

10,11

## Структурные превращения в $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Mn}_{0.98}^{57}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_{3+\delta}$ ( $x = 0.05-0.20$ )

© В.Д. Седых<sup>1</sup>, В.С. Русаков<sup>2</sup>, И.И. Зверькова<sup>1</sup>, А.В. Дубовицкий<sup>1</sup>, В.И. Кулаков<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт физики твердого тела РАН,  
Черноголовка, Московская обл., Россия

<sup>2</sup> Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,  
Москва, Россия

E-mail: sedykh@issp.ac.ru

(Поступила в Редакцию 27 июля 2011 г.)

Методами мессбауэровской спектроскопии и рентгеновской дифрактометрии проведено систематическое исследование структурных превращений в  $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Mn}_{0.98}^{57}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_{3+\delta}$  ( $x = 0.05-0.20$ ) в зависимости от содержания Ва и условий термообработки (отжиг в вакууме и на воздухе). Образцы синтезированы методом золь-гель на воздухе при температуре 1100°C. Для исследуемого интервала концентраций бария при синтезе формируется ромбоэдрическая структура с пространственной группой  $R\bar{3}c$ . Показано, что при отжиге в вакууме ромбоэдрическая фаза переходит в смесь фаз  $PnmaI$ ,  $PnmaII^*$  и  $PnmaII$  для всех концентраций бария. С ростом содержания бария растет количество фазы  $PnmaI$ . Но даже при 20 at.% Ва остается небольшое количество фаз  $PnmaII$  и  $PnmaII^*$ .

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант 09-02-00767-а и Программы РАН „Свойства конденсированных сред“.

### 1. Введение

Перовскитное семейство манганитов лантана обладает уникальными свойствами. Соединения, легированные примесью двухвалентных элементов (Ca, Sr), являются материалами с колоссальным магнетосопротивлением и находят широкое применение в разных областях современной техники. Легирование манганита лантана двухвалентными элементами (Ca, Sr, Ba) существенно влияет на физические свойства манганитов, при этом система проходит ряд фазовых переходов с разными типами структурного, магнитного, зарядового и орбитального упорядочения. Особенностью манганитов лантана является наличие ян-теллеровских ионов  $\text{Mn}^{3+}$  [1]. В этих соединениях существует сильная корреляция между решеточной и электронной подсистемами, поэтому изменения в структуре приводят к значительным изменениям физических свойств (транспортным, магнитным).

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

В настоящей работе методами мессбауэровской спектроскопии и рентгеновской дифрактометрии выполне-

но систематическое исследование изменения структуры манганита лантана, легированного барием, в зависимости от концентрации легирующего компонента и условий термообработки (отжиг в вакууме и на воздухе). Проведено сравнение особенностей структурных превращений в соединении, легированном барием, и в нелегированном базовом соединении  $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ .

### 2. Эксперимент

Поликристаллические образцы  $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Mn}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_{3+\delta}$  ( $x = 0.05, 0.10, 0.20$ ) получены золь-гель-методом из нитратов лантана и бария, водного раствора нитрата мессбауэровского изотопа  $^{57}\text{Fe}$  и ацетата марганца:  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ ,  $6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Все соли предварительно анализировались на содержание основных элементов, затем растворялись в стехиометрическом соотношении в водном растворе (2 wt.%) поливинилового спирта с добавлением лимонной кислоты в избытке до полного растворения образовавшихся осадков. Полученный раствор осторожно выпаривался при температуре 160–180°C до разложения органических компонентов смеси. Предварительный отжиг проводился при температуре 800°C. Основной синтез происходил на воздухе при 1100°C в течение 10–20 h. Соотношение валентных состояний марганца  $\text{Mn}^{3+}$  и  $\text{Mn}^{4+}$  определялось методом иодометрического титрования.

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

Съемка дифрактограмм порошковых образцов проводилась на дифрактометре Siemens D-500 ( $\text{CuK}\alpha_1$ -

**Таблица 1.** Параметры решетки фаз  $R\bar{3}c$ ,  $PnmaI$  и  $PnmaII^*$  соединения  $La_{1-x}Ba_xMn_{0.98}Fe_{0.02}O_{3+\delta}$  и данные для базисного соединения  $LaMn_{0.985}Fe_{0.015}O_{3+\delta}$  [6]

$x$	Фаза	$a$ , Å	$b$ , Å	$c$ , Å	$V$ , Å <sup>3</sup>	Доля фазы, %
0	$R\bar{3}c$	5.514(2)		13.298(4)	350.2(3)	
0	$PnmaI$	5.523(2)	7.788(3)	5.537(2)	238.1(3)	
0	$PnmaII$ [6]	5.736(2)	7.700(3)	5.534(2)	244.4(3)	
0	$PnmaI$ [6]	5.587(2)	7.814(3)	5.484(2)	239.4(3)	
	$PnmaII^*$ [6]	5.642(2)	7.730(2)	5.521(2)	240.8(3)	
0.05	$R\bar{3}c$	5.531(2)		13.369(4)	354.2(3)	100
0.05	$PnmaI$	5.555	7.818	5.575	242.1	47
	$PnmaII^*$	5.641	7.757	5.551	242.9	53
0.10	$R\bar{3}c$	5.541(2)		13.413(4)	356.8(3)	100
0.10	$PnmaI$	5.552	7.844	5.571	242.6	97
	$PnmaII^*$	5.635	7.757	5.561	243.1	3
0.20	$R\bar{3}c$	5.541(2)		13.488(4)	358.7(3)	100
0.20	$PnmaI$	5.525(2)	7.844(3)	5.560(2)	241.0(3)	100

и  $CoK_{\alpha}$ -излучение). Расчет параметров решетки выполнен по программе PowderCell (Werner Kraus & Gert Nolze, BAM Berlin).

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

### 3. Результаты и обсуждение

Синтезированные образцы  $La_{1-x}Ba_xMn_{0.98}Fe_{0.02}O_{3+\delta}$  ( $x = 0.05, 0.10, 0.20$ ) согласно рентгеновским данным являются однофазными и имеют ромбоэдрическую структуру (пространственная группа  $R\bar{3}c$ ). Поскольку в манганитах лантана существуют обратимые фазовые переходы [14], то, варьируя условия синтеза и термообработки (отжиг на воздухе или в вакууме), можно получать ту или иную фазу, независимо от того, какая фаза синтезируется:  $R\bar{3}c$ ,  $PnmaI$  или  $PnmaII$ . При этом меняется количество ионов  $Mn^{4+}$  и междуузельного кислорода. Фазы  $PnmaI$ ,  $PnmaII^*$  и  $PnmaII$  для исследуемого нами соединения, легированного барием, получены отжигом в вакууме синтезированных образцов с ромбоэдрической структурой.

Параметры решетки всех полученных фаз для разного содержания бария приведены в табл. 1.

Для сравнения в табл. 1 также приведены параметры решетки базового соединения  $LaMnO_{3+\delta}$  для фаз  $R\bar{3}c$ ,  $PnmaI$ ,  $PnmaII^*$  и  $PnmaII$ , в которой присутствуют только ионы  $Mn^{3+}$  ( $\delta = 0$ ) [6]. Из табл. 1 следует, что для стехиометрического состава базового соединения  $LaMnO_{3+\delta}$  (фаза  $PnmaII$ ) разница в параметрах  $a$  и  $c$  составляет порядка 0.2 Å. При окислении (отжиг на воздухе) базового соединения стехиометрического состава с ростом содержания  $Mn^{4+}$  (и, следовательно, кислорода) начинает локально формироваться фаза  $PnmaI$ ,

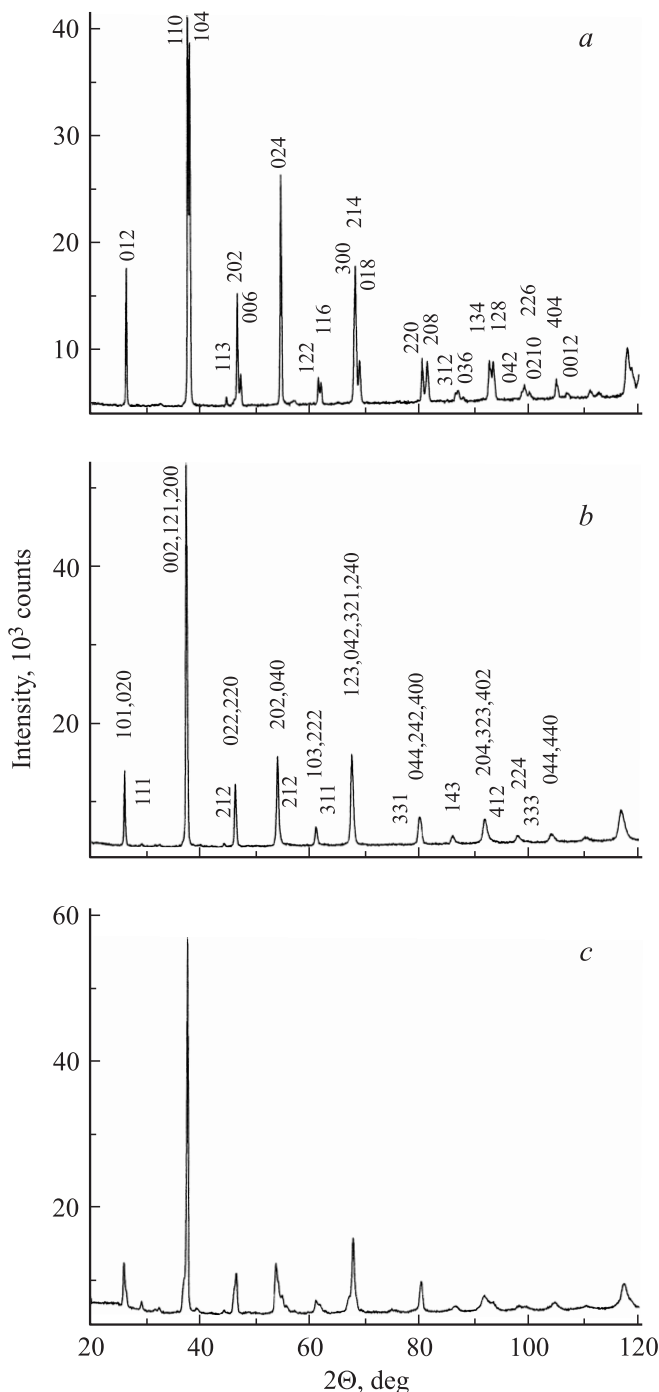
при этом в фазе  $PnmaII$  разница в параметрах  $a$  и  $c$  уменьшается до 0.1 Å (табл. 1) [6]. Ранее из мессбауэровских исследований базового соединения нами было обнаружено, что фаза  $PnmaII$  с такой уменьшенной разницей в параметрах имеет симметрию локального окружения, отличную от обычной фазы  $PnmaII$ , иначе говоря, фаза  $PnmaII$  переходит в так называемую промежуточную фазу, которую мы назвали  $PnmaII^*$  [6].

В соединении  $La_{1-x}Ba_xMn_{0.98}Fe_{0.02}O_{3+\delta}$  для исследуемых концентраций бария фаза  $PnmaII$  в чистом виде не формируется. Для  $x = 0.05$  и 0.10 при термообработке исходных образцов (отжиг в вакууме) синтезированная ромбоэдрическая фаза переходит в смесь фаз  $PnmaII^*$  и  $PnmaI$ , причем с ростом содержания бария количество фазы  $PnmaI$  увеличивается (табл. 1). Для  $x = 0.20$  после вакуумного отжига формируется только фаза  $PnmaI$ . На рис. 1 приведены типичные дифрактограммы всех полученных фаз в легированных барием образцах  $La_{1-x}Ba_xMn_{0.98}Fe_{0.02}O_{3+\delta}$ .

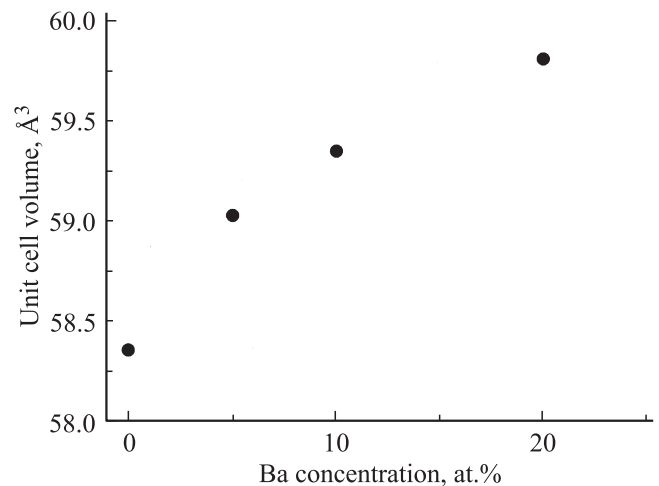
С ростом содержания бария параметры решетки и объем ячейки фаз увеличиваются (табл. 1). Это связано с тем, что ионный радиус  $Ba^{2+}$  (1.35 Å) (по Полингу [7]) значительно больше ионного радиуса  $La^{3+}$  (1.15 Å). На рис. 2 показана зависимость объема ячейки от концентрации бария для ромбоэдрической фазы. Увеличение объема ячейки при легировании должно приводить к увеличению количества междуузельного кислорода и, соответственно  $Mn^{4+}$ . Наши данные по титрованию показывают следующие количества  $Mn^{4+}$  в разных фазах:  $La_{0.80}Ba_{0.20}Mn_{0.98}Fe_{0.02}O_{3+\delta}$  (ромбоэдрическая фаза) — 32 at.% $Mn^{4+}$ ;  $La_{0.95}Ba_{0.05}Mn_{0.98}Fe_{0.02}O_{3+\delta}$  (орторомбическая фаза, вакуумный отжиг) — 5 at.% $Mn^{4+}$ .

Для мессбауэровских исследований в соединение  $La_{1-x}Ba_xMnO_{3+\delta}$  было введено 2 at.%<sup>57</sup>Fe. Из оценки величин изомерных сдвигов следует, что железо в соединении находится в трехвалентном состоянии с высоким спином  $S = 5/2$ . Катион  $Fe^{3+}$  замещает

$\text{Mn}^{3+}$ . Поскольку  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Mn}^{3+}$  имеют близкие ионные радиусы, то такое замещение не вносит каких-либо структурных изменений в решетку [8]. Параметры мессбауэровских квадрупольно-расщепленных спектров, снятых при комнатной температуре, для соединения  $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Mn}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_{3+\delta}$  в зависимости от содержания бария для фазы  $R\bar{3}c$  и смеси фаз  $PnmaI$ ,  $PnmaII$



**Рис. 1.** Типичные дифрактограммы фаз в образце  $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Mn}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_{3+\delta}$ : *a* — ромбоэдрическая фаза, *b* — фаза  $PnmaI$  для  $x = 0.20$ , *c* — смесь фаз  $PnmaI$  и  $PnmaII^*$  для образца с  $x = 0.05$ ;  $\text{CuK}\alpha_1$ -излучение.



**Рис. 2.** Зависимость объема ячейки ромбоэдрической фазы от содержания бария.

и  $PnmaII^*$  ( $Pnma\text{ mix}$ ) приведены в табл. 2. Для смеси фаз  $Pnma$  приведены параметры интегрального спектра. В таблице также приведены данные для базисного соединения  $\text{LaMn}_{0.985}\text{Fe}_{0.015}\text{O}_{3+\delta}$  [6]. В последнем столбце указан процент интенсивности линий для данной фазы.

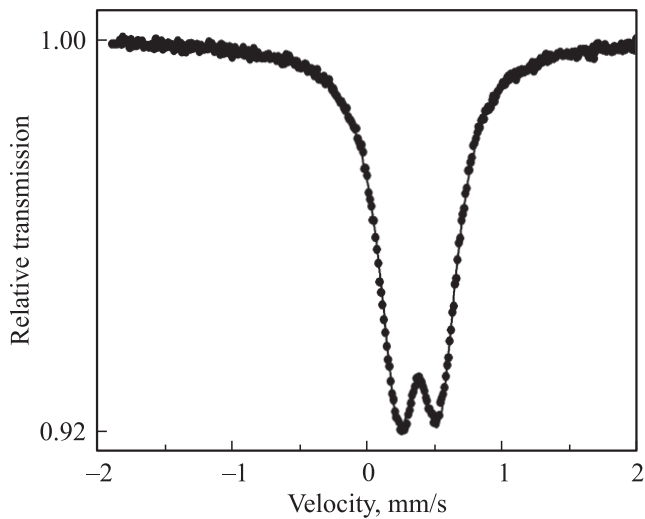
**Таблица 2.** Параметры мессбауэровских спектров, полученных при комнатной температуре, для фазы  $R\bar{3}c$  и смеси фаз  $PnmaI$ ,  $PnmaII$  и  $PnmaII^*$  ( $Pnma\text{ mix}$ ) соединения  $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Mn}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_{3+\delta}$

$x$	Фаза	$\Delta$ , mm/s	$IS$ , mm/s	$\Gamma$ , mm/s	$I$ , %
0	$R\bar{3}c$	0.33(1)	0.37(1)	0.33(1)	
0	$PnmaI$	0.25(1)	0.37(1)	0.34(1)	
0	$PnmaI$ [6]	0.31(2)	0.36(1)		12
	$PnmaII^*$ [6]	0.68(2)	0.37(1)		27
	$PnmaII$ [6]	1.17(2)	0.37(1)		61
0.05	$R\bar{3}c$	0.32(1)	0.36(1)	0.33(1)	
0.05	$Pnma\text{ mix}$ .	0.78(2)	0.37(1)	0.59(2)	
0.10	$R\bar{3}c$	0.32(1)	0.36(1)	0.33(1)	
0.10	$Pnma\text{ mix}$ .	0.54(2)	0.37(1)	0.53(2)	
0.20	$R\bar{3}c$	0.32(1)	0.36(1)	0.33(1)	
0.20	$Pnma\text{ mix}$ .	0.38(2)	0.37(1)	0.42(2)	

Примечание.  $\Delta$ ,  $IS$ ,  $\Gamma$  — величины квадрупольного расщепления, изомерного сдвига (относительно ОЦК Fe при комнатной температуре) и ширины линий.

Мессбауэровские спектры фазы  $R\bar{3}c$  для соединения, легированного барием, имеют относительно узкие линии, как и в нелегированном барием соединении [4], и обрабатываются одним дублетом (рис. 3). Небольшая асимметрия линий спектра может быть связана с незначительной текстурой образцов [3].

Рассмотрим теперь, что происходит со структурой после вакуумного отжига. Мессбауэровские спектры образцов  $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Mn}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_{3+\delta}$  после вакуумного



**Рис. 3.** Типичный мессбауэровский спектр фазы  $R\bar{3}c$  в  $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Mn}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_{3+\delta}$  (в качестве примера приведен спектр для образца с  $x = 0.05$ ).

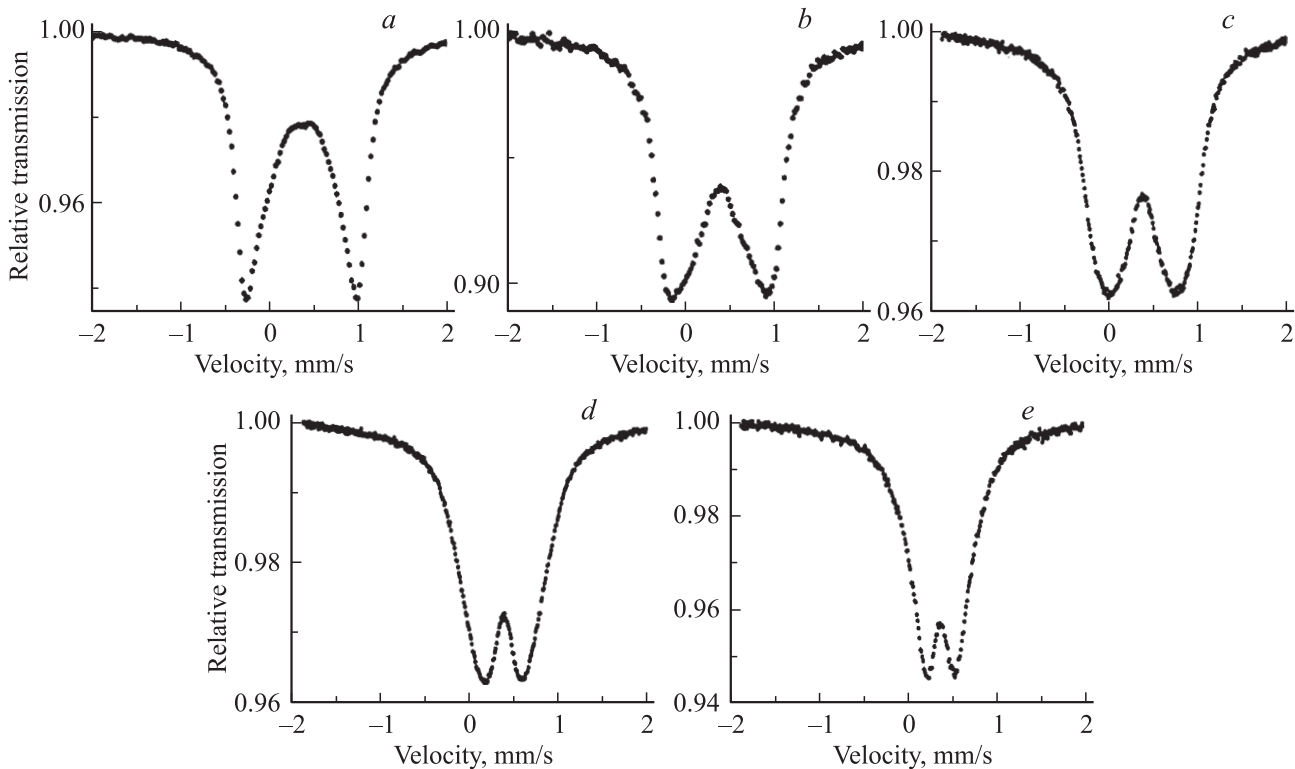
отжига в течение 4 h представляют собой сильно уширенные квадрупольно-расщепленные дублеты (рис. 4). Уширение линий спектра означает, что он состоит из нескольких подспектров. Поскольку спектры гладкие, т.е. форма линий не проявляет каких-либо специфических особенностей, то при обработке спектров бо-

лее корректно определять распределение квадрупольных расщеплений  $\Delta$  (рис. 5), которое рассчитывалось по программе FISTR1 из комплекса программ MStools [9].

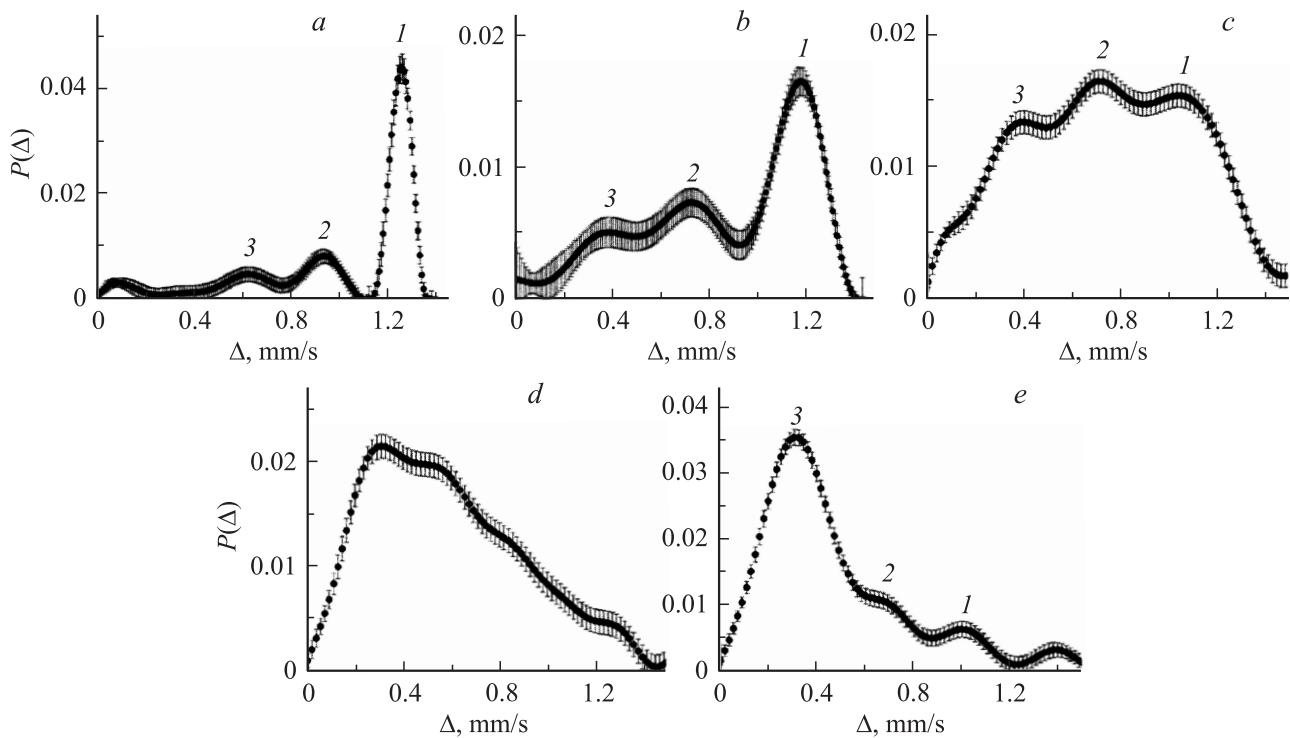
Из распределения  $\Delta$  на рис. 5, *a–e* следует: (1) для всех концентраций бария получаются дискретные распределения  $\Delta$ , имеющие три максимума, (2) с ростом концентрации бария происходит перераспределение интенсивности максимумов  $\Delta$ .

Первый максимум в распределении на рис. 5 с большим значением  $\Delta$  мы приписываем фазе  $PnmaII$  (максимальное количество ян-теллеровского иона  $\text{Mn}^{3+}$ ), в которой максимальные искажения решетки связаны с эффектом Яна–Теллера. Можно предположить, что не ян-теллеровская примесь  $\text{Mn}^{4+}$  имеет концентрационный разброс, который приводит к образованию областей с разной степенью искажения и, следовательно, к распределению величин квадрупольного расщепления.

На рис. 5 для образца базового соединения без бария в распределении  $\Delta$  появляется небольшой максимум 3, который по величине  $\Delta$  соответствует фазе  $PnmaI$  [6,10]. Это связано со следующим. Как уже упоминалось, для мессбауэровских исследований в образцы вводится небольшое количество (2 at.%) изотопа  $^{57}\text{Fe}$ . Железо входит в соединение в трехвалентном состоянии и замещает  $\text{Mn}^{3+}$ . Поскольку  $\text{Fe}^{3+}$  не ян-теллеровский ион, как и  $\text{Mn}^{4+}$ , то в месте расположения железа начинает разрушаться орбитальный порядок и кроме фазы  $PnmaII$  может локально зародиться фаза  $PnmaI$ .



**Рис. 4.** Мессбауэровские спектры для смеси фаз  $PnmaI$ ,  $PnmaII^*$  и  $PnmaII$  в  $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3+\delta}$ : *a* —  $x = 0$ ,  $y = 0.015$ ; *b* —  $x = 0$ ,  $y = 0.05$ ; *c* —  $x = 0.05$ ,  $y = 0.02$ ; *d* —  $x = 0.10$ ,  $y = 0.02$ ; *e* —  $x = 0.20$ ,  $y = 0.02$ .



**Рис. 5.** Распределение квадрупольных расщеплений, соответствующее мессбауэровским спектрам, приведенным на рис. 4. Состав образцов (a–e) тот же, что на рис. 4.

В образцах, легированных барием, уже при синтезе с ростом содержания бария автоматически растет содержание  $Mn^{4+}$ , и третий максимум в распределении на рис. 5 с минимальным значением  $\Delta$  мы связываем с появлением фазы  $PnmaI$ .

В работе [6] по исследованию базового соединения  $LaMnO_{3+\delta}$  нами было показано, что в образце стехиометрического состава  $LaMnO_3$  (фаза  $PnmaII$ ) при окислении с ростом содержания  $Mn^{4+}$  начинает локально формироваться фаза  $PnmaI$ , а фаза  $PnmaII$  с максимальным значением квадрупольного расщепления  $\Delta$  переходит в промежуточную фазу  $PnmaII^*$ , для которой значение  $\Delta$  уменьшается. Фазы  $PnmaI$  и  $PnmaII^*$  базового соединения имеют параметры решетки, приведенные в табл. 1. Из анализа полученных в настоящей работе данных для легированного барием соединения можно предположить, что второй максимум в распределении  $\Delta$  связан с промежуточной фазой  $PnmaII^*$ . Именно эта фаза, а не  $PnmaII$ , проявляется на рентгеновских дифракционных спектрах.

Из распределения  $\Delta$  следует, что при вакуумном отжиге с ростом содержания бария количество фазы  $PnmaII$  уменьшается, а фазы  $PnmaI$  растет (рис. 5). При 20 at.%Ba количество фазы  $PnmaI$  достигает максимума, но остается еще незначительное количество фаз  $PnmaII$  и  $PnmaII^*$ , которое не удастся выявить рентгенографически. Таким образом, для легированного барием манганита лантана в области концентраций бария до 20% при термообработке (вакуумный отжиг) исходная ромбоэдрическая фаза переходит в смесь фаз

$PnmaII$ ,  $PnmaII^*$  и  $PnmaI$ , причем с ростом содержания бария количество фазы  $PnmaI$  увеличивается.

При отжиге на воздухе происходит обратный фазовый переход от орторомбических фаз к ромбоэдрической фазе. То есть при разных условиях термообработки (отжиг в вакууме и на воздухе) для всех исследуемых концентраций бария от 5 до 20 at.% существуют обратимые фазовые переходы.

На рис. 4, 5 для сравнения приведены мессбауэровские спектры и распределения  $\Delta$  для образцов без бария с 1.5 и 5 at.%Fe [11], из которых следует, что с ростом содержания железа начинает расти интенсивность линий максимумов 1 и 2. Позиции максимумов для образцов с 5 at.%Ba (рис. 5, c) и 5 at.%Fe (рис. 5, b) практически одинаковые, тогда как их интенсивности сильно отличаются. Для образцов с 5 at.%Ba интенсивность максимума 1 значительно ниже (т.е. уменьшилось количество фазы  $PnmaII$ ), а интенсивности максимумов 2 и 3 стали выше (т.е. увеличилось количество фаз  $PnmaII^*$  и  $PnmaI$ ).

Рассмотрим, какие изменения происходят в структуре легированного манганита лантана в зависимости от концентрации бария и условий термообработки.

В манганитах лантана марганец имеет смешанную валентность:  $Mn^{3+}$  и  $Mn^{4+}$ . Если в соединении присутствует только  $Mn^{3+}$  ( $ABO_3$ ), то при окислении (отжиг на воздухе или в кислороде) часть  $Mn^{3+}$  переходит в  $Mn^{4+}$  до предельного содержания (и предельного содержания избыточного кислорода) ( $ABO_{3+\delta}$ ). Каждая фаза имеет определенный интервал концентраций  $Mn^{4+}$  [4], поэтому

при окислении с ростом содержания  $Mn^{4+}$  наблюдается определенная последовательность фазовых переходов. Поскольку фазовые переходы обратимы, то справедлив и обратный процесс: при вакуумном отжиге  $Mn^{4+}$  переходит в  $Mn^{3+}$ , и фаза с максимальным содержанием  $Mn^{4+}$  (и максимальным содержанием избыточного кислорода) переходит в конечном итоге в фазу с наличием только ионов  $Mn^{3+}$  (и отсутствием избыточного кислорода,  $\delta = 0$ ).

Ионы трехвалентного марганца  $Mn^{3+}$  относятся к ян-теллеровским ионам с вырожденным орбитальным состоянием электронов. Важной особенностью соединений с ян-теллеровскими ионами является орбитальное упорядочение, обусловленное кооперативным эффектом Яна–Теллера, которое вызывает зарядовое упорядочение. За счет данного эффекта октаэдры  $MnO_6$  значительно искажены [12]. Появление не ян-теллеровского иона  $Mn^{4+}$  разрушает орбитальный порядок, подавляется динамический эффект Яна–Теллера, искажения решетки уменьшаются [6,13,14], и фаза  $PnmaII$  переходит в фазу  $PnmaI$ . При этом симметрия локального окружения повышается, и величина  $\Delta$  мессбауэровских спектров для фазы  $PnmaI$  уменьшается в несколько раз по сравнению с фазой  $PnmaII$ .

В базовом нелегированном соединении  $LaMnO_{3+\delta}$  стехиометрического состава ( $\delta = 0$ , фаза  $PnmaII$ ) присутствуют только ян-теллеровские ионы  $Mn^{3+}$ , и решетка сильно искажена за счет эффекта Яна–Теллера, соответственно величина  $\Delta$  мессбауэровских спектров большая [14,15]. Все позиции решетки заняты. При окислении, когда часть  $Mn^{3+}$  переходит в  $Mn^{4+}$ , кроме фазы  $PnmaII$  начинает локально формироваться  $PnmaI$ . Ее количество растет с ростом доли  $Mn^{4+}$ . Приходящий с  $Mn^{4+}$  дополнительный кислород занимает междоузельные позиции и искажает решетку [4], но не так сильно, как при эффекте Яна–Теллера. Влияние дополнительного кислорода хорошо прослеживается на фазе  $R\bar{3}c$ , в которой количество ионов  $Mn^{4+}$  и, следовательно, междоузельного кислорода максимальное. Для модельной ромбоэдрической структуры, в которой нет междоузельного кислорода, марганец имеет симметричное кислородное окружение. В этом случае мессбауэровский спектр должен представлять монолинию или дублет с очень малой величиной  $\Delta$ . В действительности эксперимент показывает, что величина  $\Delta$  для фазы  $R\bar{3}c$  достаточно большая [4]. Это может быть обусловлено наличием большого количества междоузельного кислорода, приводящего к заметным искажениям локального окружения.

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

Легирование лантана двухвалентными ионами приводит к изменению структурных параметров: увеличению

длины связи  $Mn-O$  и угла связи  $Mn-O-Mn$  [1,16,17]. Поскольку ионные радиусы катионов лантана и бария существенно различаются, возникают локальные искажения и напряжения в кристаллической структуре.

Из анализа полученных данных можно сделать следующие предположения о структурных превращениях в легированном барием соединении  $La_{1-x}Ba_xMn_{0.98}Fe_{0.02}O_{3+\delta}$ . При легировании трехвалентного лантана двухвалентным барием в решетке образуются вакантные кислородные позиции, поэтому уже во время синтеза часть  $Mn^{3+}$  переходит в  $Mn^{4+}$ . При этом дополнительный кислород, приходящий с  $Mn^{4+}$ , будет в первую очередь занимать вакантные кислородные места в решетке, образуя стехиометрический состав по кислороду ( $\delta = 0$ ). При определенных условиях синтеза или окисления (отжиг на воздухе) можно повысить количество  $Mn^{4+}$  и дополнительного кислорода до предельного значения (формируется фаза  $R\bar{3}c$ ), при этом приходящий с  $Mn^{4+}$  кислород будет занимать теперь междоузельные позиции. Увеличение концентрации бария приводит к уменьшению количества междоузельного кислорода. С ростом количества  $Mn^{4+}$  происходят фазовые переходы, которые обратимы при изменении условий термообработки:  $PnmaII \leftrightarrow PnmaII^* \leftrightarrow PnmaI \leftrightarrow R\bar{3}c$ .

#### 4. Заключение

В работе проведено систематическое исследование особенностей структурных превращений в  $La_{1-x}Ba_xMn_{0.98}Fe_{0.02}O_{3+\delta}$  ( $x = 0.05-0.20$ ) в зависимости от содержания бария и условий термообработки. Синтезированные образцы  $La_{1-x}Ba_xMn_{0.98}Fe_{0.02}O_{3+\delta}$  ( $x = 0.05, 0.10, 0.20$ ) являются однофазными и имеют ромбоэдрическую структуру для всех исследуемых концентраций бария. Для легированного манганита лантана в исследуемой области концентраций бария до 20 at.% при термообработке (вакуумный отжиг) фаза  $PnmaII$  в чистом виде не формируется, исходная синтезированная ромбоэдрическая фаза переходит в смесь фаз  $PnmaII$ ,  $PnmaII^*$  и  $PnmaI$ , причем с ростом содержания бария количество фазы  $PnmaI$  увеличивается. В отличие от базового соединения  $LaMnO_{3+\delta}$ , в котором фазы  $PnmaII$  и  $PnmaII^*$  подавляются при 10 at.%  $Mn^{4+}$ , в легированном барием соединении даже при 20 at.%  $Ba$  их остается небольшое количество.

При разных условиях термообработки (отжиг в вакууме и на воздухе) в манганите лантана, легированном барием, для всех исследуемых концентраций бария от 5 до 20 at.% существуют обратимые фазовые переходы  $PnmaII \leftrightarrow PnmaII^* \leftrightarrow PnmaI \leftrightarrow R\bar{3}c$ .

#### Список литературы

- [1] К.И. Кугель, Д.И. Хомский. УФН **136**, it 4, 621 (1982).
- [2] Q. Huang, A. Santoro, J.W. Lynn, R.W. Erwin, J.A. Borchers, J.L. Peng, R.L. Greene. Phys. Rev. B **55**, 14 987 (1997).

- [3] В.Д. Седых, И.С. Смирнова, Б.Ш. Багаудинов, И.Ш. Шехтман, А.В. Дубовицкий. *Поверхность* **12**, 9 (2002).
- [4] V. Sedykh, V.Sh. Shekhtman, I.I. Zver'kova, A.V. Dubovitskii, V.I. Kulakov. *Physica* **433**, 189 (2006).
- [5] В.Д. Седых, В.Ш. Шехтман, И.И. Зверькова, А.В. Дубовицкий, В.И. Кулаков. *Изв. РАН. Сер. физ.* **71**, 9, 1275 (2007).
- [6] V. Sedykh, G.E. Abrosimova, V.Sh. Shekhtman, I.I. Zver'kova, A.V. Dubovitskii, V.I. Kulakov. *Physica C* **418**, 3-4, 144 (2005).
- [7] Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. К.П. Мищенко и А.А. Равделя. Химия, Л. (1974). 200 с.
- [8] H. Ahn, X.W. Wu, K. Liu, C.L. Chien. *J. Appl. Phys.* **15**, 5505 (1997).
- [9] В.С. Русаков. *Изв. РАН. Сер. физ.* **7**, 1093 (1999); V.S. Rusakov, K.K. Kadyrzhanov. *Neperfine Interactions* **164**, 87 (2005); В.С. Русаков. Мессбауэровская спектроскопия локально неоднородных систем. Отпечатано в ОПНИ ИЯФ НЯЦ РК, Алматы (2000). 431 с.
- [10] V. Sedykh, V.S. Rusakov. *AIP (American Institute of Physics) Proc. Conf. Mossbauer Spectroscopy in Materials Science-2010*, 978-0-7354-0806-7/10, (2010). P. 108.
- [11] В.Д. Седых, В.Ш. Шехтман, А.В. Дубовицкий, И.И. Зверькова, В.И. Кулаков. *ФТТ* **51**, 2, 351 (2009).
- [12] Q. Huang, A. Santoro, J. W. Lynn, R.W. Erwin, J.A. Borchers, J.L. Peng, K. Ghosh, R.L. Greene. *Phys. Rev. B* **59**, 2684 (1998).
- [13] J. Rodriguez-Garvajal, M. Hennion, F. Moussa, L. Pinsard, A. Revcolevschi. *Physica B* **234-236**, 848 (1997).
- [14] M. Korciewicz, V.A. Khomchenko, I.O. Troyanckuk, H. Szymczak. *J. Phys.: Cond. Matter* **16**, 4335 (2004).
- [15] M. Pissas, A. Simopoulos. *J. Phys.: Cond. Matter* **16**, 7419 (2004).
- [16] Ю.Г. Чукалин, А.Е. Теплых. *ФММ* **104**, 1, 105 (2007).
- [17] B. Dabrowski, K. Rogacki, X. Xiong, P.W. Klamut, R. Dybziński, J.Shaffer, J.D. Jirgensen. *Phys. Rev. B* **58** 5, 2716 (1998).