

На правах рукописи

Седых Вера Дмитриевна

**СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ
ПЕРОВКИТОПОДОБНЫХ ОКСИДОВ**

01.04.07 – физика конденсированного состояния

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
доктора физико-математических наук

Черноголовка – 2015

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки
Институт физики твердого тела Российской академии наук

Официальные оппоненты:

БОКШТЕЙН Борис Самуилович

доктор физико-математических наук, профессор
Федеральное государственное автономное образовательное
учреждение высшего профессионального образования
«Национальный исследовательский технологический
университет «МИСиС»
профессор

РОЩУПКИН Дмитрий Валентинович

доктор физико-математических наук,
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт проблем технологии микроэлектроники и
особочистых материалов Российской академии наук
заместитель директора ИПТМ РАН, заведующий
лабораторией рентгеновской акустооптики

КЛЕЧКОВСКАЯ Вера Всеволодовна

доктор физико-математических наук, профессор
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт кристаллографии имени А.В.Шубникова
Российской академии наук
заведующий лабораторией ИК РАН

Ведущая организация: Московский государственный университет имени
М.В.Ломоносова, Физический факультет

Защита состоится «___» _____ 2015 г. в 14.30 на заседании
диссертационного совета Д 002.1000.01 при Федеральном государственном бюджетном
учреждении науки Институт физики твердого тела Российской академии наук по адресу:
142432 г. Черноголовка, Московская область, ул. Академика Осипьяна, д.2.

Отзывы в двух экземплярах, заверенные печатью, просьба отправлять по адресу:
142432 г. Черноголовка, Московская область, ул. Академика Осипьяна, д.2, ученому
секретарю диссертационного совета Д 002.1000.01 д.ф.-м.н. Звереву В.Н.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИФТТ РАН и на сайте
<http://www.issp.ac.ru/main/dis-council.html>
Автореферат разослан «___» _____ 2015 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 002. 1000.01
доктор физико-математических наук,

Зверев В.Н.

© Седых В.Д., 2015
© ИФТТ РАН, 2015
© ИПХФ РАН, 2015

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

В работе представлены результаты структурных исследований в системах с перовскитной структурой - *Bi ферратов* ($\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaFe}_2\text{O}_x$ (2212Fe), $\text{Bi}_2\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_x$ (232Fe), $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_x$ (232Fe+Pb), $\text{Bi}_2\text{Sr}_4\text{Fe}_2\text{O}_x$ (242Fe)), изоструктурных аналогам ВТСП *Bi купратов*, *Bi купрата* 2212Cu с добавкой мессбауэровского изотопа ^{57}Fe , и *манганитов лантана* ($\text{La}_{1-x}\text{Me}_x\text{MnO}_{3+\delta}$, где Me – двухвалентный элемент (Ca, Ba, Sr)). Одной из главных целей проведенных исследований являлось определение роли кислорода и катионов смешанной валентности в структурных превращениях в этих двух системах.

В первой части исследованы природа и механизмы формирования структурной модуляции в висмутовых ферратах при полном и частичном замещении катионов одинаковой и разной валентности; изучена роль кислорода в формировании структурной модуляции; предложен новый подход в объяснении природы и механизма формирования структурной модуляции в висмутовых оксидах.

Во второй части убедительно экспериментально показано наличие избыточного кислорода в манганитах лантана, исследованы его роль, а также влияние изменения соотношения валентных состояний Mn, типа и содержания легирующего элемента (Ca, Sr, Ba) и условий синтеза на структурные превращения.

Актуальность работы

20-30 лет назад возник огромный всплеск интереса к оксидам переходных металлов, вызванный с одной стороны открытием высокотемпературной сверхпроводимости (ВТСП) в купратных соединениях, а с другой - открытием колоссального магнитосопротивления (КМС) в манганитах. Перспектива широчайшего прикладного значения этих материалов привела к нарастающему потоку работ по исследованию их физических свойств (магнитных, транспортных). Обе системы относятся к соединениям с перовскитной структурой, их исходными соединениями

являются антиферромагнитные диэлектрики. Электронные свойства в них определяются ионами Cu и Mn, окруженными кислородными лигандами. Катионные замещения приводят к появлению вакансий в системе ионов Mn в манганитах или ионов Cu в купратах, которые являются носителями заряда в обоих случаях. При появлении свободных дырок проявляются как сверхпроводимость, так и магнитосопротивление.

В связи с тем, что в оксидах существует сильная электронная корреляция, проводятся многочисленные исследования, чтобы понять связанные с этим необычные физические свойства. Сильные электронные корреляции приводят к высокотемпературной сверхпроводимости в купратных оксидных системах и колоссальному магнитосопротивлению в манганитах. Сильная корреляция электронной и решеточной подсистем в манганитах позволяет объяснять многие наблюдаемые явления и аномалии физических свойств, исходя из знания структурных особенностей этих оксидов.

Важным фактором для обоих классов оксидов является смешанная валентность ионов Cu и Mn, изменение соотношения которой приводит к существенным изменениям их свойств.

Чрезвычайно важную роль в оксидных системах играет кислород. Можно получать как соединения стехиометрического по кислороду состава, так и с сильным отклонением от стехиометрии. Наличие и расположение избыточного кислорода в решетке сильно меняют структурные, магнитные и транспортные свойства как ВТСП соединений, так и манганитов. При стехиометрическом составе они проявляют полупроводниковые или диэлектрические свойства. Введение избыточного кислорода приводит к росту температуры сверхпроводящего перехода в сверхпроводниках. Относительно наличия избыточного кислорода в манганитах лантана единой точки зрения вплоть до настоящего времени нет.

Обе системы достаточно сложны в структурном плане. Несмотря на их интенсивное изучение, многие важные вопросы, в основном структурные, остаются до конца неизученными.

Висмутовые сверхпроводники занимают особое место среди медно-оксидных ВТСП соединений из-за наличия в них структурной модуляции, которая является их важной характерной особенностью. Но вплоть до настоящего времени нет единой точки зрения относительно причин и механизмов формирования структурной модуляции. Для объяснения причин модуляции в Bi -соединениях в литературе был предложен ряд моделей, наиболее известной и широко распространенной является модель избыточного кислорода. Однако ни одна из представленных в литературе моделей не может самосогласованно описать весь спектр имеющихся экспериментальных результатов. Поэтому главными проблемами для этих классов материалов являются выяснение причин и механизма структурной модуляции в Bi соединениях и оценка роли избыточного содержания кислорода и катионного замещения.

Интерес к легированным манганитам лантана $La_{1-x}Me_xMnO_{3+\delta}$, где Me – двухвалентный элемент (Ca , Ba , Sr), сильно возрос как с прикладной, так и с научной точки зрения, после того, как в этих соединениях было открыто КМС. Изменение магнитосопротивления при низких температурах может достигать 10^8 - $10^{10}\%$. При этом чрезвычайно важно понимать, как меняется структура материалов. Физические свойства манганитов настолько разнообразны и часто необычны, что вызывают большой интерес исследователей. Изменение типа и содержания легирующего элемента приводит к существенным изменениям свойств манганитов; происходят фазовые переходы с разными типами упорядочения: магнитного, структурного, электронного.

В этой уникальной системе завязаны в одно целое их электронные, магнитные и решеточные свойства, которые можно регулировать изменением

химического состава и степенью допирования. Однако из-за их широкого прикладного значения структурные исследования, исходя из литературных данных, были отодвинуты на второй план. В литературе недостаточно данных о структурных особенностях и структурных превращениях при тех или иных условиях термообработки и структурных замещениях.

Цели и задачи работы

Целью настоящей работы являлось комплексное исследование роли кислорода и катионов со смешанной валентностью в структурных перестройках перовскитоподобных оксидах:

- исследование природы и механизма формирования структурной модуляции в Vi ферратах при полном и частичном замещении катионов одинаковой и разной валентности, при введении дополнительного катионного слоя;
- определение роли кислорода в структурной модуляции;
- разработка нового подхода для объяснения природы и механизма формирования структурной модуляции в висмутовых соединениях, на основании полученных в настоящей работе экспериментальных данных;
- доказательство наличия или отсутствия избыточного кислорода в манганитах лантана. Этот вопрос чрезвычайно важен для понимания особенностей, как структурных превращений, так и физических свойств;
- исследование влияния изменения соотношения валентных состояний Mn на структурные перестройки в легированных двухвалентными примесями (Ca , Sr , Ba) манганитах лантана $\text{La}_{1-x}\text{Me}_x\text{MnO}_{3+\delta}$ (общие особенности и различия).

Научная новизна

В первую очередь к новизне следует отнести использование мессбауэровской спектроскопии в исследованиях структурной модуляции монокристаллов Vi -ферратов, изоструктурных ВТСП Vi -купратам, что позволило впервые более полно понять процессы, происходящие внутри кристаллической решетки, и получить новую информацию о локальном окружении (в первую очередь кислородном) катионов железа и его изменении

при различных воздействиях. Предложен совершенно новый подход для объяснения механизмов структурной модуляции в висмутовых соединениях.

Научной новизной полученных результатов, безусловно, является обнаружение в манганитах лантана новой орторомбической фазы $PnmaII^*$, которая появляется при определенном содержании Mn^{4+} при переходе из одной орторомбической фазы $PnmaI$ в другую $PnmaII$.

Убедительно показано на основании экспериментальных данных наличие в манганитах лантана избыточного кислорода, что также подтверждено обнаруженной обратимостью структурных переходов при термообработке, за которую ответственен избыточный кислород.

В представленной работе впервые обнаружено, что при определенных условиях термообработки в слабелегированном бариом (5%) соединении $LaMnO_3$ происходит необычное флуктуационное изменение парциального соотношения сосуществующих орторомбических фаз.

Научная и практическая значимость

Научная и практическая значимость работы заключается в том, что всестороннее исследование структурной модуляции в Vi ферратах позволило глубже понять механизмы структурной модуляции в Vi ВТСП купратах и предложить совершенно новый подход для объяснения механизмов структурной модуляции в Vi соединениях.

При всестороннем структурном исследовании манганитов лантана определена основополагающая роль кислорода, убедительно показано наличие избыточного кислорода и его влияние на структурные превращения. Исследование структурных превращений в легированных манганитах лантана с разным типом и содержанием легирующего элемента позволило установить их общие особенности и различия.

Основная практическая значимость работы состоит в том, что, поскольку исследуемые Vi -ферраты не проявляют магнитных особенностей в области температур от комнатной до 4.2К и изоструктурны со

сверхпроводящим соединением 2212Cu , данные соединения можно применять для создания слоистых сверхпроводящих структур типа S/I или для создания джозефсоновских переходов типа S/I/S.

Практическая значимость работы состоит также в том, что, знание особенностей структурных превращений в легированных манганитах лантана позволяет лучше понять поведение их магнитных и транспортных свойств, а значит прогнозировать условия создания новых соединений с заданными свойствами.

Знание и регулирование разнообразных структурных параметров манганитов способствует получению оптимальных условий максимальной электрон-ионной проводимости, необходимой для использования этих материалов в качестве катодных элементов в топливной энергетике.

Методология и методы исследования

В структурных исследованиях в представленной работе использованы мессбауэровская спектроскопия, рентгеноструктурные методы, электронная микроскопия, рентгеновский микроанализ, химические методы анализа элементного состава. Основной упор в работе сделан на применение мессбауэровской спектроскопии при исследовании структурной модуляции в висмутовых ферратах и особенности структурных превращений в легированных манганитах лантана. Получаемые при этом данные о локальном окружении в пределах решетки при тех или иных воздействиях не только расширяют и углубляют понимание происходящих процессов, но позволяют выявить совершенно новую и важную информацию, которая может изменить представления об этих процессах.

Все эксперименты проведены на образцах, синтезированных в ИФТТ РАН: (1) целенаправленно выращенных монокристаллах Vi ферратов 2212Fe , 232Fe , 232Fe , легированного Pb , 242Fe и Vi купрата 2212Cu с добавкой мессбауэровского изотопа ^{57}Fe ; (2) поликристаллических манганитах,

базового и легированного двухвалентными элементами, $\text{La}_{1-x}\text{Me}_x\text{MnO}_{3+\delta}$ (Me=Ca, Sr, Ba) в широкой области концентраций примеси.

Основные положения, выносимые на защиту

1. На основе детального исследования Vi ферратов предложен совершенно новый подход для объяснения причин и механизма формирования структурной модуляции в висмутовых соединениях. В основе этого подхода лежит важный экспериментально доказанный факт - монокристаллические Vi соединения всегда синтезируются с избытком Vi и недостатком Sr.

2. С помощью мессбауэровских исследований впервые показано, что в висмутовых соединениях с модулированной структурой 2212Fe , 232Fe и 2212Cu , легированного железом, формируются две группы атомов Fe(Cu): первая группа характеризуется сильно искаженным кислородным октаэдром, вторая - более симметричным окружением атомов железа; из этого следует, что смещения атомов отличаются от принятого в литературе синусоидального характера. Полученный результат подтвержден методом полнопрофильного рентгеноструктурного анализа на порошках (измельченные монокристаллы), учитывающего сателлиты второго порядка, и позволил установить, что поле смещений атомов в рассматриваемых соединениях имеет вид доменоподобной структуры. Формирование локального окружения с разной степенью искажения приводит к образованию модуляции.

3. Убедительно экспериментально доказано наличие избыточного кислорода в манганитах лантана, занимающего межузельные позиции в решетке, что опровергает распространенную в литературе точку зрения, согласно которой в манганитах существует стехиометрия по кислороду. Обнаружены обратимые структурные переходы, подтверждающие наличие избыточного кислорода.

4. В манганитах лантана обнаружена новая промежуточная орторомбическая фаза, названная в работе $PnmaII^*$, которая появляется при

определенном содержании Mn^{4+} при переходе из орторомбической фазы $PnmaI$ в $PnmaII$: $PnmaI \rightarrow PnmaII^* \rightarrow PnmaII$.

5. В легированных манганитах лантана определены общие закономерности структурных перестроек и выяснены причины этих перестроек при изменении типа и содержания легирующего элемента.

6. Впервые обнаружено, что при определенных условиях термообработки в слабелегированном бариом (5%) соединении $LaMnO_3$ стехиометрического состава происходит необычное флуктуационное изменение парциального соотношения трех орторомбических фаз. Подобные процессы ранее не наблюдались ни в одном оксиде.

Достоверность и обоснованность результатов

Достоверность и обоснованность полученных в работе результатов и выводов подтверждается применением комплекса взаимодополняющих методов (мессбауэровская спектроскопия, рентгеноструктурные методы, электронная микроскопия, рентгеновский микроанализ, химические методы анализа элементного состава), хорошей корреляцией результатов экспериментальных исследований, полученных разными методами; применением современных методов цифровой обработки результатов, их внутренней непротиворечивостью. Достоверность и обоснованность полученных результатов и выводов подтверждается также при их сравнительном анализе с известными в литературе немногочисленными результатами выполненных исследований и разработок.

Публикации и личный вклад автора

Основные научные результаты по теме диссертации представлены в 38 публикациях, из которых 34 входят в список ВАК (Appl. Phys. A, Jpn. J. Appl. Phys., Physica C, Кристаллография, Поверхность, Известия РАН, серия физическая, Materials Letters, AIP Conf. Proc., ФТТ, Journal of Physics, Hyperfine Interactions). Постановка всех задач принадлежит диссертанту. Автору принадлежит решающий вклад в планировании и проведении

исследований, обработке и обсуждении полученных научных результатов, написании статей, грантов и представлении докладов на национальных и международных конференциях.

Апробация результатов диссертации

Результаты исследований докладывались и обсуждались на национальных и международных конференциях (44 доклада): International Conference on the Applications of the Mossbauer Effect, ICAME (Budapest, 1989, Vienna, Austria, 2009, Croatia, 2013), USSR-FRG Bilateral Seminar “Invest. of High-Temp. Superconductors (Tallinn, 1990), Нац. конф. по применению Рентгеновского, Синхротронного излучений, Нейтронов и Электронов для исследования материалов, РСНЭ (1997, 1999, 2001, 2003, 2005, 2007, 2009, 2011), Международная конференция “Мессбауэровская спектроскопия и ее применения” (Санкт-Петербург, 2002, Екатеринбург, 2004, 2009, Ижевск, 2006, Суздаль, 2012, 2014), Российская конференция по электронной микроскопии (Черноголовка, 2002, 2006), Fall Meeting MRS-2004 (Boston 2004), EcerS Topical Meeting “Structural Chemistry of Partially Ordered System, Nanoparticles and Nanocomposites”, (Saint-Petersburg, 2006), XX Conference on applied crystallography (Poland, 2006), Международная конференция Фазовые превращения и прочность кристаллов (Черноголовка, 2006, 2008, 2010, 2012, 2014), Международная школа-конференция «Физическое материаловедение» (Тольятти, 2007), XLVI Международная конференция «Актуальные проблемы прочности» (Беларусь, 2007), Международный научный семинар и Международная молодёжная научная школа–семинар «Современные методы анализа дифракционных данных (дифракционные методы для нанотехнологии)» (Великий Новгород, 2008, 2013), Всероссийская конференция “Влияние атомно-кристаллической и электронной структуры на свойства конденсированных сред», посвященная памяти академика Ю.А. Осипьяна (Черноголовка, 2009, 2011), Всероссийская конференция с международным участием «Твердооксидные топливные элементы и

энергоустановки на их основе» (Черноголовка, 2010), 3rd Joint International Conference on Hyperfine Interactions and International Symposium on Nuclear Quadrupole Interactions HFI-NQI (CERN/Geneva, Switzerland, 2010). Conf. Mössbauer Spectroscopy in Materials Science MSMS (Slovakia, 2010, Czech Republic, 2008, 2012, 2014).

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, 6 глав, заключения, списка литературы по теме диссертации. Диссертация изложена на 289 страницах машинописного текста, содержит 106 рисунков и 32 таблиц. Каждая глава имеет свою нумерацию рисунков, таблиц и формул. Библиографический список цитируемой литературы содержит 215 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обосновывается актуальность темы, сформулированы цели и задачи работы, научная новизна и практическая значимость, достоверность полученных результатов, основные положения, выносимые на защиту.

В **первой главе** представлен краткий обзор литературы по исследованию структурной модуляции в V_i ВТСП купратах и изоструктурных с ними висмутовых ферратах, которая является главной характерной особенностью этих соединений. Замещения отдельных атомов в V_i соединениях с модулированной структурой, введение и удаление целых катионных слоев существенно меняют длину волны модуляции в рамках структуры, изменяют характер смещений атомов. Но вплоть до настоящего времени нет единой точки зрения на причины и механизмы формирования структурной модуляции. Для их объяснения в V_i -соединениях в литературе представлено несколько моделей, из которых наиболее известной и широко применяемой является модель избыточного кислорода. Однако с помощью этой модели невозможно описать целый ряд экспериментальных результатов. Во-первых, применимость модели избыточного кислорода ограничивается соединениями стехиометрического состава. Во-вторых, возникает вопрос,

почему в висмутовых купратах кислород, приходящий с Cu^{3+} , должен садиться, согласно модели избыточного кислорода, во внешнюю заполненную висмутовую плоскость, тогда как соседняя с медной кальциевая плоскость является пустой по кислороду (Рис. 1) [10]. В-третьих, при переходе от Bi купратов, в которых медь имеет смешанную валентность, к Bi ферратам, в которых структурная модуляция наблюдалась, неизвестно, железо имеет одну валентность или смешанную, как предполагается в литературе. Подобных вопросов достаточно много.

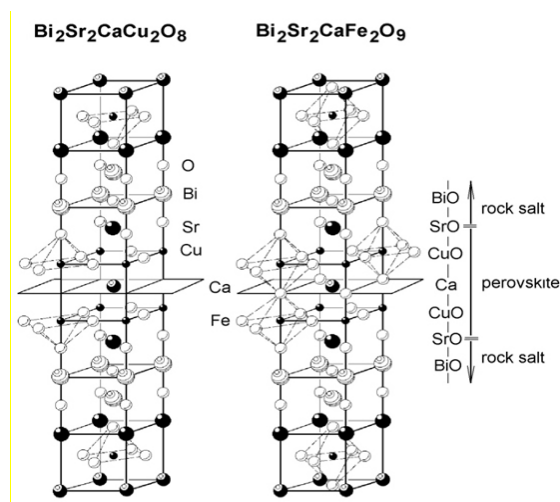


Рис. 1. Элементарные ячейки в структурах соединений 2212Cu и 2212Fe [10].

На основании анализа литературных данных по исследованию структурной модуляции в висмутовых соединениях сформулированы задачи исследования – изучение структурных особенностей модуляция в монокристаллах висмутовых ферратов $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaFe}_2\text{O}_x$ (2212Fe) и $\text{Bi}_2\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_x$ (232Fe), изоструктурных с ВТСП соединениями висмутовых купратов, а именно влияние на модуляцию полного ($\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ (2212Fe), $\text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{Sr}^{2+}$ (232Fe)) и частичного ($\text{Bi}^{3+} \rightarrow \text{Pb}^{2+}$ (232Fe)) катионного замещения, введения дополнительного катионного слоя, катионной нестехиометрии.

Вторая глава посвящена экспериментальному исследованию структурной модуляции в монокристаллах висмутовых ферратов изоморфных Bi ВТСП купратам [1-10]. Результатом этих исследований являются данные о формировании двух групп атомов железа и доменоподобный характер смещения атомов в модулированных структурах висмутовых ферратов.

Показано, что в системе наблюдаются области со слабо и сильно искаженным окружением атомов железа в висмутовых ферратах 2212Fe , 232Fe и висмутовом купрате 2212Cu , легированного железом [2-5]. Легирование свинцом соединения 232Fe приводит к формированию островковой структурной модуляции [6]. Установлена взаимосвязь между структурной модуляцией и катионной нестехиометрией в висмутовых ферратах [9]. Предложен новый подход в объяснении структурной модуляции в Bi оксидах. Определена роль кислорода в формировании структурной модуляции. Выбор Bi ферратов обусловлен применением мессбауэровской спектроскопии [10].

Основными и важными особенностями данных исследований являются (1) использование синтезированных монокристаллических образцов, дающее однозначную информацию (в литературе таких данных достаточно мало), (2) применение мессбауэровской спектроскопии для исследования структурной модуляции (в литературе имеется лишь несколько работ с применением мессбауэровской спектроскопии на поликристаллических образцах).

В работе приведены условия синтеза монокристаллов. Микроанализ атомного состава образцов проводился на микроанализаторе JXA-5 (JEOL). Исследуемые монокристаллы выглядели как небольшие плоские чешуйки, как правило, состоящие из нескольких тонких пластин.

Отбор образцов с наименьшими размерами блоков и предварительная аттестация монокристаллов проведены рентгенографическими методами Лауэ и качания. Качество кристаллов изучалось при помощи метода вращения. Рентгендифрактометрические исследования проводились на рентгеновском дифрактометре D-500 (SIEMENS) с гониометром, приспособленном для измерений на монокристаллах; монохроматизация излучения $\text{CuK}_{\alpha 1}$ осуществлялась при помощи сферически изогнутого монохроматора. Сингония и пространственная группа структур определены традиционными рентгеновскими методами для монокристаллов по схеме качания и фотографирования обратной решетки на камере КФОР. Параметры решетки

определялись на дифрактометре CAD4 (Enraf-Nonius) (излучение $\text{MoK}_{\alpha 1}$, $\lambda=0.71073\text{\AA}$) используя данные 25 наиболее ярких отражений в интервале $14^\circ < \theta < 30^\circ$.

Мессбауэровские измерения проводились при комнатной температуре на мессбауэровском спектрометре CM-1101 (Экспериментальный завод научного приборостроения РАН в Черноголовке, ЭЗНП РАН), работающем в режиме постоянного ускорения, использовался радиоактивный источник ^{57}Co в матрице Rh. Мессбауэровские поглотители из монокристаллов приготовлены так, чтобы ось решетки c была параллельна нормали к поверхности образца, а относительно осей a и b пластинки зафиксированы произвольно. Анализ мессбауэровских спектров поглощения выполнен в приближении тонкого поглотителя и применен метод наименьших квадратов с использованием для формы линий лоренцовского распределения.

Электронно-микроскопические (ТЕМ) исследования проведены на электронном микроскопе JEM100-CX (JEOL) с высокотемпературной приставкой 628TA (GATAN).

Рентгенограммы для ^{221}Fe (Рис. 2) показывают комбинацию основных рефлексов и сателлитов, связанных с присутствием структурной модуляции [4].

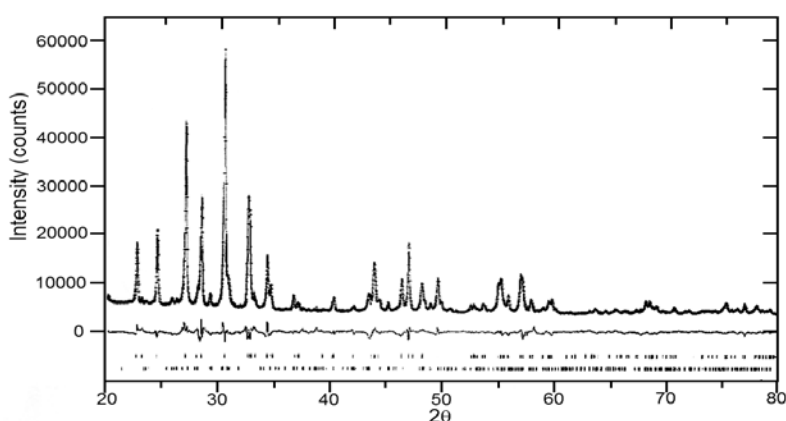


Рис. 2. Экспериментальные дифрактограммы (точки), расчетные (сплошная кривая) и разностные для соединения ^{221}Fe [4].

В Таблице 1 представлены кристаллографические характеристики фаз ^{221}Fe , ^{232}Fe и для сравнения приведены данные для ^{221}Cu . Все фазы

принадлежат орторомбической сингонии. Кристаллы 2212Cu имеют В-центрированную решетку, фаза 232Fe -- А-центрированную ячейку [2].

Таблица 1. Кристаллографические характеристики и значения волнового вектора модуляции для монокристаллов 2212Fe, 232Fe и 2212Cu [2]

Фаза	2212Cu	2212Fe	232Fe	
Пр. группа	<i>Pbmb</i>	<i>Pbmm (Abmm)</i>	<i>B222</i>	-
<i>a</i>	5.407	5.463	5.46	5.46
<i>b</i>	5.416	5.454	27.245	5.45
<i>c</i>	30.762	31.313	31.696	31.696
q_b	0.21	0.22		0.2

Исходя из полученных экспериментальных данных, следует, что полное замещение катионов одинаковой валентности (Ca^{2+} на Sr^{2+}) в Вi-ферратах фазы 2212Fe приводит к изменению длины волны модуляции, при этом кислородная подсистема остается неизменной, изменение модуляции связано только с катионным замещением.

Все три соединения 2212Fe, 232Fe и Fe-doped 2212Cu, изоморфные фазе 2212Cu, имеют модулированную структуру, но с разной длиной модуляции. В соединении 232Fe структурная модуляция соразмерная с периодом модуляции $5a$, т.е. фаза с пятикратным увеличением базисной ячейки и, следовательно, с пятью симметрично неэквивалентными атомами железа. В соединении 2212Fe период модуляции равен $4.5a$, и его структуру можно рассматривать как длиннопериодическую фазу с ячейкой, равной $9a$.

Литературные данные по рентгеновским и нейтронным дифракционным исследованиям монокристаллов ВТСII соединения 2212Cu дают с хорошей точностью период модуляции, равный $4.75a$, независимо от природы образца и его реальной композиции, т.е. фазу можно рассматривать как соразмерную с 19-кратным увеличением ячейки вдоль направления *a* и, следовательно, с 19 симметрично неэквивалентными позициями атомов Fe.

Чтобы выяснить, как влияет ближайшее окружение атомов железа на модуляцию и какие изменения происходят в пределах решетки при переходе

от одной структуры к другой, проведены мессбауэровские исследования монокристаллических образцов висмутовых ферратов [3,5].

Число подспектров, вообще говоря, должно равняться числу симметрично неэквивалентных позиций железа, которое допускает данная структура. Без учета модуляции базисная структура имеет одно симметрично неэквивалентное положение железа. С учетом модуляции должно быть 5, 9 и 19 симметрично неэквивалентных позиций атомов железа для ^{232}Fe , ^{2212}Fe и ^{2212}Cu соответственно.

Мессбауэровский спектр образца ^{2212}Fe , измеренный при комнатной температуре, приведен на Рис. 3 [5]. Для монокристаллов асимметрия интенсивностей линий мессбауэровского спектра связана с различием углового распределения излучения для разных ядерных переходов $\pi(\pm 3/2 \rightarrow \pm 1/2)$ и $\sigma(\pm 1/2 \rightarrow \pm 1/2)$.

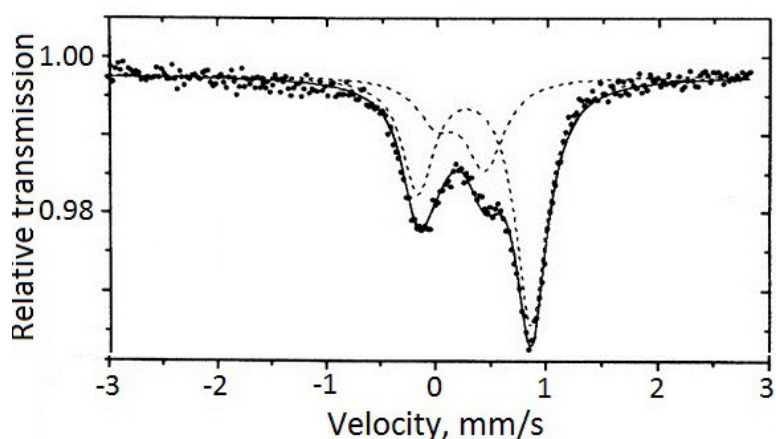


Рис. 3. ^{57}Fe мессбауэровский спектр монокристалла ^{2212}Fe , измеренный при комнатной температуре [5].

Спектр состоит из двух несимметричных квадрупольно-расщепленных (QS) дублетов: основного с большим значением QS $\Delta(D-1)$ и дополнительного с меньшим $\Delta(D-2)$. Мессбауэровские спектры образцов ^{232}Fe и ^{2212}Fe , снятые при комнатной температуре, очень похожи [3.5]. Параметры мессбауэровских спектров для монокристаллов ^{2212}Fe и ^{232}Fe , приведены в Таблице 2. Значения изомерных сдвигов отвечают трехвалентному железу. Из мессбауэровских измерений следует, что во всех трех случаях проявляется две группы атомов железа с существенно разными значениями Δ . По

интенсивности дублетов можно оценить количество железа в каждой группе атомов. Данные Δ свидетельствуют о том, что атомы железа имеют более симметричное окружение в одной группе и менее симметричное в другой группе. Из анализа структурных данных для монокристаллов фазы ^{232}Fe (5 симметрично неэквивалентных позиций атомов железа) четко прослеживается, что окружение атома Fe1 отличается от остальных Fe2-Fe5, разброс расстояний Fe1-O мал по сравнению с расстояниями Fe-O остальных атомов; за счет различия функции смещения атомов железа и кислорода происходит изменение форм координационных полиэдров вдоль периода модуляции структуры.

Таблица 2. ^{57}Fe мессбауэровские параметры для монокристаллов ^{2212}Fe и ^{232}Fe , измеренных при комнатной температуре. D-1 и D-2 – два дублета. Δ – величина квадрупольного расщепления (mm/s). IS – изомерный сдвиг относительно ОЦК Fe при комнатной температуре (mm/s). Γ - полуширина линий (mm/s). A – относительная интенсивность (%) [5]

Sample	Doublet D-1				Doublet D-2			
	Δ	IS	Γ	A	Δ	IS	Γ	A
^{2212}Fe	1.03	0.31	0.34	69	0.45	0.20	0.42	31
^{232}Fe	1.02	0.31	0.36	81	0.47	0.18	0.32	19

Исходя из величины Δ и интенсивности для ^{232}Fe дублет D-2 можно приписать атому Fe1, а дублет D-1 - остальным четырем атомам железа, величины Δ которых близки, т.е. D-1 есть суперпозиция четырех дублетов.

Проведен расчет градиентов электрических полей (ГЭП) для ^{232}Fe и получены следующие значения: $\Delta(\text{Fe1})\sim 0.44\text{mm/s}$, $\Delta(\text{Fe2})\sim 0.92\text{mm/s}$, $\Delta(\text{Fe3})\sim 1.12\text{mm/s}$, $\Delta(\text{Fe4})\sim 1.03\text{mm/s}$, $\Delta(\text{Fe5})\sim 0.71\text{mm/s}$ [3]. Можно заключить, что волна создает свой "порядок": оставляя один атом железа в почти идеальном положении, остальные - волна смещает, искажая локальное окружение, что приводит к появлению уширенного дублета D-2 со средним квадрупольным расщеплением в два раза большим, чем для D-1.

Полученные мессбауэровские данные не совпадают с моделью синусоидального характера смещений атомов, представленного в литературе.

Для выяснения этой проблемы выполнено структурное уточнение с использованием модернизированной программы NGJANA94 [4,5].

Наличие сильных сателлитных отражений первого и второго порядков на дифракционных картинах для монокристаллов и сателлитов более высокого порядка на электрон-дифракционных картинах для сложных оксидов на основе Вi предполагает, что недостаточно учитывать только гармоники первого порядка волн модуляции для определения поля смещений атомов. Необходимо учитывать волны более высоких гармоник. Анализ результатов по уточнению структуры в рассматриваемых соединениях показывает, что полученные атомные позиции достаточно хорошо описываются с учетом двух волновых гармоник, при этом поле смещений атомов имеет вид доменоподобной структуры, а не синусоидальный. Предположение “прямоугольного” вида функции смещения атомов в кристаллах фазы 2212 приводит к двум возможным положениям атомов со слабо и сильно искаженным окружением независимо от длины волны модуляции (Рис. 4) и хорошо коррелирует с мессбауэровскими данными. Для 2212Fe интенсивность D-2 составляет 30%, т.е. 3 атома железа из 9 можно приписать этому дублету, остальные 6 – дублету D-1 с большим Δ .

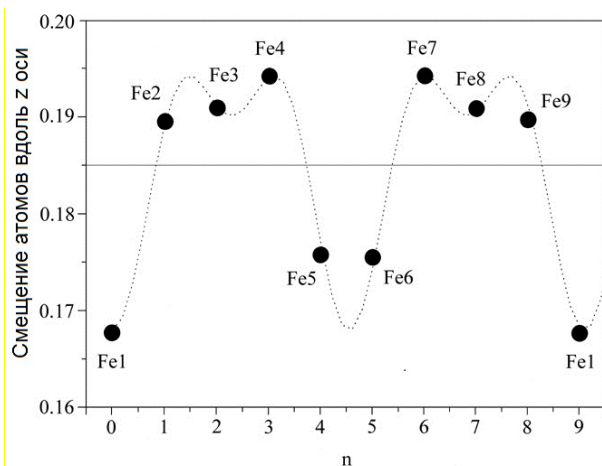


Рис. 4. Смещения атомов Fe вдоль оси с относительно базисной структуры фазы 2212Fe. Черные кружки - позиции атомов внутри 9-кратной сверхячейки, прямая линия - позиция базисной структуры, пунктирная линия - кривая атомных смещений [5].

При исследовании влияния на структурную модуляцию частичного замещения Вi на Рb было впервые обнаружено, что начиная с некоторой концентрации примеси, структура перестает быть сплошной и становится

“островковой”, сочетающей области с модуляцией и без таковой [6]. Такое поведение хорошо прослеживается по электронограммам. Для образца с 15%Pb в поле электронного пучка при небольшом смещении образца попадают соседние области с модуляцией и без нее, что отчетливо видно по наличию и отсутствию сателитных рефлексов на электронограммах. При 25%Pb модуляция практически исчезает.

При синтезе Bi соединений практически невозможно получить монокристаллы стехиометрического состава как сверхпроводящих висмутовых купратов, так и ферратов, всегда присутствует избыток Bi и недостаток Sr . Экспериментально установлено, что для ^{232}Fe существует оптимальный избыток висмута, при котором, как правило, синтезируется соединение с более высокой симметрией окружения, при этом искажения окружения атомов минимальны и модуляция соразмерна, $q=0.2$ [9].

Для сравнения висмутовых ферратов с купратами нами были выращены монокристаллы соединения ^{2212}Cu , легированного железом (5% ^{57}Fe). Было обнаружено, что в мессбауэровском спектре появляется дополнительный дублет с большим значением $\Delta(D-3)=1.82\text{mm/s}$. Дублеты D-1 и D-2 отвечают октаэдрическому кислородному окружению, а D-3 пирамидальному, связанному с пустым от кислорода Ca слоем [10]. Исходя из полученных данных, можно сделать заключение, что в висмутовом купрате избыточный кислород, связанный с наличием трехвалентной меди, скорее всего, располагается в кальциевом слое, а не в висмутовом (как это описано в литературе), поскольку мессбауэровские параметры отражают, в основном, изменения ближайшего локального окружения.

В предлагаемом нами объяснении структурной модуляции основной акцент сделан на роли перераспределения атомов металлических компонент [10]. В структуре существует несоответствие между внутренним перовскитным блоком и внешним блоком типа каменной соли (Рис.1), поэтому структура искажена. Граничным слоем между этими блоками

является стронциевый слой, который, скорее всего, является наиболее искаженным и напряженным, и именно в нем могут в первую очередь происходить различные изменения.

Возникновение модуляции приводит к снижению уровня напряжений, связанных с локальными искажениями. Наличие избытка висмута, который всегда появляется при синтезе висмутовых соединений, может быть как раз тем необходимым условием, при котором появляется модуляция, при этом избыток висмута располагается на самых напряженных позициях – в слоях с дефицитом стронция. Предполагается, что избыточные атомы висмута располагаются периодически в указанной группе атомов, что и приводит к модуляции.

В третьей главе дан краткий обзор по исследованию структурных превращений в манганитах лантана, как в базовом соединении, так и в легированных двухвалентными элементами соединениях в зависимости от типа и концентрации примеси. Важными особенностями манганитов лантана являются сильные искажения атомных конфигураций, сложная магнитная структура, сочетание электронной и ионной проводимости. Физические свойства этих оксидных систем чрезвычайно чувствительны к изменениям структурных характеристик, сильно зависят от методов и условий синтеза, параметров легирования и термической обработки. Многочисленные экспериментальные работы, выполненные на легированных кристаллах, рисуют очень сложную (часто противоречивую) картину взаимодействия зарядового, орбитального, спинового упорядочения в манганитах, отмечается наличие сильных решеточных эффектов.

В манганитах установлен набор структурных модификаций, основными из которых являются ромбоэдрическая (пр. гр. $R\bar{3}c$), Рис.6 [13,16], и две орторомбические $PnmaI$ и $PnmaII$ (общая пр. гр. $Pnma$), Рис. 7 [13].

Отличительной особенностью манганитов является смешанная валентность марганца: Mn^{3+} и Mn^{4+} . Ионы Mn^{3+} являются ян-теллеровскими

(Jahn-Teller) ионами. Главной особенностью семейства соединений манганитов лантана с ян-теллеровскими ионами является сильная корреляция между решеточной и электронной подсистемами. За счет эффекта Яна-Теллера в соединении возникает орбитальный порядок, сильно искажающий кристаллическую решетку и понижающий ее симметрию. Появление не ян-теллеровских ионов Mn^{4+} приводит к разрушению орбитального порядка и повышению симметрии.

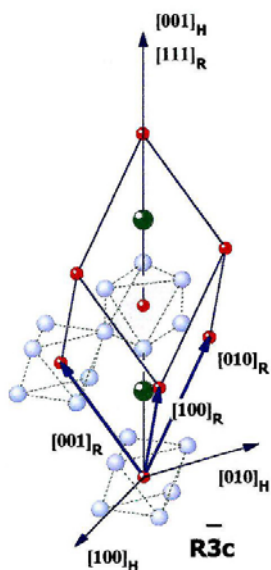


Рис. 6. Кристаллическая решетка ромбоэдрической структуры [13,16].

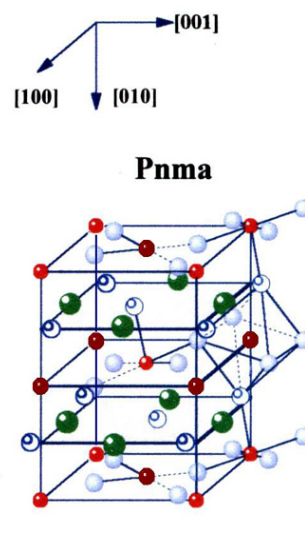


Рис. 7. Кристаллическая решетка орторомбической структуры [13].

В манганитах лантана существует главная и не решенная до настоящего времени проблема наличия избыточного кислорода. Согласно одного подхода в манганитах лантана нет избыточного кислорода, но есть нестехиометрия по катионам. Согласно другой точке зрения нестехиометрия по кислороду существует. Это чрезвычайно важная проблема, поскольку наличие или отсутствие дополнительного кислорода кардинально меняет объяснение свойств (часто аномальных) в этой системе.

Исходя из вышесказанного, сформулирована задача исследований – всестороннее изучение структурных особенностей базового манганита лантана, а также особенностей структурных превращений в легированном двухвалентными элементами соединении в зависимости от типа и

концентрации примеси (Ca, Sr, Ba). Основная задача – исследование роли кислорода в структурных превращениях.

Глава четвертая посвящена исследованию структурных особенностей базового соединения $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ [11-13,15,16,19].

Нелегированные и легированные манганиты лантана в данной работе получали как классическим твердофазным синтезом, так и золь-гель методом. Для мессбауэровских исследований в образцы добавлялось небольшое количество мессбауэровского изотопа ^{57}Fe (1.5-2%). Твердофазный синтез проводился на воздухе при температурах 1100-1300°C 10-20 часов, синтез золь-гель методом – при 850-1100°C 10-20 часов. Соотношение валентных состояний Mn определялось либо прямым весовым методом, либо иодидным титрованием. Структурные исследования выполнены с использованием рентген-дифракционного метода (на дифрактометре D-500 (Siemens) ($\text{CuK}_{\alpha 1}$, $\text{FeK}_{\alpha 1}$ или $\text{CoK}_{\alpha 1}$ излучение)), мессбауэровской спектроскопии (на спектрометре СМ-1101 (ЭЗНП РАН), работающем в режиме постоянного ускорения) и электронной микроскопии (на просвечивающем электронном микроскопе JEM 100CX (JEOL)).

Когда линии мессбауэровского спектра уширены, и их трудно описать дискретным набором парциальных спектров, более корректно решать задачу восстановления распределений параметров спектра. В данной работе для этих целей использована программа DISTRI из комплекса программ MSTools, разработанная в МГУ проф. В.С. Русаковым.

Рентгеновские и мессбауэровские спектры для основных трех фаз показаны на Рис. 8 и 9 соответственно [23].

Анализ рентгеновских и мессбауэровских спектров показывает, что в каждой структурной модификации существует определенное соотношение $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ (0% Mn^{4+} - орторомбическая фаза *PnmaII*, 10% < Mn^{4+} < 20% - орторомбическая фаза *PnmaI*, 20% < Mn^{4+} < 30% - ромбоэдрическая фаза). За счет эффекта Яна-Теллера решетка фазы *PnmaII* сильно искажена, происходит

понижение симметрии, что проявляется на рентгенограмме (расщепление рефлексов на Рис. 8) и в мессбауэровском спектре (величина Δ возрастает в несколько раз по сравнению с фазой $PnmaI$, Рис. 9) [23].

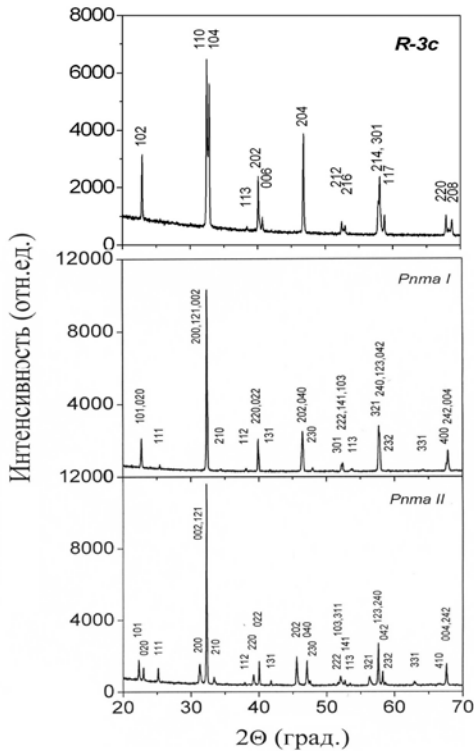


Рис. 8. Рентгенограммы фаз $R\bar{3}c$, $PnmaI$, $PnmaII$ [23].

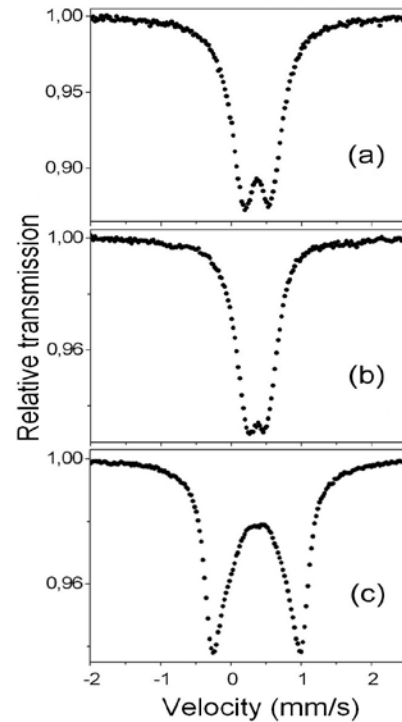


Рис. 9. Мессбауэровские спектры фаз (a) $R\bar{3}c$, (b) $PnmaI$, (c) $PnmaII$ [23].

Было обнаружено, что при вакуумном отжиге переход из фазы $PnmaI$ в $PnmaII$ ($0 < Mn^{4+} < 10\%$) сопровождается появлением новой промежуточной орторомбической фазы, названной $PnmaII^*$, она не является самостоятельной, а сопровождает другую орторомбическую фазу. Орторомбические фазы отличаются друг от друга параметром решетки a , разница в параметре a между фазами составляет примерно 0.1\AA , и величиной Δ мессбауэровских спектров, разница в Δ между фазами составляет примерно 0.4mm/s .

Для выяснения наличия или отсутствия дополнительного кислорода, были выполнены специальные эксперименты (циклический отжиг в вакууме и на воздухе). Рентгеновские и мессбауэровские данные показали полную обратимость фазовых переходов при циклических отжигах [16]: $R\bar{3}c \leftrightarrow PnmaI \leftrightarrow PnmaII^* \leftrightarrow PnmaII$, что маловероятно, если принять модель

стехиометрии по кислороду. Ромбоэдрическая фаза является высокосимметричной модификацией оксида и должна характеризоваться наиболее симметричным кислородным окружением катионов. Мессбауэровские параметры наиболее чувствительны к ближайшему окружению атомов железа, а именно кислородному. Поэтому мессбауэровский спектр должен представлять собой либо монолинию, либо дублет с очень малой величиной квадрупольного расщепления из-за смешанной валентности Mn. Такая картина отвечает варианту, когда нет избыточных анионов кислорода (т.е. ромбоэдрическая фаза должна иметь стехиометрический состав по кислороду). В действительности из мессбауэровского эксперимента следует (Рис. 9), что для фазы $R\bar{3}c$ величина Δ заметно возрастает в сравнении с данными для $Pnma1$, т.е. степень искажения кислородного окружения атомов железа увеличивается и ромбоэдрическую фазу никак нельзя характеризовать стехиометрическим составом по кислороду. Кроме того согласно рентгеновским данным ромбоэдрическая фаза в ромбоэдрических осях имеет $\gamma=60.68^\circ$, т.е. вдоль главной пространственной диагонали существует небольшое сжатие идеального ромбоэдра. По аналогии с ВТСП соединением $YBa_2Cu_3O_{6+\delta}$ можно заключить, что за это может отвечать избыточный кислород, который играет роль стягивающего фактора. Таким образом, полученные экспериментальные данные убедительно говорят в пользу наличия избыточного кислорода в решетке, занимающего межузельные позиции, т.е. можно заключить, что манганиты имеют нестехиометрический состав по кислороду [16].

В пользу существования избыточного межузельного кислорода говорит также тот факт, что манганиты лантана используются в качестве катодных материалов топливной энергетики, где необходима большая подвижность кислорода для увеличения электронно-ионной проводимости.

Манганиты лантана чрезвычайно чувствительны к содержанию кислорода в решетке. В связи с этим было исследовано влияние скорости

охлаждения образца после твердофазного синтеза при 1100°C на структурные параметры. Из таблицы 3 следует, что меняя только один параметр, скорость охлаждения, можно получать не только разное содержание кислорода в пределах одной фазы, но также ту или иную фазу.

Таблица 3. Параметры решетки, количество ионов Mn^{4+} и избыточного кислорода в $LaMnO_{3+\delta}$ для разных скоростей охлаждения

	$Mn^{4+}, \%$	δ	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	Фаза
Cool. 10 ⁰ /h	30	0.15	5.508		13.276	$R\bar{3}c$
Cool. 20 ⁰ /h	26	0.13	5.518		13.302	$R\bar{3}c$
Cool. 40 ⁰ /h	20	0.10	5.516		13.297	$R\bar{3}c$
Quench.	16	0.08	5.533	7.775	5.511	$PnmaI$

В работе также представлены экспериментальные результаты по исследованию влияния методов синтеза (твердофазный синтез и золь-гель метод) на размер частиц поликристаллических материалов манганитов лантана.

Электронно-микроскопическое изображение частиц порошка манганита $LaMnO_{3+\delta}$ показывает, что частицы образца, синтезированного золь-гель методом, имеют намного меньший размер по сравнению с твердофазным синтезом и ярко выраженную огранку (Рис. 10, 11) [20,27].

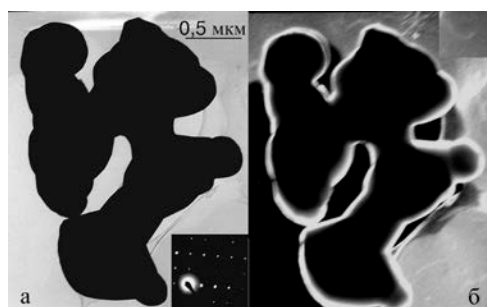


Рис. 10. ТЕМ изображение отдельной частицы порошка $LaMnO_{3+\delta}$, полученного твердофазным синтезом: изображение светлопольное (а) и темнопольное (б) [20].

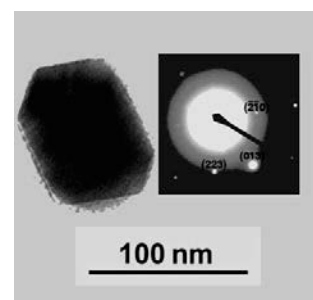


Рис. 11. ТЕМ изображение и электронограмма отдельной частицы порошка $LaMnO_{3+\delta}$, полученного золь-гель методом.

Такая существенная разница в размере может быть связана с тем, что в золь-гель методе перемешивание исходных компонент происходит на молекулярном уровне. В результате полученные кристаллы имеют более

равновесную форму – выраженную огранку, по сравнению с крайне неравновесной формой кристаллов, полученных методом твердофазного синтеза.

В пятой главе представлены результаты исследований мессбауэровской спектроскопией и рентген-дифракционными методами влияния типа примеси, замещающей ионы Mn и La, и ее содержания на особенности структурных превращений в поликристаллических манганитах лантана [14,17,18,20-29,34]. Ионный радиус легирующего элемента является еще одним очень важным фактором, существенно влияющим на структуру и физические свойства манганитов. Наиболее интересными оказались результаты по влиянию ионного радиуса двухвалентного легирующего элемента (Me=Sr, Ca, Ba), замещающего трехвалентный La в $La_{1-x}Me_xMnO_{3+\delta}$, на структурные превращения. Sr имеет почти такой же ионный радиус (1.13Å) как и La (1.15Å). Ионный радиус Ca значительно меньше (0.99Å), а Ba существенно больше (1.35Å), чем у La.

Для проведения этих исследований были синтезированы следующие образцы: $La_{1-x}Sr_xMn_{0.98}Fe_{0.02}O_{3+\delta}$ ($x=0.05, 0.10, 0.20$), $La_{1-x}Ca_xMn_{0.98}Fe_{0.02}O_{3+\delta}$ ($x=0.05, 0.10$) и $La_{1-x}Ba_xMn_{0.98}Fe_{0.02}O_{3+\delta}$ ($x=0.05, 0.10, 0.20$) При замещении La^{3+} на Me^{2+} в решетке появляются вакантные кислородные места, поэтому, как показывает титрование, уже на стадии синтеза на воздухе часть Mn^{3+} переходит в Mn^{4+} , и кислород, приходящий с ним, занимает эти вакантные места, а затем межузельные позиции. То есть фаза *PnmaII*, в которой присутствуют только ионы Mn^{3+} , не должна в чистом виде формироваться, что подтвердили экспериментальные данные. Введенное для мессбауэровских исследований железо замещает марганец и имеет, согласно величинам изомерного сдвига (IS), трехвалентное состояние во всех фазах (IS=0.37-0.36mm/s). С ростом содержания примеси растет количество Mn^{4+} , уменьшается количество межузельного кислорода и происходит последовательное подавление фаз.

Из экспериментальных данных следует, что при стехиометрическом составе ($\delta=0$, но есть Mn^{4+} , количество которого равно количеству примеси) формируется смесь трех орторомбических фаз, т.е. фаза $PnmaII$ в чистом виде не формируется. Исходя из данных литературы, полученная система становится термодинамически неравновесной. При этом мессбауэровские спектры соединений $La_{1-x}Me_xMnO_3$ усложнились, и при их обработке определялось распределение квадрупольных расщеплений $P(\Delta)$ (Рис. 12) [29,34], а не простое разложение на подспектры. Все распределения имели дискретный характер с тремя выраженными максимумами. Из анализа экспериментальных мессбауэровских данных (Рис.12) следует, что каждый максимум отвечает локальному окружению, соответствующему определенной орторомбической фазе: максимум 1 - фазе $PnmaII$ с максимальным искажением решетки, максимум 3 - фазе $PnmaI$ с минимальным искажением решетки, максимум 2 – промежуточной фазе $PnmaII^*$.

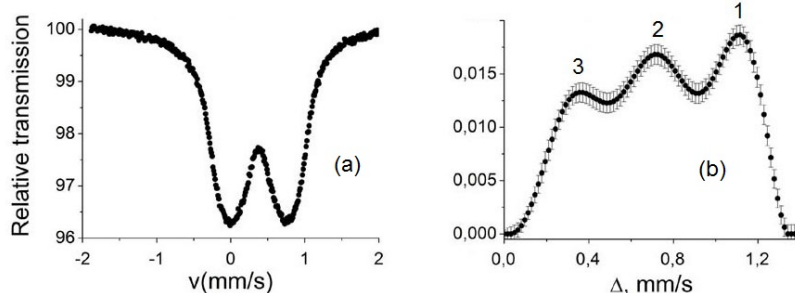


Рис. 12. В качестве примера приведен мессбауэровский спектр (a) и соответствующее распределение $P(\Delta)$ (b) для образца, имеющего смесь орторомбических фаз [29,34].

Экспериментальные данные показали, что изменение ионного радиуса (типа примеси) приводит к изменению параметров решетки, объема ячейки (Рис. 13) [34]. Это в свою очередь приводит, согласно данным литературы, к изменению длины связи Mn-O, угла связи Mn-O-Mn, орбитального перекрытия и орбитального порядка.

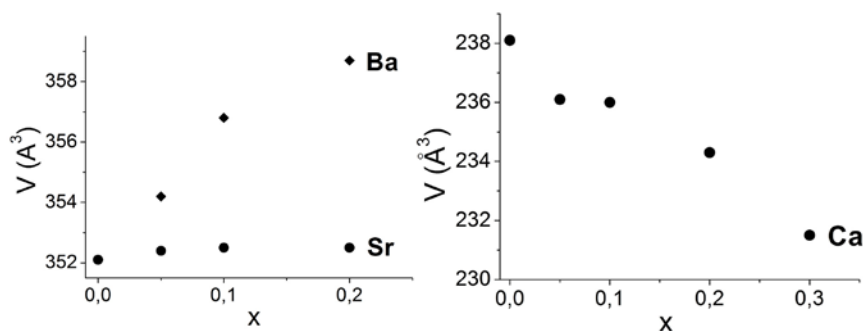


Рис. 13. Объем ячейки как функция концентрации легирующего элемента x легированных манганитов лантана $La_{1-x}Me_xMn_{0.98}Fe_{0.02}O_{3+\delta}$ для Sr, Ba (фаза $R\bar{3}c$) и Ca (фаза $Pn\bar{m}l$) [34].

Из полученных экспериментальных данных следует, что мессбауэровские спектры и соответствующие распределения $P(\Delta)$ для исследуемых соединений стехиометрического состава с разным типом легирующего элемента сильно отличаются друг от друга, поэтому было разумно сравнить распределения для соединений с разным ионным радиусом, но с одинаковой концентрацией легирующего элемента [34]. На Рис. 14 приведены распределения $P(\Delta)$ для соединений $La_{1-x}Me_xMnO_{3+\delta}$ для $x=0.05, 0.1$ и 0.2 соответственно [34].

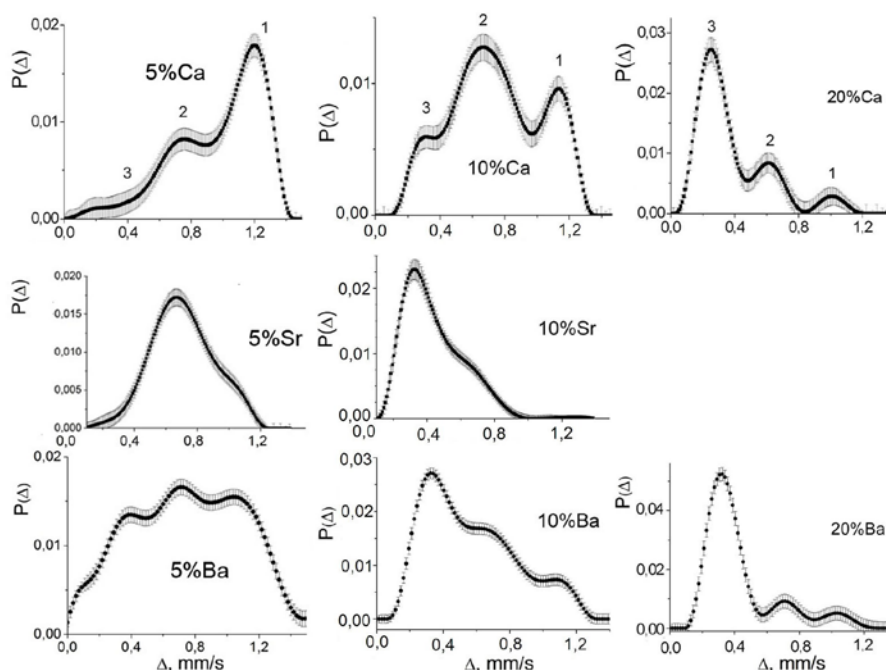


Рис. 14. Распределение $P(\Delta)$ для оксидов $La_{1-x}Me_xMn_{1-y}Fe_yO_3$, легированных разными типами примеси для $x=0.05, 0.10, 0.20$ [34].

Анализ данных показывает, что распределения $P(\Delta)$ для низкой концентрации легирующего элемента ($x=0.05$) сильно отличаются для разных типов легирующего элемента, для более высокой концентрации Са и Ва ($x=0.20$) достаточно похожи.

Можно предположить, что в соединениях с разным типом и разным содержанием легирующего элемента существует два конкурирующих фактора. Один связан с орбитальным порядком (электронная подсистема), и будет превалировать в соединениях с малым содержанием легирующего элемента (5%). В этом случае в соединениях с Са, у которых уменьшается объем ячейки, растет угол связи Mn-O-Mn и растет орбитальное перекрытие, превалирующей фазой будет *PnmaII* с большой величиной Δ (максимум 1), в соединениях с Ва, у которых обратная картина, количество *PnmaII* уменьшается (Рис. 14) [34]. Другой связан с наличием не ян-теллеровского иона Mn^{4+} , количество которого достаточно (20%), чтобы разрушить орбитальный порядок. В этом случае будет превалировать фаза *PnmaI*, и распределения $P(\Delta)$ для соединений с Са и Ва становятся похожими.

Обращает на себя внимание, что по сравнению с Са и Ва в образцах со стронцием с ростом его концентрации подавление фаз происходит быстрее: при 10%Sr уже нет фазы *PnmaII*, выше 10% исчезает фаза *PnmaII**. Кроме того распределение $P(\Delta)$ не имеет ярко выраженной дискретности. Скорее всего, это связано с близостью ионных радиусов La и Sr и с практическим отсутствием дополнительных искажений решетки.

Следует отметить, что позиции максимумов мало меняются в пределах каждой фазы с изменением типа легирующего элемента и его концентрации; это означает, что локальное окружение в пределах фазы меняется незначительно. Существенные изменения происходят только в парциальном соотношении максимумов $P(\Delta)$, т.е. в парциальном соотношении орторомбических фаз.

Таким образом, анализ полученных экспериментальных данных и их сравнение позволили выявить тенденции структурных превращений в легированных манганитах лантана в зависимости от ионного радиуса и содержания легирующего элемента.

В главе шестой представлены результаты исследования структурных превращений в слаболегированном барием (5%) манганите лантана $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ стехиометрического состава в зависимости от разных условий термообработки [30-33].

В литературе существует определенный интерес к исследованию манганитов лантана, легированных барием, который связан в первую очередь с тем, что в этой системе обнаружен ряд аномальных особенностей при исследовании магнитных и транспортных свойств. Согласно литературным данным наиболее существенные изменения магнитного порядка происходят в легированном манганите в области 5% Ba.

В данной работе проведено исследование структурных изменений в слаболегированном барием манганите лантана $\text{La}_{0.95}\text{Ba}_{0.05}\text{Mn}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_3$ стехиометрического состава в зависимости от условий охлаждения образца после вакуумного отжига. Первый режим – быстрое охлаждение после вакуумного отжига при 650°C , когда реактор с образцом после отжига вынимался из печи и охлаждался до комнатной температуры. Второй режим – медленное охлаждение после вакуумного отжига при 650°C до комнатной температуры, скорость охлаждения $50^\circ/\text{час}$. Процессы отжига и охлаждения проводились при непрерывной откачке реактора с образцом. Третий режим – закалка образца в жидкий азот после вакуумного отжига при 700°C .

Титрование показывает, что после вакуумных отжигов в образцах количество Mn^{4+} составляет 5%, т.е. оно эквивалентно количеству примеси бария (5%) и означает, что соединение достигло стехиометрического состава по кислороду ($\delta=0$), в нем уже нет междузельного кислорода. Как показано в

главе пятой, структура при этом состоит, согласно мессбауэровских данных, из смеси трех орторомбических фаз $PnmaII$, $PnmaII^*$ и $PnmaI$.

Из мессбауэровских данных и соответствующих распределений $P(\Delta)$ для соединения $La_{0.95}Ba_{0.05}Mn_{0.98}Fe_{0.02}O_3$ следует, что интенсивности трех максимумов в $P(\Delta)$ сильно флуктуируют с длительностью вакуумного отжига для первого режима термообработки (быстрое охлаждение после вакуумного отжига) (Рис. 15), это означает, что флуктуирует парциальное соотношение орторомбических фаз.

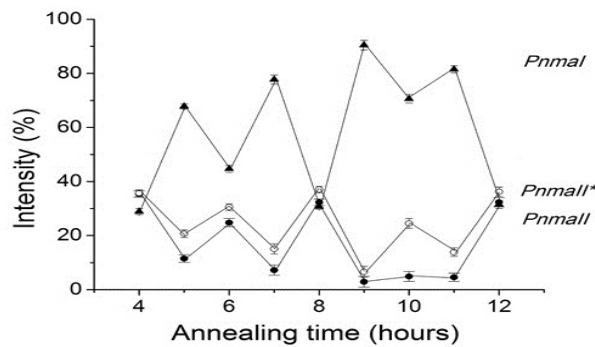


Рис. 15. Зависимость интенсивности каждого пика в распределении $P(\Delta)$ от длительности вакуумного отжига с последующим быстрым охлаждением [33].

При медленном охлаждении и закалке в жидкий азот после вакуумного отжига флуктуации исчезают. Разница в их структурном состоянии заключается в следующем. При медленном охлаждении (квазиравновесное состояние) формируется смесь орторомбических фаз (Рис. 16), при закалке формируется одна орторомбическая фаза $PnmaI$ (Рис. 17) [32,33].

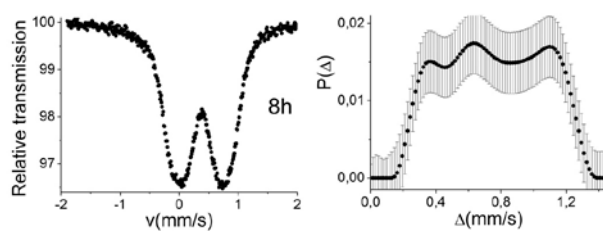


Рис. 16. Мессбауэровский спектр и распределение $P(\Delta)$ для образца, отожженного в вакууме и медленно охлажденного до комнатной температуры [32,32].

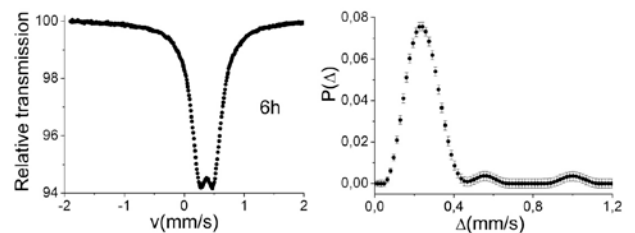


Рис. 17. Мессбауэровский спектр и распределение $P(\Delta)$ для фазы $PnmaI$, полученной после вакуумного отжига с последующей закалкой образца [32,33].

На основании анализа полученных в работе экспериментальных результатов и литературных данных можно выдвинуть следующие предположения [32,33]. Из литературы известно, что фазы *PnmaI* и *PnmaII* отличаются друг от друга вкладом ян-теллеровской (J-T)-моды: в фазе *PnmaI* она практически отсутствует, присутствует только тилтинговая T-мода (поворот октаэдров MnO_6), в *PnmaII* J-T-мода больше T-моды. В манганитах лантана с ян-теллеровскими ионами Mn^{3+} существует ян-теллеровская температура T_{J-T} , температура перехода орбитальный порядок-беспорядок, выше которой орбитальный порядок будет разрушаться. Можно сказать, что температура закалки в нашем эксперименте выше T_{J-T} , поэтому формируется фаза *PnmaI*. При медленном охлаждении система попадает в область температур ниже T_{J-T} , появляется орбитальный порядок и формируется смесь трех орторомбических фаз.

Исходя из литературных данных, можно предположить, что существует не температура T_{J-T} , а температурная область с переходом орбитальный порядок-беспорядок (в разных источниках разница в T_{J-T} составляет порядка 50К). В этой области система становится неустойчивой и в ней могут происходить обратимые переходы, приводящие к структурной перестройке, связанной с изменением вклада ян-теллеровской моды. Возможно, промежуточная орторомбическая фаза *PnmaII** способствует образованию такого неустойчивого состояния, понижая энергетический барьер при переходе из одной структуры в другую.

Заключение

Одним из основных объединяющих факторов в исследованных семействах оксидов (Vi соединения и манганиты лантана) является фактор, связанный с нестехиометрией состава (избыток катионов в Vi соединениях и избыточный кислород в манганитах), из-за чего происходят значительные структурные изменения.

По результатам исследований можно сделать следующие заключения.

1. Особенности, характер и параметры структурной модуляции в монокристаллах висмутовых ферратов, изоструктурных ВТСП висмутовым купратам, существенно меняются при полных и частичных катионных замещениях и введении дополнительного слоя Sr.

2. Показано, что при полном замещении Cu на Fe, железо в Vi-ферратах имеет только одно трехвалентное состояние, в отличие от смешанной валентности меди (Cu^{2+} и Cu^{3+}) в Vi-купратах, т.е. в Vi-ферратах избыточного кислорода нет, но структурная модуляция сохраняется. Это противоречит распространенной в литературе точке зрения, что модуляция связана с избыточным кислородом.

3. Совокупность полученных мессбауэровских данных позволяет утверждать, что в висмутовых соединениях 2212Fe , 232Fe и 2212Cu , легированного железом, атомы Fe(Cu) и их окружения образуют две группы: с сильно и слабо искаженным окружением атомов Fe, которые приводят к появлению структурной модуляции. Это поведение невозможно описать синусоидальным характером смещения атомов Fe. Полученные результаты хорошо подтверждаются полнопрофильным рентгеноструктурным анализом, учитывающим рефлексы второго порядка. Установлено, что поле смещений атомов в рассматриваемых соединениях имеет доменоподобный вид, отражающий образование двух областей со слабо и сильно искаженным окружением.

4. Экспериментально доказано - при синтезе монокристаллов Vi оксидов невозможно получить соединения стехиометрического состава, всегда присутствует избыток Vi и недостаток Sr. Обнаружено, что при частичном замещении трехвалентного висмута двухвалентным свинцом (для малой концентрации Pb) в монокристаллах 232Fe структура перестает быть сплошной и становится "островковой", сочетающей области с модуляцией и без таковой. При концентрации Pb 25% модуляция практически исчезает.

5. Полученные экспериментальные данные по V_i оксидам никак не укладываются в модель избыточного кислорода, в связи с этим предложена новая трактовка механизмов структурной модуляции в висмутовых оксидах, которая принципиально отличается от общепринятой в литературе модели избыточного кислорода.

6. Убедительно экспериментально показано наличие в манганитах лантана избыточного кислорода, что опровергает распространенную в литературе точку зрения, согласно которой в манганитах существует стехиометрия по кислороду.

7. Наличие избыточного кислорода в манганитах подтверждает также обнаруженная обратимость структурных фазовых переходов при соответствующих условиях термообработки. За обратимость отвечает именно междузельный кислород, большая подвижность которого позволяет ему легко входить и выходить из решетки при термообработке, при этом меняется соотношение Mn^{3+}/Mn^{4+} , что приводит к фазовым переходам.

8. В манганитах лантана обнаружена новая промежуточная орторомбическая фаза, названная нами $PnmaII^*$, которая появляется при определенной концентрации Mn^{4+} при фазовом переходе из орторомбической фазы $PnmaI$ в $PnmaII$: $PnmaI \rightarrow PnmaII^* \rightarrow PnmaII$.

9. Обнаружено, что в манганите лантана, полученном твердофазным синтезом, при фазовом переходе $PnmaI \rightarrow PnmaII$ размер частиц уменьшается на несколько порядков: от нескольких микрон до десятков нанометров.

10. Определены и исследованы общие закономерности и различия структурных превращений в легированных двухвалентным элементом манганитах лантана $La_{1-x}Me_xMnO_{3+\delta}$ ($Me=Ca, Sr, Ba$) в зависимости от типа и количества примеси. Показано, что основными факторами, существенно влияющими на структурные превращения манганитов лантана, являются соотношение валентных состояний марганца Mn^{3+}/Mn^{4+} , междузельный кислород, ионный радиус легирующего элемента. Экспериментальные данные

по легированным манганитам лантана также подтвердили наличие межузельного кислорода.

11. Установлено, что структурные превращения в манганитах лантана существенно зависят от типа и содержания легирующего элемента. Предполагается, что существует два конкурирующих фактора: один обусловлен орбитальным перекрытием электронов и проявляется при малом содержании примеси, другой – растущим влиянием не ян-теллеровского иона Mn^{4+} , разрушающего орбитальный порядок, который проявляется с ростом содержания примеси.

12. Впервые обнаружено, что в слаболегированном бариом соединении $La_{0.95}Ba_{0.05}MnO_3$ стехиометрического состава при определенных условиях термообработки происходит изменение парциального соотношения трех орторомбических фаз, имеющее необычный флуктуационный характер. Такое поведение не наблюдалось ранее ни в одном оксиде. Выдвинуты предположения такого флуктуационного поведения. Предполагается также, что наличие промежуточной орторомбической фазы понижает энергетический барьер и способствует переходу из одной структуры в другую.

13. Рассмотренные выше результаты выполненных исследований позволяют утверждать, что определяющую роль в структурных перестройках и, следовательно, в физических свойствах оксидов играют кислород и катионы со смешанной валентностью. Целый ряд оксидов синтезируется с нестехиометрическим составом либо по кислороду, либо по катионам в зависимости от системы. Это определяет структуру и, как следствие, физические свойства.

Список основных публикаций по теме диссертации

1. Sedykh V. Mossbauer study of compounds of the Y-Ba-Cu-O system / Springer Series in Materials Sciences. - Springer-Verlag. - Heidelberg, 1993. – Vol. 23.- P. 169-184.

2. Sedykh V., Smirnova I.S., Dubovitskii A.V., Narymbetov B.Zh., Shekhtman V.Sh., Suvorov E.V., Goncharov V.A., Novomlinskii L.A. Study of the modulated structure of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaFe}_2\text{O}_x$ // *Appl. Phys. A.* – 1995. – Vol. 60. – P. 71-75.
3. Sedykh V., Fujita F.E., Smirnova I.S., Dubovitskii A.V., Narymbetov B.Zh., Shekhtman V.Sh. Mossbauer study of single crystal $\text{Bi}_2\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_x$ isostructural with $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$ // *Jpn. J. Appl. Phys.* – 1995. – Vol. 34. – P. 4033-4037.
4. Narymbetov B.Zh., Shekhtman V.Sh., Dubovitskii A.V., Sedykh V., Smirnova I.S. X-ray diffraction analysis of the modulated structure of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaFe}_2\text{O}_y$ // *Appl. Phys. A.* – 1996. – Vol. 62. – P. 275-279.
5. Sedykh V., Fujita F.E., Smirnova I.S., Dubovitskii A.V., Narymbetov B.Zh., Shekhtman V.Sh., Kokotin A.M. Mossbauer study of modulated structure of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaFe}_2\text{O}_y$ phase // *Physica C.* – 1996. – Vol. 266. – P. 51-58.
6. Sedykh V., Bagautdinov B.Sh., Suvorov E.V., Smirnova I.S., Dubovitskii A.V., Shekhtman V.Sh. The effect of Pb on the behavior of structure modulation in $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_y$ isostructural with $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ // *Physica C.* – 1998. – Vol. 309. – P. 175-186.
7. Sedykh V., Smirnova I.S., Suvorov E.V., Dubovitskii A.V., Kulakov V.I. The effect of vacuum annealing on structure modulation in the $\text{Bi}_2\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_x$ compound // *Physica C.* – 2000. – Vol. 336. – P. 239-243.
8. Sedykh V., Smirnova I.S., Bagautdinov B., Hagiya K., Ohmasa M., Suvorov E.V., Dubovitskii A.V., Shekhtman V.Sh. The structure modulation in the $\text{Bi}_2\text{Sr}_4\text{Fe}_2\text{O}_{10}$ compound // *Physica C.* – 2001. – Vol. 355. – P. 87-96.
9. Sedykh V., Smirnova I.S., Bagautdinov B.Sh., Hagiya K., Suvorov E.V., Dubovitskii A.V., Shekhtman V.Sh. Relationship between the structure modulation and cation non-stoichiometry in the Bi-232 ferrate // *Physica C.* – 2002. – Vol. 377. – P. 553-560.
10. Sedykh V., Shekhtman V.Sh., Smirnova I.S., Bagautdinov B.Sh., Suvorov E.V., Dubovitskii A.V. About specific features of the structure modulation in the Bi-

ferrate compounds isostructural with $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ // *Physica C*. – 2003. – Vol. 390. – P. 311-320.

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. – № 12. – С. 9-15.

12. Шехтман В.Ш., Смирнова И.С., Седых В.Д., Шмытько И.М., Афоникова Н.С., Дубовицкий А.В. О структурной иерархии и превращениях в кристаллах семейства перовскита // *Кристаллография*. – 2004. – Т. 49. - № 1. – С. 45-50.

13. Шехтман В.Ш., Афоникова Н.С., Седых В.Д., Дубовицкий А.В., Кулаков В.И. Обратимый низкотемпературный переход в соединении $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ // *Кристаллография*. – 2005. – Т. 4. – С. 683-688.

14. Седых В.Д., Зверькова И.И., Дубовицкий А.В., Шехтман В.Ш., Кулаков В.И. Мессбауэровское исследование соединения $\text{LaMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3+\delta}$ // *Поверхность*. – 2005. – № 6. – С. 9-12.

15. Sedykh V., Abrosomova G.E., Shekhtman V.Sh., Zver'kova I.I., Dubovitskii A.V., Kulakov V.I. Phase transition from *PnmaI* to *PnmaII* in the ^{57}Fe -doped $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ compound // *Physica C*. – 2005. – Vol. 418. – No. 3-4. – P. 144-150.

16. Sedykh V., Shekhtman V.Sh., Zverkova I.I., Dubovitskii A.V., Kulakov V.I. Reversibility of structure phase transitions in $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ manganite under heat treatment // *Physica C*. – 2006. – Vol. 433. – P. 189-194.

17. Аристова И.М., Седых В.Д., Абросимова Г.Е., Зверькова И.И., Дубовицкий А.В., Шехтман В.Ш., Кулаков В.И. Формирование наночастиц $\text{LaMn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_3$, синтезированного методом золь-гель // *Поверхность*. – 2006. - № 12. – С. 3-7.

18. Шехтман В.Ш., Седых В.Д. Особенности структурных превращений и формирование наночастиц в $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ // *Поверхность*. – 2007. - № 9. – С. 20-28.

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. - № 9. – С. 1285-1288.
20. Aristova I.M., Sedykh V.D., Shekhtman V.Sh., Abrosimova G.E., Zverkova I.I., Dubovitskii A.V., Kulakov V.I. Nanostructuring of lanthanum manganite $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ under phase transition // Materials Letters. - 2008. – Vol. 62. – No. 6-7. – P. 1036-1039.
21. Sedykh V., Shekhtman V.Sh.. Dynamics of phase transitions and polymorphism suppression in the $\text{LaMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3+d}$ compound ($x=0.015-0.5$) // AIP Proc. Conf. – 2008. – Vol. 1070. – P. 84-90.
22. Sedykh V., Abrosimova G.E., Shekhtman V.Sh., Aristova I.M., Zverkova I.I., Dubovitskii A.V., Kulakov V.I. Features of nanostructuring in $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ (polydisperse and monodisperse structures). Materials Letters. – 2009. – Vol. 63. – P. 454-456.
23. 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. - № 2. – С. 351-358.
24. 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).
25. 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. - № 3. – С. 545-551.
26. Sedykh V., Rusakov V.S. Structural transformations features comparison in $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ and $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3+\delta}$ ($x=0.05-0.2$) // AIP Conf. Proc. – 2010. – No. 1258. – P. 108-114.

27. Aristova I.M., Sedykh V., Zverkova I.I. Investigation of perovskite lanthanum magnetite nanoparticles / *Advance in Nanotechnology*. – 2010. – Vol. 3. – P. 239–258.
28. Седых В.Д., Русаков В.С., Зверькова И.И., Дубовицкий А.В., Кулаков В.И. Особенности структурных превращений в $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Mn}_{0.98}^{57}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_{3+\delta}$ ($x=0.05\div 0.50$) // *ФТТ*. – 2011. - Т. 53. - № 7. – С. 1367-1373.
29. Седых В.Д., Русаков В.С., Зверькова И.И., Дубовицкий А.В., Кулаков В.И. Структурные превращения в $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Mn}_{0.98}^{57}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_{3+\delta}$ ($x=0.05\div 0.20$) // *ФТТ*. – 2012. – Т. 54. - № 3. – С. 555-561.
30. Sedykh V.D., Rusakov V.S. Mossbauer investigation of structural transformations in $\text{La}_{0.95}\text{Ba}_{0.05}\text{Mn}_{0.98}^{57}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_{3+\delta}$ under heat treatment // *AIP Conf. Proc.* – 2012. – Vol. 1489. – P. 28-33.
31. Sedykh V., Rusakov V.S., Kveder V.V., Zver'kova I.I., Kulakov V.I. Fluctuation character of structural transformations in $\text{La}_{0.95}\text{Ba}_{0.05}\text{Mn}_{0.98}^{57}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_{3+\delta}$ under heat treatment // *Materials Letters*. – 2013. – Vol. 96. – P. 82-84.
32. Sedykh V., Rusakov V. Structural transitions in $\text{La}_{0.95}\text{Ba}_{0.05}\text{Mn}_{0.98}^{57}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_3$ under heat treatment // *Hyperfine Interact.* – 2014. – Vol. 226. – P. 65-71.
33. Седых В.Д., Русаков В.С., Кведер В.В., Абросимова Г.Е., Кулаков В.И., Курицына И.Е. Термодинамически неравновесные состояния в манганите лантана LaMnO_3 , легированном 5 ат.%Ba // *ФТТ*. – 2014. – Т. 56. – № 10. – С. 2033-2038.
34. 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.