$ ($x = 0.05; 0.10; 0.20$) стехиометрического ($\delta = 0$) и нестехиометрического составов ($\delta \neq 0$). В результате проведенных исследований установлено следующее:

1. образцы легированных манганитов лантана нестехиометрического состава являются однофазными (для всех значений x формируется ромбоэдрическая фаза $R-3c$);
2. после удаления межузельного кислорода в результате вакуумного отжига в образцах стехиометрического состава наблюдается формирование фазово-расслоенной системы;
3. в образцах стехиометрического состава при $x = 0.05$ и 0.10 формируются три орторомбических фазы: $PnmaI$, $PnmaII^*$ и $PnmaII$; образец с $x = 0.20$ является однофазным (фаза $R-3c$);
4. увеличение концентрации Sr в образцах нестехиометрического состава и уменьшение количества межузельного кислорода приводят к уменьшению градиента электрического поля в области расположения ядра атома Fe, обусловленного пространственным перераспределением заряда окружающих его атомов;
5. при температуре 80 К исследованные манганиты лантана стехиометрического и нестехиометрического составов демонстрируют релаксационное поведение, которое может быть вызвано наличием в образцах магнитных кластеров малого размера;
6. при понижении температуры орторомбическая фаза $PnmaI$ переходит в ферромагнитное, а орторомбические фазы $PnmaII$ и $PnmaII^*$ – в антиферромагнитное состояние;
7. с ростом содержания Sr для всех образцов наблюдается возрастание намагниченности насыщения и температуры блокировки, а также коэрцитивной силы для образцов нестехиометрического состава.

ЛИТЕРАТУРА

1. В.Н. Веселов, Р.Х. Булатов, Д.С. Каргин Свойства лантан-стронциевых манганитов // Международный научный журнал «Инновационная наука», №11/2015
2. Parkin S.S.P. Giant magnetoresistance in magnetic nanostructures // Annual Review of Materials Science. – 1995. – Т. 25. – №. 1. – С. 357-388.
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., Dłużewska P., Dyakonova V., Aleshkevycha P., Kowalska W., Jarocka 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. Ю.А. Изюмов, Ю.Н. Скрябин Модель двойного обмена и уникальные свойства манганитов // Успехи физических наук, 2001 т.171 №2
8. F. Moussa, M. Hennion, G. Biotteau, J. Rodri'guez-Carvajal Magnetic coupling induced by hole doping in perovskites $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$: A neutron scattering study // *Phys. Rev. B* 1999; 60: 12299.
9. Huang Q., Santoro A., Lynn J.W., Erwin R.W., Borchers J.A., Peng J.L., Greene R.L. Structure and magnetic order in undoped lanthanum manganite // *Phys. Rev. B.* – 1997. – Vol. 55. – P. 14987–14999.
10. Mitchell J.F., Argyriou D.N., Potter C.D., Hinks D.G., Jorgensen J.D., Bader S.D. Structural phase diagram of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3+d}$: relationship to magnetic and transport properties // *Phys. Rev. B.* – 1996. – Vol. 54. – P. 6172–6183.
11. Седых В.Д., Смирнова И.С., Багаутдинов Б.Ш., Шехтман В.Ш., Дубовицкий А.В. Мессбауэровская спектроскопия структурных

- модификаций соединения $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ // Поверхность. – 2002. – Т. 12. – С. 9–15.
12. I. S. Smirnova, A.V. Bazhenov, T. N. Fursova, A. V. Dubovitskii, L. S. Uspenskaya, and M. Yu. Maksimuk IR-active optical phonons in *Pnma1*, *Pnma2* and *R-3c* phases of $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ *Physica B: Condensed Matter*.–2008 – V. 403– I. 21–22, P. 3896-3902.
 13. J. Topfer, J.B. Goodenough $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ Revisited // *Journal of Solid State Chemistry* – 1997 –130 – I. 1 – P. 117-128.
 14. A. Krishnamurthy, B. K. Srivastava, and S. Lokanathan Mössbauer studies on cation distribution and lattice distortion in magnesium manganites // *Sol. State Commun.* 39, 983 (1981).
 15. Englman R. *The Jahn-Teller Effect in Molecules and Crystals* // Wiley-Interscience / N.Y. – Lnd. – 1973.
 16. Pissas M., Simopoulos A. Mossbauer study of 1%Fe doped LaMnO_3 compound // *J. Phys.: Condens. Matter.* – 2004. – Vol. 16. – P. 7419–7426.
 17. Ritter C., Ibarra M.R., De Terasa J.M., Algarapel P.A., Marquina C., Blasco J., Garcia J., Oseroff S., Cheong S.-W. Influence of oxygen content on the structural, magnetotransport, and magnetic properties of LaMnO_{3+d} // *Phys. Rev. B.* – 1997. – Vol. 56. – P. 8902–8911.
 18. 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.
 19. Седых В. Д., Шехтман В. Ш., Зверькова И. И., Дубовицкий А. В., Кулаков В. И. Мессбауэровское и рентгеновское исследование структурных фазовых превращений в $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ // *Известия РАН, серия физическая.* – 2007. – Т. 71. – No 9. – С. 1285–1288.
 20. Кугель К.И., Хомский Д.И. Эффект Яна-Теллера и магнетизм: соединения переходных металлов // *УФН.* – 1982. – Т. 136. – No 4. – С. 621–664.
 21. Седых В.Д., Шехтман В.Ш., Дубовицкий А.В., Зверькова И.И., Кулаков

- В.И. Мессбауэровские и рентгеновские исследования динамики фазовых превращений и подавления полиморфизма в соединении $\text{LaMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3+\delta}$ ($x = 0.015 - 0.5$) // ФТТ. – 2009. – Т. 51. – No 2. – С. 351– 358.
22. D.M. Polishchuk, A.I. Tovstolytkin, E. Fertman, V. Desnenko, A. Beznosov, M. Kajňaková, A. Feher Structural first-order transformation in $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_3$: ESR study // JMMM 324, 24, 4225 (2012).
23. С.Ф. Дубинин, А.В. Королев, С.Г. Теплоухов, В.Е. Архипов, Э.А. Нейфельд, В.Д. Пархоменко, Н.А. Угрюмова Фазовое расслоение в кристалле манганита $\text{La}_{0.95}\text{Ba}_{0.05}\text{MnO}_3$ // ФТТ 50, 1, 69 (2008).
24. V.E. Arkhipov, N.G. Bebenin, V.P. Dyakina, V.S. Gaviko, A.V. Korolev, V.V. Mashkautsan, E.A. Neifield, Ya.V. Mukovskii, D.A. Zainulina Magnetic-field-driven structural transition in a $\text{La}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{MnO}_3$ single crystal // Phys. Rev. B 61, 17, 11229 (2000).
25. A.B. Beznosov, E.L. Fertman, V.A. Desnenko, A. Feher, M. Kajňaková, C. Ritter, D. Khalyavin. Low-temperature phase segregation in $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_3$: Manifestation of nonequilibrium thermodynamics // Low Temperature Physics. 35, 6, 571 (2009).
26. Седых В.Д. Структурные особенности перовскитоподобных оксидов // Докторская диссертация, ИФТТ РАН, Черногловка 2015
27. Sedykh V., Zverkova I.I., and Dubovitskii A.V. Features of structure transformations in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_{3+\delta}$ ($x = 0.05 - 0.3$) // Journal of Physics: Conference Series. – 2010. – Vol. 217. – P. 012076(1–4).
28. Седых В.Д., Зверькова И.И., Шехтман В.Ш., Дубовицкий А.В., Кулаков В.И. Мессбауэровские и рентгеновские исследования структурных фазовых превращений и подавления полиморфизма в $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_{3+\delta}$ ($x = 0.05 - 0.30$) // ФТТ. – 2010. – Т. 52. – No 3. – С. 545–551.
29. Sedykh V., Rusakov V.S. Structural transformations features comparison in $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ and $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3+\square}$ ($x = 0.05 - 0.2$) // AIP Conf. Proc. – 2010. – No. 1258. – P. 108–114.
30. Седых В.Д., Русаков В.С., Зверькова И.И., Дубовицкий А.В., Кулаков

- В.И. Особенности структурных превращений в $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Mn}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_{3+\delta}$ ($x = 0.05 \div 0.50$) // ФТТ. – 2011. – Т. 53. – No 7. – С. 1367–1373.
31. Седых В.Д., Русаков В.С., Зверькова И.И., Дубовицкий А.В., Кулаков В.И. Структурные превращения в $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Mn}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_{3+\delta}$ ($x = 0.05 \div 0.20$) // ФТТ. – 2012. – Т. 54. – No 3. – С. 555–561.
32. Sedykh V.D. The features of structural transformations in doped lanthanum manganites $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_{3+\delta}$ ($\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) // AIP Conf. Proc. – 2014. – Vol. 1622. – P. 72–80.
33. Wollan E.O., Koehler W.C. Neutron Diffraction Study of the Magnetic Properties of the Series of Perovskite-Type Compounds $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ // Phys. Rev. 100 545 (1955).
34. М.Ю. Каган, К.И. Кюгель Неоднородные зарядовые состояния и фазовое расслоение в манганитах // УФН Т.171, №6 (2001).
35. Русаков В.С. — Основы мессбауэровской спектроскопии. Учебное пособие // Физический факультет. 292с., 2011
36. A. Krishnamurthy, B. K. Srivastava, and S. Lokanathan Mössbauer studies on cation distribution and lattice distortion in magnesium manganites // Sol. State Commun. 39, 983 (1981)
37. M.E. Matsnev and V.S.Rusakov. SpectrRelax: An Application for Mössbauer Spectra Modeling and Fitting // AIP Conference Proceedings, 1489 (2012), pp.178-185
38. 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.
39. Advanced Geoscience Instruments Company <http://www.agico.com/>
40. J.M. Barandiaran, J.M. Greneche, T. Hernandez, F. Plazaola, T. Rojo Non-conventional magnetic order in Fe-substituted $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ giant-magnetoresistance manganites // Phys.: Condens. Matter 14 (2002) 12563–12573.
41. Tkachuk A., Rogacki K., Brown D.E., Dabrowski B., Fedro A.J., Kimball C.W., Xiong X., Rosenmann D., Dunlap B.D. Dynamics of phase stability and

- magnetic order in magnetoresistive $\text{La}_{0.83}\text{Sr}_{0.17}\text{Mn}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_3$ // *Phys. Rev. B.* – 1998. – Vol. 57. – No. 14. – P. 8509–8517.
42. B. Hannyer, G. Marest, J.M. Greneche Colossal magnetoresistance and hyperfine interactions in iron-doped $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{MnO}_3$ // *Phys. Rev. B* vol.61,n.14, 2000.
43. Kim Ch.S., Shim I.-B., Kim S.B., Yoon S.R., Ahn G.Y. Mossbauer study of iron-doped $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{Mn}_{0.99}\text{Fe}_{0.01}\text{O}_3$ // *JMMM.*–2003.–Vol.254–255.–P.568–570.
44. D.H. Jones, K.K.P. Srivastava Many-state relaxation model for the Mossbauer spectra of superparamagnets // *Phys. Rev. B* **34**, 7542–7548 (1986).
45. K. Huang, J. Wang, J.B. Goodenough. *J. Mater. Sci.* **36**, 1093–1098 (2001).
46. Polishchuk D.M., Tovstolytkin A.I., Fertman E., Desnenko V., Beznosov A., Kajbakova M., Feher A. Structural first-order transformation in $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_3$: ESR study // *JMMM.* – 2012. – Vol. 324. – No. 24. – P. 4225–4230.
47. Arkhipov V.E., Bebenin N.G., Dyakina V.P., Gaviko V.S., Korolev A.V., Mashkautsan V.V., Neifeld E.A., Zainulina R.I., Mukovskii Ya.M., Shulyatev D.A. Magnetic-field-driven structural transition in a $\text{La}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{MnO}_3$ single crystal // *Phys. Rev. B.* – 2000–1. – Vol. 61. – No. 17. – P. 11229–11231.
48. Э.Л. Нагаев Манганиты лантана и другие магнитные проводники с гигантским магнитосопротивлением // *УФН* 166, 833 (1996).
49. А.Р. Булатов, Х.Г. Богданова, В.А. Голенищев-Кутузов, Л.В. Елохина, Э.А. Нейфельд, А.В. Королев Решеточные, электрические и магнитные эффекты в манганитах лантана $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.125, 0.15, 0.175$) // *Физика твердого тела*, 2010, том 52, вып. 11.
50. J. M. De Teresa, M. R. Ibarra, P. A. Algarabel, C. Ritter, C. Marquina, J. Blasco, J. García, A. del Moral, Z. Arnold Evidence for magnetic polarons in the magnetoresistive perovskites // *Nature* v. 386, pages256–259 (1997).
51. Hajung Song, Woojin Kim, Soon-Ju Kwon, Jeongsoo Kang Magnetic and electronic properties of transition-metal-substituted perovskite manganites — $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{0.95}\text{X}_{0.05}\text{O}_3$ ($X=\text{Fe},\text{Co},\text{Ni}$) // *Journal of applied physics* v. 89, n. 6, (2001).

В заключение, я хотела бы выразить глубочайшую благодарность и признательность своему научному руководителю кандидату физико-математических наук, доценту Н.И. Чистяковой. Огромное спасибо за Вашу безграничную заботу, помощь, терпение, поддержку и внимательное отношение на всех этапах работы над магистерской диссертацией, дипломом и курсовыми работами, а также в течение всего моего обучения на физическом факультете. Спасибо за интересную предложенную тему исследований и безразмерный вклад в мое развитие.

Хочу поблагодарить доктора физико-математических наук, профессора В.С. Русакова за помощь, ценные советы в течение работы в возглавляемой им научной группе.

Также хочу выразить глубокую благодарность доктору физико-математических наук В.Д. Седых за предоставленные образцы, обсуждение результатов, научные консультации и совместную работу.

Выражаю благодарность всем сотрудникам научной группы «Мёссбауэровской спектроскопии локально неоднородных систем» кафедры общей физики физического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова за дружелюбную атмосферу и поддержку в течение всего периода обучения.

Выражаю глубокую благодарность сотрудникам физического факультета профессору Н.С. Перову, профессору В.И. Максимочкину, младшему научному сотруднику А.Н. Целебровскому, младшему научному сотруднику С.А. Дагесяну и магистру кафедры магнетизма Ю.А. Алехиной за помощь в проведении эксперимента и научные консультации.

Благодарю сотрудников кафедры общей физики физического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова за огромный вклад в мое образование.