

# Мессбауэровские и рентгеновские исследования динамики фазовых превращений и подавления полиморфизма в соединении $\text{LaMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3+\delta}$ ( $x = 0.015-0.5$ )

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

Институт физики твердого тела Российской академии наук,  
Черноголовка, Московская обл., Россия

E-mail: sedykh@issp.ac.ru

(Поступила в Редакцию 12 мая 2008 г.)

Методами рентгеновской дифракции и мессбауэровской спектроскопии исследовано влияние примеси железа на структурные превращения и подавление полиморфизма в соединении  $\text{LaMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3+\delta}$  ( $x = 0.015-0.5$ ). Показано, что примесь железа активно влияет на полиморфные превращения манганита. При малом содержании примеси Fe (до 10 at.%) в пределах фазы  $PnmaII$  происходит локальное формирование фазы  $PnmaI$ . Обсуждаются механизмы подавления полиморфизма.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 06-02-16535) и программы РАН „Свойства конденсированных сред“.

PACS: 06.05.cp, 06.05.Qr, 61.50.Ks, 61.72.sd

## 1. Введение

Соединения на основе манганита лантана находят широкое применение в современной электронной технике, в особенности, благодаря уникальным характеристикам колоссального магнетосопротивления. Поэтому данный класс соединений привлекает заметное внимание исследователей в области физического материаловедения.

Поскольку легирование играет определяющую роль в формировании базовых эксплуатационных свойств данных материалов, целесообразно рассмотреть аспекты замещения отдельных компонентов соединения.

С точки зрения экспериментальных кристаллографических задач важной особенностью манганита лантана с базовой формулой  $\text{LaMnO}_{3+\delta}$  является выраженный структурный полиморфизм [1,2]. Варьирование условий синтеза и термообработки позволяет получать набор из четырех модификаций: ромбоэдрическая  $R-3c$ , орторомбические —  $PnmaI$  и  $PnmaII$ , моноклинная  $P2_1/a$ . Все указанные структурные состояния входят в иерархию пространственной группы  $Pm3m$ , характеризующей обширное семейство перовскита. Отметим, что первичный представитель данного семейства — титанат кальция  $\text{CaTiO}_3$  (согласно сведениям из структурной базы данных RCPDFWIN: 42-0423 и 43-0226), характеризуется двумя модификациями — кубической  $Pm3m$  и орторомбической  $Pnma$ . Исходя из принятой трактовки явления полиморфизма [3], превращения в данном случае относятся к разряду энантиотропных, поскольку при изменении температуры и атмосферных условий фиксируются обратимые взаимные превращения указанных модификаций. В наших предыдущих работах [4–7] основное внимание уделялось кристаллогеометрическим особенностям и роли атмосфер-

ных режимов при термической обработке соединения  $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ .

В качестве основных факторов, которые активируют структурные преобразования, здесь необходимо учитывать явления, связанные с конфигурацией кислородного окружения металлических атомов. В связи с этим легирование в позициях катионных составляющих также является активным приемом для воздействия на структуру и на основные физические свойства манганита, поскольку структурные и физические свойства в манганитах лантана коррелируют между собой.

Однако в литературе появились работы, в которых показано, что уже при малом содержании примеси железа заметно меняются физические свойства соединения, тогда как структура сохраняется. Например, для  $\text{La}_{0.47}\text{Ca}_{0.53}\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$  при  $y = 0.037$  наблюдается ферромагнитная фаза, а при  $y = 0.053$  — антиферромагнитная фаза [8]. Авторы при этом отмечают, что структурных изменений, связанных с введением дополнительной легирующей примеси, не наблюдается.

В настоящей работе методами рентгеновской дифракции и мессбауэровской спектроскопии исследовано влияние примеси железа на структурные превращения и на подавление полиморфизма в соединении  $\text{LaMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3+\delta}$  ( $x = 0.015-0.5$ ). Также исследовано изменение локального окружения катионов с ростом содержания примеси железа при сохранении фазы.

## 2. Эксперимент

Поликристаллические образцы соединения  $\text{LaMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3+\delta}$  получены золь-гель-методом. Для реализации этого метода предварительно готовился водный раствор из солей (нитратов) исходных металлов в необходимом стехиометрическом соотношении. К по-

Таблица 1. Параметры решетки всех фаз соединения  $\text{LaMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3+\delta}$  для  $x = 0.015-0.5$ 

<i>Pnma</i> II					
at.% Fe	<i>a</i> , Å	<i>b</i> , Å	<i>c</i> , Å	<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	<i>V</i> <sup>*</sup> , Å <sup>4</sup>
0	5.717	7.712	5.540	244.2	61.0
1.5	5.725	7.703	5.536	244.2	61.0
3	5.715	7.715	5.536	244.1	61.0
4	5.710	7.715	5.532	243.7	60.9
5	5.693	7.727	5.533	243.4	60.8
<i>Pnma</i> I					
0	5.504	7.784	5.527	236.8	59.2
1.5	5.507	7.789	5.570	239.0	59.7
3	5.494	7.787	5.534	236.8	59.2
4	5.498	7.781	5.534	236.8	59.2
10*	5.526	7.811	5.561	240.0	60.0
30*	5.550	7.832	5.571	242.2	60.6
50	5.502	7.792	5.531	237.1	59.3
50*	5.525	7.818	5.545	239.5	59.9
<i>R-3c</i>					
0	5.520		13.313	351.3	58.6
3	5.521		13.341	352.2	58.7
4	5.523		13.326	352.1	58.7
5	5.529		13.361	353.7	58.9
10	5.529		13.344	353.3	58.9
30**	5.521		13.339	352.2	58.7

Примечание. *V*<sup>\*</sup> — объем ячейки для формульной единицы  $\text{ABO}_3$ . 10\*, 30\*, 50\* — отжиг в вакууме, 30\*\* — отжиг на воздухе.

лученному раствору добавлялась лимонная кислота и поливиниловый спирт концентрацией 5 at.%, после чего производилось медленное выпаривание. Полученная однородная вязкая смесь разлагалась в температурном интервале 200–300°C с образованием тонкого порошка. Далее проводился отжиг при температуре 700°C для удаления органических остатков, а затем окончательный отжиг при 850°C или 1100°C в течение 5 h. В зависимости от условий синтеза образуется фаза *Pnma*I либо фаза *R-3c*. Фаза *Pnma*II получена вакуумным отжигом синтезированной фазы *Pnma*I или *R-3c* при  $T = 650-700^\circ\text{C}$ .

Поскольку в соединении  $\text{LaMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3+\delta}$  существуют обратимые фазовые переходы, образцы отжигались при  $T = 650^\circ\text{C}$  в вакууме либо на воздухе в зависимости от экспериментальной задачи.

Соотношение ионов  $\text{Mn}^{3+}$  и  $\text{Mn}^{4+}$  определяли либо прямым весовым методом, либо титрованием с использованием иодида калия.

Рентгенофазовая аттестация порошкообразных образцов проводилась на дифрактометре SIEMENS *D-500* (Fe  $K_\alpha$ -излучение).

Мессбауэровские измерения проведены при комнатной температуре на порошкообразных образцах на спектрометре, работающем в режиме постоянного ускорения. При анализе спектров поглощения использовалось приближение тонкого поглотителя и применен метод наименьших квадратов, предполагающий сумму лоренцевских функций.

### 3. Результаты и их обсуждение

Известно, что железо входит в данную структуру в трехвалентном состоянии и замещает трехвалентный марганец [8]. Ионные радиусы марганца и железа близки, поэтому введение примеси железа практически не приводит к искажению решетки. Рентгенодифракционный анализ показал, что полученные образцы являются однофазными. Рентгенограммы для трех фаз, получаемых в исследуемых соединениях (две орторомбические фазы *Pnma*I и *Pnma*II с общей пространственной группой *Pnma* и ромбоэдрическая фаза с пространственной группой *R-3c*), приведены на рис. 1. Параметры решетки для всех фаз в исследуемом концентрационном ряду примеси железа приведены в табл. 1.

Мессбауэровские спектры для всех трех фаз в зависимости от содержания железа были измерены при комнатной температуре. Полученные параметры мессбауэровских спектров соединения  $\text{LaMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3+\delta}$  приведены в табл. 1. При комнатной температуре образцы являются парамагнитными диэлектриками. Из оценки величин изомерных сдвигов следует, что железо в соединении находится в трехвалентном состоянии.

Экспериментальные данные для поликристаллических образцов соединения  $\text{LaMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3+\delta}$  с  $x = 0.015-0.04$ , полученных твердофазным синтезом, взяты из работы [9].

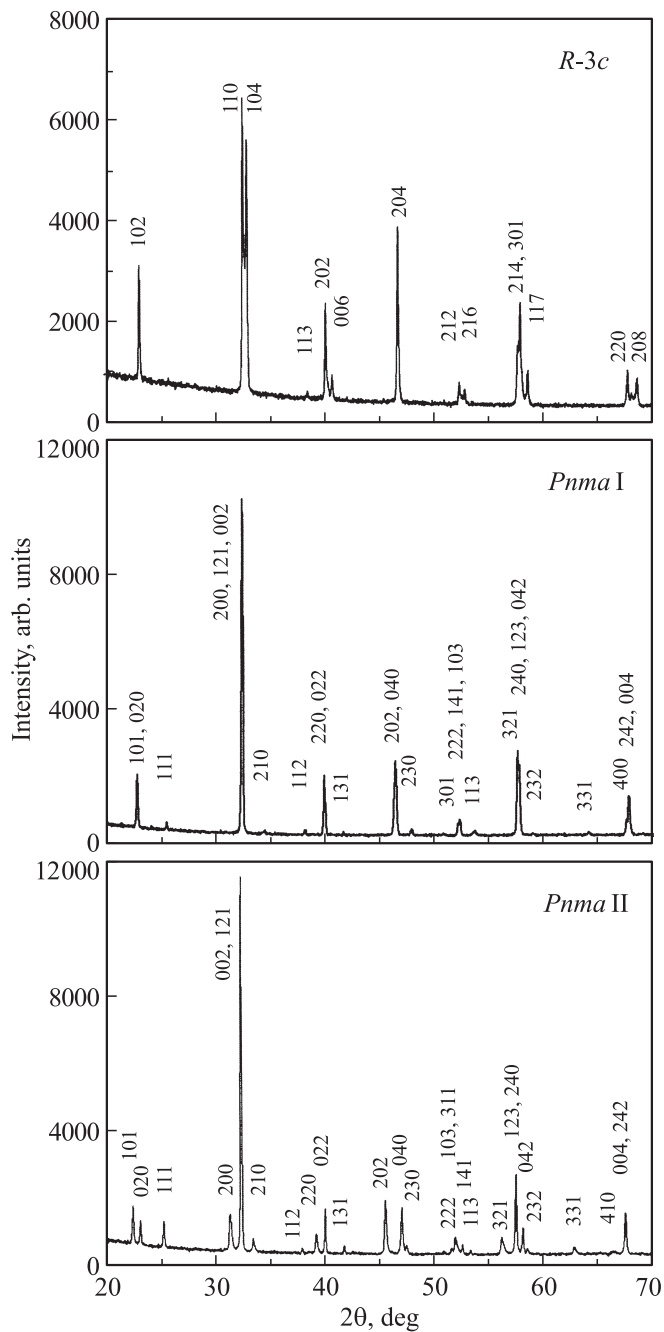


Рис. 1. Рентгенограммы для трех фаз исследуемого соединения  $\text{LaMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3+\delta}$ .

Мессбауэровские спектры для трех фаз образца с 1.5 at.% Fe [9] приведены на рис. 2. Из рисунка видно, что спектры орторомбической фазы  $PnmaI$  и ромбоэдрической  $R-3c$ -фазы представляют собой единственный дублет (ионы железа окружены только ионами Mn: Fe–O–Mn) с шириной линий 0.35 mm/s и квадрупольными расщеплениями  $QS = 0.27$  mm/s для фазы  $PnmaI$  и  $QS = 0.33$  mm/s для ромбоэдрической фазы  $R-3c$  [9]. В зависимости от условий синтеза величина квадрупольного расщепления  $QS$  для фазы  $PnmaI$

может отличаться от образца к образцу в пределах значений: 0.23–0.28 mm/s. Данное обстоятельство связано с тем, что фаза  $PnmaI$  существует в достаточно большом интервале избытка кислорода. Увеличение количества избыточного кислорода в пределах этой фазы приводит к увеличению искажений решетки и соответственно к росту величины квадрупольного расщепления.

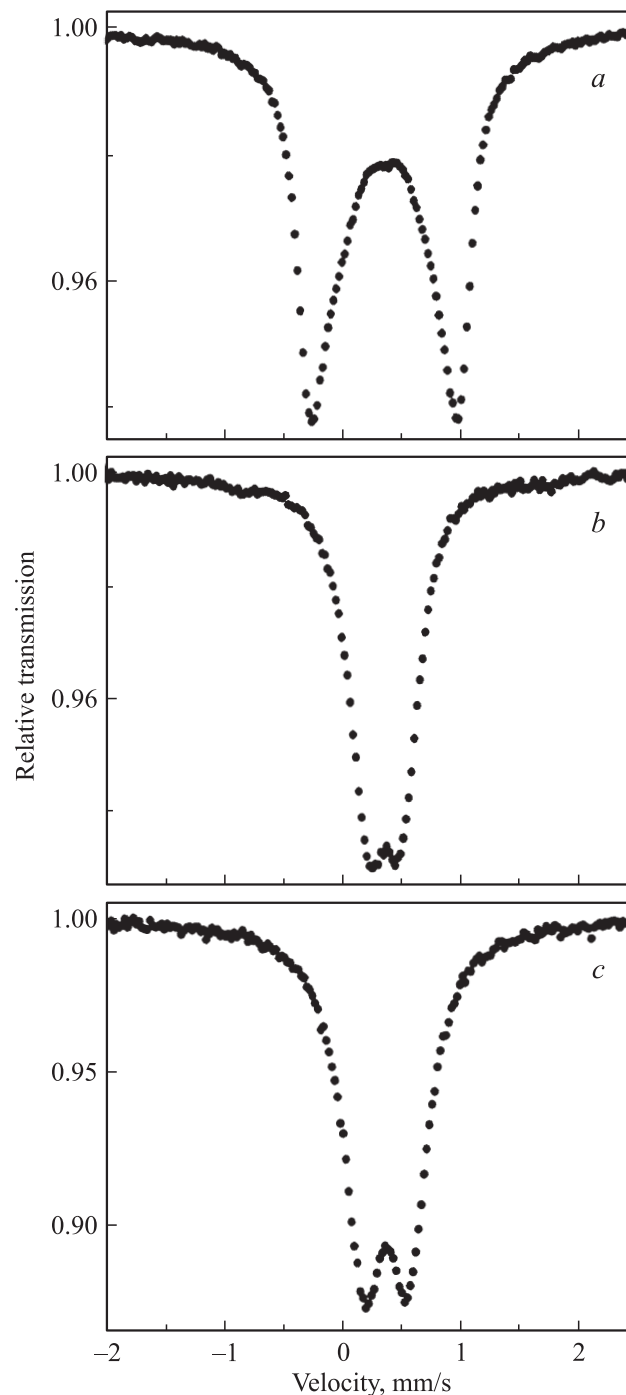
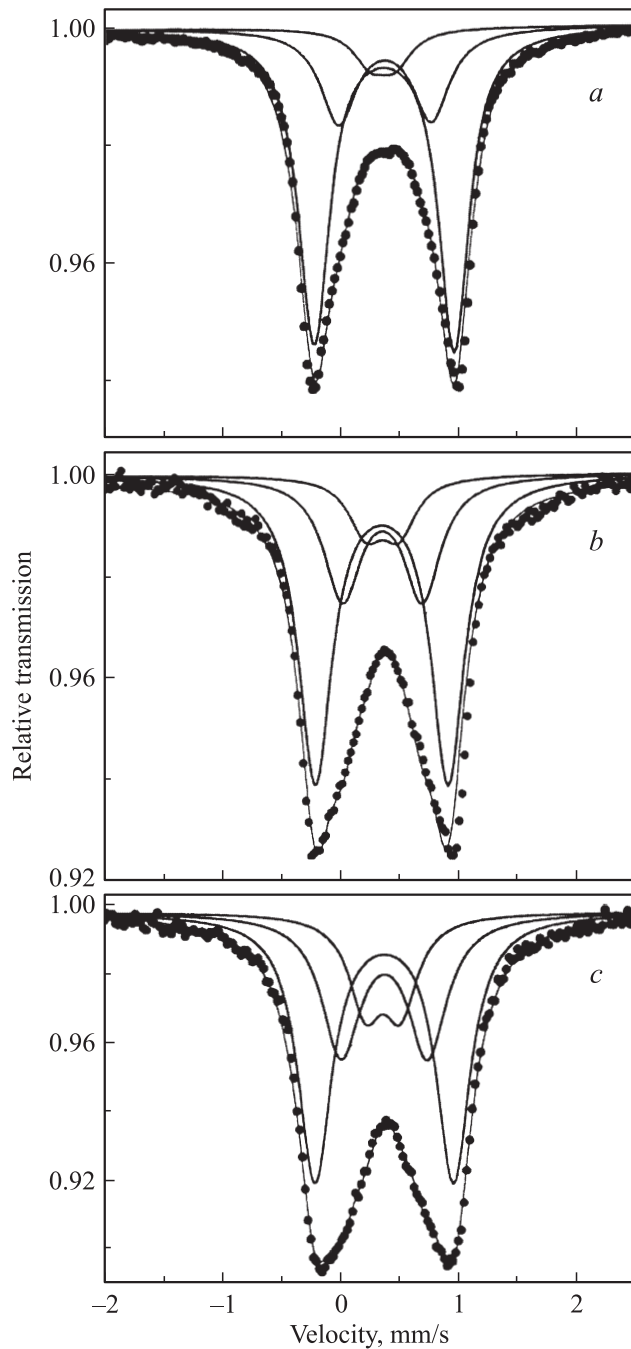


Рис. 2. Мессбауэровские спектры для трех фаз соединения с 1.5 at.% Fe, измеренные при комнатной температуре.  $a$  —  $PnmaII$ ,  $b$  —  $PnmaI$ ,  $c$  —  $R-3c$ .



**Рис. 3.** Мессбауэровские спектры фазы  $PnmaII$  образцов  $LaMn_{1-x}Fe_xO_{3+\delta}$  для концентраций железа  $x = 0.015-0.05$ , измеренные при комнатной температуре.  $x$ :  $a$  — 0.015,  $b$  — 0.03,  $c$  — 0.04.

С ростом содержания железа линии мессбауэровских спектров уширяются. Это означает, что спектры состоят больше чем из одного дублета. Параметры мессбауэровских спектров для всех фаз в исследуемом концентрационном ряду примеси железа приведены в табл. 2.

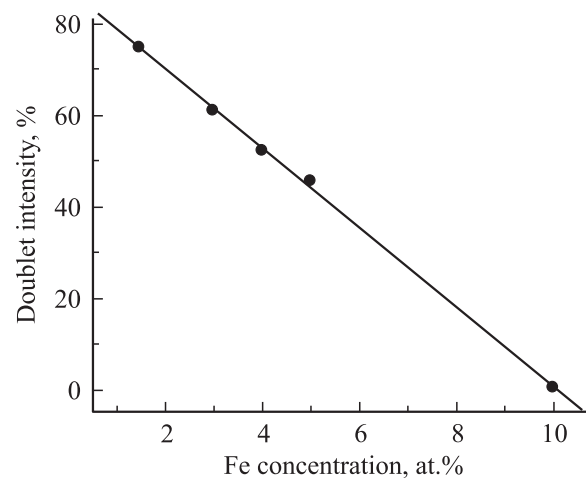
Фаза  $PnmaII$ . Из рентгеновских данных следует, что фаза  $PnmaII$  существует до концентрации железа  $x < 0.1$ . Введение железа и увеличение его содержания

до  $x < 0.1$  практически не влияет на параметры решетки (табл. 1).

Мессбауэровские спектры для образцов с концентрацией железа  $x = 0.015-0.05$ , измеренные при комнатной температуре, приведены на рис. 3.

Мессбауэровский спектр фазы  $PnmaII$  представляет собой уширенный квадрупольно-расщепленный дублет. Это означает, что спектр состоит из нескольких подспектров. Поскольку спектры гладкие, т.е. форма линий не проявляет никаких специфических особенностей, при обработке спектров возникает неопределенность, связанная с проблемой выбора некоторых параметров. Отметим, что в поликристаллических образцах небольшое отклонение от равномерного распределения кислорода может сопровождаться малыми изменениями величины квадрупольного расщепления и тем самым приводить к небольшому уширению линий спектра. При обработке спектров была принята фиксированная ширина линии  $0.35 \text{ mm/s}$ , одинаковая для фаз  $PnmaI$  и  $R-3c$  образца с  $1.5 \text{ at.}\% \text{ Fe}$ , обрабатываемых одним дублетом [9]. Для фазы  $PnmaII$  спектры обрабатывались тремя дублетами. Полученные параметры мессбауэровских спектров приведены в табл. 2. Дублет  $D-3$  отвечает фазе  $PnmaII$ . Дублет  $D-1$  соответствует по параметру  $QS$  фазе  $PnmaI$ . Дублет  $D-2$  можно приписать вкладу от поверхности, поскольку в работе [10] нами было обнаружено, что при фазовом переходе в  $PnmaII$  происходит сильное размельчение частиц до наноразмера.

С ростом содержания железа интенсивность дублета  $D-3$  падает (рис. 4) (уменьшается вклад фазы  $PnmaII$ ), растет интенсивность дублета  $D-1$  (растет количество фазы  $PnmaI$ ). При этом рентгеновский анализ показывает наличие только фазы  $PnmaII$ , т.е. в пределах фазы  $PnmaII$  зарождается фаза  $PnmaI$ , но ее количество настолько мало, что рентгеновская дифракционная картина ее не отображает. Дублет  $D-3$  исчезает при концентрации железа  $10 \text{ at.}\%$ , т.е. фаза  $PnmaII$  не образу-



**Рис. 4.** Зависимость интенсивности дублета  $D-3$  для фазы  $PnmaII$  от концентрации Fe.

**Таблица 2.** Параметры мессбауэровских спектров, измеренных при комнатной температуре, образцов  $\text{LaMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3+\delta}$  для  $x = 0.015-0.5$ 

<i>PnmaII</i>									
at.% Fe	<i>D-1</i>			<i>D-2</i>			<i>D-3</i>		
	<i>QS</i>	<i>IS</i>	<i>A</i>	<i>QS</i>	<i>IS</i>	<i>A</i>	<i>QS</i>	<i>IS</i>	<i>A</i>
1.5	0.27	0.35	5	0.69	0.38	20	1.20	0.38	75
3	0.31	0.36	12	0.68	0.38	27	1.16	0.38	61
4	0.33	0.36	18	0.71	0.37	30	1.17	0.37	52
5	0.40	0.35	16	0.84	0.36	38	1.17	0.37	46

<i>PnmaI</i>							
	<i>D-1</i>		<i>D-2</i>		Интегральный спектр		
	<i>QS</i>	<i>A</i>	<i>QS</i>	<i>A</i>	<i>QS</i>	<i>IS</i>	$\Gamma$
1.5					0.28	0.37	0.35
3	0.23	90	0.64	10	0.28	0.37	0.35
4	0.27	87	0.60	13			
5	0.27	84	0.62	16			
10*	0.27	75	0.53	25	0.31	0.36	0.37
30*	0.31	49	0.59	51	0.44	0.37	0.42
50	0.29	37	0.56	63	0.43	0.36	0.41
50*	0.33	42	0.61	58	0.39	0.37	0.39

<i>R-3c</i>							
3					0.33	0.36	0.35
4					0.33	0.36	0.35
5					0.35	0.36	0.35
10	0.32	73	0.43	27	0.35	0.36	0.37
30**	0.34	47	0.56	53	0.45		0.40

Примечание. *QS*, *IS*,  $\Gamma$  — величины квадрупольного расщепления, изомерного сдвига и ширины линии в  $\text{mm/s}$ , для подспектров *D-1*, *D-2* и *D-3*. *A* — относительный вклад подспектра, %. Изомерный сдвиг относительно ОЦК Fe при комнатной температуре. 10\*, 30\*, 50\* — отжиг в вакууме, 30\*\* — отжиг на воздухе.

ется. Таким образом, рентгеновские и мессбауэровские данные показывают, что при  $x = 0.1$  фаза *PnmaII* не формируется.

Рассмотрим, при каких условиях образуются разные фазы в нелегированном соединении  $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ .

Когда присутствует только  $\text{Mn}^{3+}$  ( $\delta = 0$ ) (стехиометрический состав), образуется орторомбическая фаза *PnmaII*. При появлении  $\text{Mn}^{4+}$  до 20 at%,  $\delta < 0.1$ , формируется фаза *PnmaI*. При содержании  $\text{Mn}^{4+}$  от 20 до 30 at% ( $0.1 < \delta < 0.15$ ) образуется фаза *R-3c*.

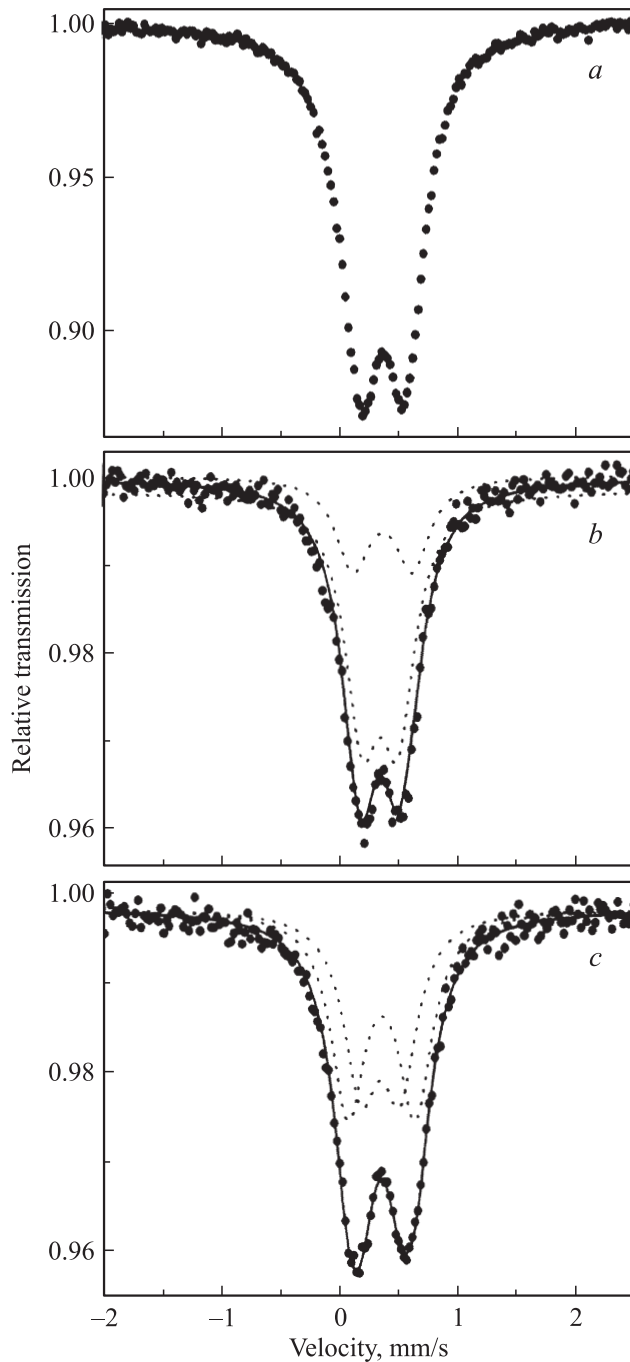
Из литературы известно [11], что ионы трехвалентного марганца  $\text{Mn}^{3+}$  с конфигурацией  $d^4$  в октаэдрическом окружении относятся к ян-теллеровским ионам с вырожденным орбитальным состоянием электронов. Вследствие такого вырождения симметричная конфигурация атомов оказывается неустойчивой, в ряде случаев происходят структурные фазовые переходы с понижением симметрии кристалла. Важной особенностью соединения является сильное взаимодействие электронной и решеточной подсистем, что приводит к появлению упругих деформаций решетки. Другая характерная особенность — наличие в соединении зарядового упорядочения.

Свойства соединений, содержащих ян-теллеровские ионы, заметно отличаются от свойств материалов с „обычными“ ионами: кристаллическая структура искажена, в них часто наблюдаются структурные фазовые переходы, более сложной оказывается и магнитная структура.

При малом содержании железа ионы  $\text{Fe}^{3+}$  окружены шестью ян-теллеровскими ионами  $\text{Mn}^{3+}$ , в спектре это соответствует дублету *D-3* с большим *QS*, т.е. структура сильно искажена [12]. Присутствие  $\text{Mn}^{4+}$  нарушает орбитальный порядок. Дублет *D-1* с малым *QS* соответствует марганцевому окружению, в котором по крайней мере один марганец есть ион  $\text{Mn}^{4+}$ . Даже в отсутствии ионов  $\text{Mn}^{4+}$  введение не ян-теллеровского иона  $\text{Fe}^{3+}$  в окружение  $\text{Mn}^{3+}$  приводит к локальному разрушению упорядочения орбиталей [12,13].

Проведенные эксперименты по мессбауэровской спектроскопии с малым содержанием железа подтверждают литературные данные: величина *QS* для фазы *PnmaII* намного больше, чем для фазы *PnmaI*.

При замещении ионов Mn на Fe можно с уверенностью предположить, что ион  $\text{Fe}^{3+}$  ведет себя аналогично иону  $\text{Mn}^{4+}$  (оба иона не ян-теллеровские): локально



**Рис. 5.** Мессбауэровские спектры фазы  $R\text{-}3c$  образцов  $\text{LaMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3+\delta}$  для концентраций железа  $x = 0.015\text{--}0.30$ , измеренные при комнатной температуре.  $x$ :  $a$  — 0.04,  $b$  — 0.10,  $c$  — 0.30.

разрушает зарядовое упорядочение и приводит к локальному образованию в основной фазе  $Pnma\text{II}$  фазы  $Pnma\text{I}$ , соответствующей дублету  $D\text{-}1$ .

Из этого можно сделать вывод, что для образования орторомбической фазы  $Pnma\text{II}$  необходимо наличие только ян-теллеровских ионов. Частичное замещение марганца на не ян-теллеровский ион (например,  $\text{Fe}^{3+}$ ) приводит к разрушению эффекта Яна–Теллера,

и орторомбическая фаза  $Pnma\text{II}$  не образуется. Таким образом, в образцах с содержанием ионов железа  $\text{Fe}^{3+}$  (не ян-теллеровского иона) порядка 10 at.% уже нельзя получить фазу  $Pnma\text{II}$ .

**Фаза  $R\text{-}3c$ .** Фаза  $R\text{-}3c$  наблюдается при концентрациях железа до  $x = 0.3$ . Параметры решетки фазы  $R\text{-}3c$  с ростом концентрации железа меняются очень мало (табл. 1). С ростом содержания железа (начиная примерно с  $x = 0.1$ ) линии дублета мессбауэровского спектра фазы  $R\text{-}3c$  уширяются. Спектры обрабатывались двумя дублетами (рис. 5). Дублет с меньшей величиной квадрупольного расщепления соответствует случаю, когда ионы железа окружены только ионами Mn, и по крайней мере один марганец есть ион  $\text{Mn}^{4+}$ . Появление второго дублета с большим  $QS$  можно приписать появлению смешанного окружения, состоящего из ионов марганца и железа, а также наличию избыточного кислорода, приводящего к искажению решетки. Такое окружение меняет длину и угол связи Fe–O, что и приводит к появлению дополнительного дублета с большей величиной  $QS$  и росту его интенсивности с ростом содержания железа.

При содержании железа 30 at.% синтезируется смесь фаз  $Pnma\text{I}$  и  $R\text{-}3c$ , которая после отжига на воздухе переходит в чистую ромбоэдрическую фазу  $R\text{-}3c$ . Вакуумный отжиг образцов с 10 и 30 at.% Fe приводит к образованию орторомбической фазы  $Pnma\text{I}$ .

При концентрации железа 50 at.% фаза  $R\text{-}3c$  не образуется. Механизмы, по которым не образуются фазы  $R\text{-}3c$  и  $Pnma\text{II}$  с ростом содержания Fe, разные.

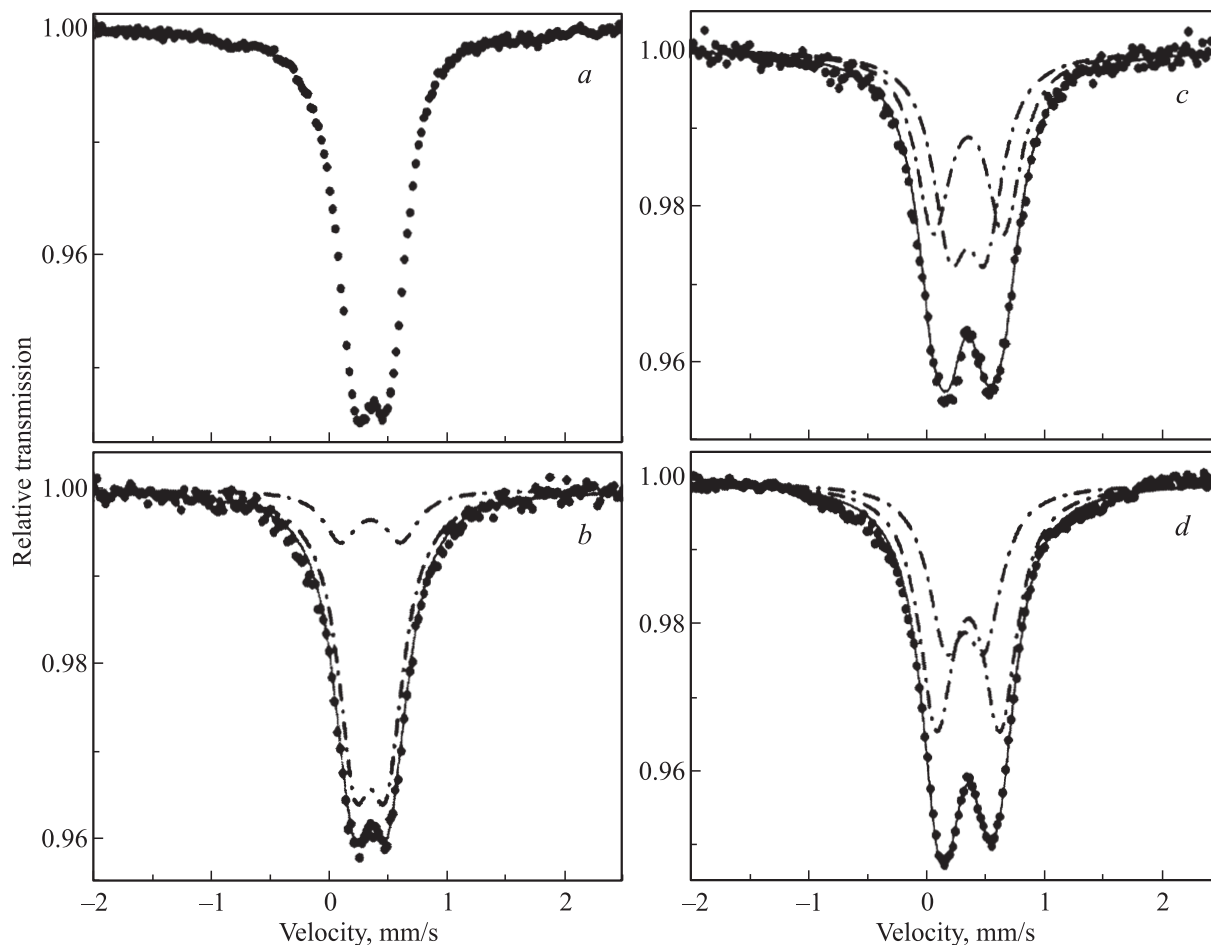
Как уже отмечалось выше, ромбоэдрическая фаза в нелегированном соединении  $\text{LaMnO}_{3+\delta}$  образуется, когда концентрация  $\text{Mn}^{4+}$  лежит в интервале 20–30 at.% ( $0.1 < \delta < 0.15$ ). Поэтому можно предположить, что если концентрация  $\text{Mn}^{4+}$  меньше 20 at.% на формульную единицу, то фаза  $R\text{-}3c$  не образуется.

Для образцов с 10 и 30 at.% Fe при максимальном количестве  $\text{Mn}^{4+}$ , равном 30 at.% от Mn, на формульную единицу будет приходиться 27 at.%  $\text{Mn}^{4+}$  ( $\delta = 0.135$ ) и 21 at.%  $\text{Mn}^{4+}$  ( $\delta = 0.105$ ) соответственно. Данный факт означает, что в этих образцах должны образовываться фазы  $R\text{-}3c$  и  $Pnma\text{I}$ , что и наблюдается в эксперименте. Фазовые переходы являются обратимыми.

Для образца с 50 at.% Fe на формульную единицу будет приходиться только 15 at.%  $\text{Mn}^{4+}$  ( $\delta = 0.075$ ). Поэтому в образце  $\text{LaMn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_x$  образуется только фаза  $Pnma\text{I}$ . Таким образом, с ростом содержания железа уменьшается количество ионов  $\text{Mn}^{4+}$ , и когда их количество на формульную единицу становится меньше 20 at.%, фаза  $R\text{-}3c$  не образуется.

**Фаза  $Pnma\text{I}$ .** Фаза  $Pnma\text{I}$  существует при всех концентрациях железа. С ростом содержания железа параметры решетки меняются незначительно (табл. 1).

С ростом содержания железа (начиная примерно с  $x = 0.1$ ) линии дублета мессбауэровского спектра фазы  $Pnma\text{I}$  уширяются, как и для фазы  $R\text{-}3c$ . Спектры также обрабатывались двумя дублетами (рис. 6). Дублет с

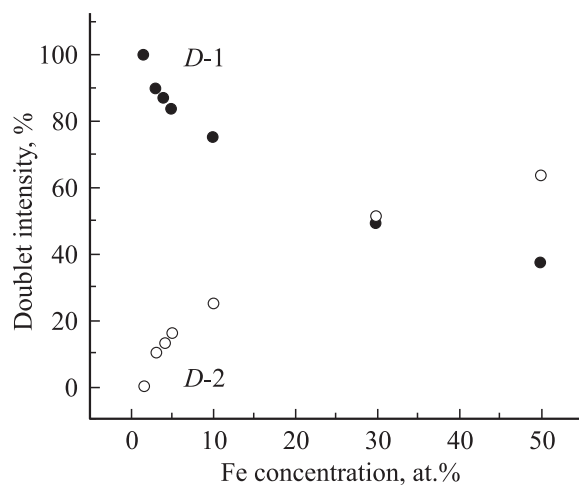


**Рис. 6.** Мессбауэровские спектры фазы  $PnmaI$  образцов  $LaMn_{1-x}Fe_xO_{3+\delta}$ , измеренные при комнатной температуре, для концентраций железа до  $x = 0.5$ .  $x$ :  $a$  — 0.015,  $b$  — 0.04,  $0.3$ ,  $d$  — 0.5.

меньшей величиной квадрупольного расщепления соответствует случаю, когда ионы железа окружены только ионами Mn, и по крайней мере один марганец есть ион  $Mn^{4+}$ . Появление второго дублета с большим  $QS$  при увеличении содержания железа можно приписать возникновению смешанного окружения, состоящего из ионов марганца и железа, а также наличию избыточного кислорода, приводящего к искажению решетки. Вклад этого дублета растет с ростом содержания железа (рис. 7). Важным структурным свойством соединения с эквивалентным соотношением марганца и железа является устойчивость единственной модификации, полученной при синтезе. Согласно результатам серии экспериментов, последующий отжиг в вакууме либо на воздухе не приводит к возникновению других модификаций.

Вакуумный отжиг или отжиг на воздухе приводит к уменьшению или увеличению соответственно величины  $QS$  интегрального мессбауэровского спектра (табл. 2). При вакуумном отжиге избыточный кислород практически отсутствует, и соответственно уменьшаются искажения решетки, связанные с ним. При отжиге на воздухе увеличивается содержание избыточного кислорода,

приводящего к росту искажения окружения атомов Fe и Mn и, следовательно, к росту величины  $QS$ . Кроме того, изменение содержания избыточного кислорода значительно влияет на параметры решетки и объем ячейки



**Рис. 7.** Зависимость интенсивности дублетов фазы  $PnmaI$  от концентрации Fe.

(табл. 1). С ростом количества избыточного кислорода параметры уменьшаются. Можно предположить по аналогии с ВТСП-соединением  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$  [14], что избыточный кислород играет роль стягивающего фактора [7]. Таким образом, на примере одной фазы и одного состава четко показано, как влияет только избыточный кислород на искажение решетки и изменение ее параметров.

#### 4. Заключение

На основании полученных данных по исследованию соединения  $\text{LaMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3+\delta}$  можно сделать следующие выводы.

1. Примесь железа оказывает активное воздействие на полиморфные превращения манганита. При малом содержании примеси Fe (до 10 at.%) формируется каждая из указанных модификаций и, как следствие, реализуются соответствующие полиморфные превращения при термообработке. При введении железа в пределах фазы  $PnmaII$  происходит локальное формирование фазы  $PnmaI$ , количество которой растёт с ростом концентрации Fe, и соответственно количество фазы  $PnmaII$  начинает заметно уменьшаться. В области выше 10 at.% Fe орторомбическая фаза  $PnmaII$  не формируется.

2. Дальнейшее увеличение концентрации Fe приводит к подавлению ромбоэдрической модификации; при достижении 50 at.% Fe фаза  $R-3c$  не образуется. Результатом легирования является сохранение единственной модификации  $PnmaI$ , которая стабильна при всех режимах термической обработки.

3. На основании анализа полученных данных показано, что механизмы подавления полиморфизма в фазах  $PnmaII$  и  $R-3c$  за счет легирования различные. Для  $PnmaII$  увеличение содержания Fe сопровождается локальным нарушением эффекта Яна–Теллера, т.е. введение не ян-теллеровского иона  $\text{Fe}^{3+}$  в окружение  $\text{Mn}^{3+}$  приводит к локальному разрушению упорядочения орбиталей. Для фазы  $R-3c$  определяющим является уменьшение концентрации ионов  $\text{Mn}^{4+}$  при возрастании содержания Fe.

#### Список литературы

- [1] Q. Huang, A. Santoro, J.W. Lynn, R.W. Erwin, J.A. Borchers, J.L. Peng, R.L. Greene. *Phys. Rev. B* **55**, 14987 (1997).
- [2] В.Д. Седых, И.С. Смирнова, Б.Ш. Багаутдинов, И.Ш. Шехтман, А.В. Дубовицкий. *Поверхность* **12**, 9 (2002).
- [3] Г.Б. Бокий. Введение в кристаллохимию. Моск. Ун-т, М. (1954). 490 с.
- [4] В.Ш. Шехтман, И.С. Смирнова, В.Д. Седых, И.М. Шмытько, Н.С. Афоникова, А.В. Дубовицкий. *Кристаллография* **49**, 45 (2004).
- [5] В.Ш. Шехтман, Н.С. Афоникова, В.Д. Седых, А.В. Дубовицкий, В.И. Кулаков. *Кристаллография* **50**, 683 (2005).
- [6] V. Sedykh, G.E. Abrosimova, V.Sh. Shekhtman, I.I. Zverkova, A.V. Dubovitskii, V.I. Kulakov. *Physica C* **418**, 144 (2005).
- [7] V. Sedykh, V.Sh. Shekhtman, I.I. Zverkova, A.V. Dubovitskii, V.I. Kulakov. *Physica C* **433**, 189 (2006).
- [8] H. Ahn, X.W. Wu, K. Liu, C.L. Chien. *J. Appl. Phys.* **15**, 5505 (1997).
- [9] В.Д. Седых, И.И. Зверькова, А.В. Дубовицкий, В.Ш. Шехтман, В.И. Кулаков. *Поверхность* **6**, 9 (2005).
- [10] И.М. Аристова, В.Д. Седых, Г.Е. Абросимова, И.И. Зверькова, А.В. Дубовицкий, В.Ш. Шехтман, В.И. Кулаков. *Поверхность* **12**, 1 (2006).
- [11] К.И. Кутель, Д.И. Хомский. *УФН* **136**(4), 621 (1982).
- [12] M. Korsecwicz, V.A. Khomchenko, I.O. Troyanchuk, H. Szymczak. *J. Phys.: Cond. Matter* **16**, 4335 (2004).
- [13] M. Pissas, A. Simopoulos. *J. Phys.: Cond. Matter* **16**, 7419 (2004).
- [14] Н.В. Зайцева, Я.В. Копелевич, И.И. Кочина, В.В. Леманов, П.П. Сырников. *ФТТ* **33**, 569 (1991).