

**Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт физики твердого тела Российской академии наук**

---

**На правах рукописи**

**СЕДЫХ Вера Дмитриевна**

**СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ  
ПЕРОВСКИТОПОДОБНЫХ ОКСИДОВ**

Специальность 01.04.07 – физики конденсированного состояния

Диссертация  
на соискание ученой степени  
доктора физико-математических наук

**Черноголовка - 2015**

ОГЛАВЛЕНИЕ		стр
ВВЕДЕНИЕ		6
ГЛАВА 1. Краткий обзор литературы по исследованию структурной модуляции в $\text{Bi}$ ВТСП соединениях и висмутовых ферратах		16
1.1. Выводы по главе 1 и постановка задачи		25
ГЛАВА 2. Исследование структурной модуляции в монокристаллах висмутовых ферратов изоморфных $\text{Bi}$ ВТСП купратам		26
2.1. Экспериментальная часть		26
2.1.1. Синтез и анализ монокристаллических образцов		26
2.1.2. Методы исследования		27
2.2. Формирование двух групп атомов железа в модулированных структурах монокристаллов 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)		30
2.3. Доменоподобный характер смещения атомов в модулированных структурах висмутовых ферратов		46
2.4. Области со слабо и сильно искаженным окружением атомов железа в модулированной структуре монокристаллов 2212Fe, 232Fe и 2212Cu, легированного железом		55
2.5. Формирование островковой структурной модуляции в легированном свинцом соединении $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_y$		62
2.5.1. Дифракционный анализ модулированной структуры		63
2.5.2. Волны модуляции и локальное окружение атомов Fe согласно данным мессбауэровских исследований		67
2.5.3. Поведение модуляции структуры по данным ТЕМ		69
2.5.4. Об особенностях структуры легированного свинцом соединения 232Fe		72
2. 6. Влияние вакуумного отжига на структурную модуляцию		75

соединения $\text{Bi}_2\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_x$	
2.7. Взаимосвязь между структурной модуляцией и катионной нестехиометрией в висмутовом феррате $232\text{Fe}$	79
2.8. Влияние добавление Sr слоя в соединение $232\text{Fe}$ на структурную модуляцию	89
2.9. Об особенностях структурной модуляции в соединениях Bi-ферратов, изоструктурных $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ . Роль кислорода в формировании структурной модуляции	101
2.10. Выводы по главе 2	115
ГЛАВА 3. Краткий обзор литературы по структурным исследованиям манганитов лантана	117
3.1. Выводы из обзора литературы и постановка задачи	127
ГЛАВА 4. Структурные исследования базового манганита лантана $\text{LaMnO}_{3+\delta}$	128
4.1. Экспериментальная часть	128
4.1.1. Приготовление образцов	128
4.1.2. Методы исследования	129
4.1.3. Обработка мессбауэровских спектров	129
4.2. Структурная иерархия и превращения в кристаллах семейства перовскита	131
4.3. Структурные переходы в $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ при низких температурах	144
4.4. Рентгеновские и мессбауэровские исследования структурных модификаций соединения $\text{LaMnO}_{3+\delta}$	149
4.5. Фазовый переход из $Pnma I$ в $Pnma II$ в соединении $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ , легированном $^{57}\text{Fe}$	160
4.6. Обратимость структурных фазовых переходов в манганите $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ при термообработке	170

4.7. Выводы по главе 4	181
ГЛАВА 5. Структурные превращения в легированных манганитах лантана	183
5.1. Фазовые превращения и подавление полиморфизма в соединении $\text{LaMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3+\delta}$	183
5.2. Формирование наночастиц в манганитах лантана	193
5.2.1. Наноструктурирование манганита лантана $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ при фазовом переходе	194
5.2.2. Особенности наноструктурирования $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ (монодисперсность и полидисперсность)	201
5.2.3. Формирование наночастиц $\text{LaMn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_3$ , синтезированного методом золь-гель	204
5.3. Особенности структурных фазовых превращений и подавление полиморфизма в $\text{La}_{1-x}\text{Me}_x\text{Mn}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_{3+\delta}$ (Me=Sr, Ca, Ba)	209
5.3.1. Рентгеновские исследования структурных фазовых превращений в $\text{La}_{1-x}\text{Me}_x\text{MnO}_{3+\delta}$ (Me = Sr, Ca, Ba)	210
5.3.2. Мессбауэровские исследования структурных фазовых превращений в $\text{La}_{1-x}\text{Me}_x\text{MnO}_{3+\delta}$ (Me = Sr, Ca, Ba)	217
5.3.3. Мессбауэровские исследования структурных особенностей легированных манганитов лантана $\text{La}_{1-x}\text{Me}_x\text{Mn}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_3$ стехиометрического состава	222
5.3.4. Общие особенности и отличия структурных превращений в легированных манганитах лантана	228
5.4. Выводы по главе 5	236
ГЛАВА 6. Флуктуационный характер структурных превращений в $\text{La}_{0.95}\text{Ba}_{0.05}\text{Mn}_{0.98}^{57}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_3$ при термообработке	238
6.1. Влияние трех режимов вакуумного отжига на структурные	240

превращения в $\text{La}_{0.95}\text{Ba}_{0.05}\text{Mn}_{0.98}^{57}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_3$	
6.2. Влияние трех режимов охлаждения после вакуумного отжига на структурные превращения в $\text{La}_{0.95}\text{Ba}_{0.05}\text{Mn}_{0.98}^{57}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_3$	251
6.3. Выводы по главе 6	259
ЗАКЛЮЧЕНИЕ. Основные результаты и выводы	260
ЦИТИРУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА	265

## Введение

В работе представлены результаты структурных исследований в системах с перовскитной структурой - в *висмутовых ферратах* ( $2212\text{Fe}$ ,  $232\text{Fe}$ ,  $242\text{Fe}$ , висмутовых купратах  $2212\text{Cu}$  с небольшой добавкой мессбауэровского изотопа  $^{57}\text{Fe}$  изоструктурных аналогов ВТСП висмутовым купратам), и в *манганитах лантана* ( $\text{La}_{1-x}\text{Me}_x\text{MnO}_{3+\delta}$ , где Me – двухвалентный элемент (Ca, Ba, Sr)). Результатом проведенных исследований является определение роли кислорода в структурных превращениях этих двух систем.

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 изменении структурной модуляции; предложен новый подход в объяснении природы и механизма формирования структурной модуляции в висмутовых оксидах.

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

Актуальность работы. В последние 20-30 лет возник огромный интерес 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 [1,2]. При появлении свободных дырок проявляются как сверхпроводимость [3], так и магнитосопротивление [4].

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.

Чрезвычайно важную роль в этих 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 и к обратимым структурным переходам в манганитах лантана. Важным фактором для этих оксидов является смешанная валентность ионов Cu и Mn, тесно связанная с наличием избыточного кислорода; изменение соотношения валентности приводит к существенным изменениям свойств оксидов.

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

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  $V_i$ -соединениях в литературе был предложен ряд моделей [5], 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 этого класса материалов являются выяснение причин и механизма структурной модуляции в  $V_i$  соединениях и оценка роли избыточного содержания кислорода и катионного замещения.

Легированные манганиты лантана  $La_{1-x}Me_xMnO_{3+\delta}$ , где  $Me$  – двухвалентный элемент (Ca, Ba, Sr), являются наиболее интересными и важными как с прикладной, так и с научной точки зрения, после того, как в этих соединениях было открыто КМС [6-11]. Изменение магнитосопротивления при низких температурах может достигать  $10^8$ - $10^{10}\%$ . При этом чрезвычайно важно понимать, как меняется структура материалов. Именно этот эффект привлек внимание исследователей в 90-х годах из-за его прикладного значения. Из-за высокой диффузии кислородных ионов эти материалы можно использовать в качестве селективных кислородных транспортных мембран в топливных системах [12-14]. Согласно литературе необычные магнитные свойства этих соединений обусловлены суперобменным механизмом, включающим  $3d$ -электроны ионов переходных металлов и  $p$ -орбитали кислорода [15]. Физические свойства манганитов настолько разнообразны и часто необычны, что вызывают большой интерес исследователей. Изменение типа и содержания легирующего элемента  $A$  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, судя по литературным данным, структурные исследования были отодвинуты на второй план. Поэтому в литературе практически отсутствуют данные о структурных особенностях и структурных превращения при тех или иных условиях термообработки и структурных замещениях.

Цели и задачи работы. Целью настоящей работы являлось исследование роли кислорода и катионов со смешанной валентностью в структурных перестройках перовскитоподобных оксидах

Во-первых, исследование природы и механизма формирования структурной модуляции в висмутовых ферратах, изоструктурных аналогам ВТСП висмутовых купратов, при полном и частичном замещении катионов одинаковой и разной валентности, при введении дополнительного катионного слоя; роль кислорода в структурной модуляции; разработка нового подхода для объяснения природы и механизма формирования структурной модуляции в висмутовых соединениях на основании полученных экспериментальных данных.

Во-вторых, доказательство наличия или отсутствия избыточного кислорода в манганитах лантана. Этот вопрос чрезвычайно важен для понимания особенностей, как структурных превращений, так и физических свойств; влияние изменения соотношения валентных состояний Mn на структурные перестройки в легированных двухвалентными примесями (Ca, Sr, Ba) манганитах лантана  $La_{1-x}Me_xMnO_{3+\delta}$  (общие особенности и различия).

Методы исследований. 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. Получаемая при этом информация об изменении локального окружения в пределах решетки в зависимости от тех или иных воздействий не только расширяет и углубляет понимание происходящих процессов, но позволяет получать совершенно новую и чрезвычайно важную информацию, которая может изменить представления об этих процессах. [16].

Все эксперименты проведены на образцах, синтезированных в ИФТТ РАН: (1) целенаправленно выращенных монокристаллах висмутовых ферратов  $2212\text{Fe}$ ,  $232\text{Fe}$ ,  $242\text{Fe}$  и висмутового купрата  $2212\text{Cu}$  с небольшой добавкой мессбауэровского изотопа  $^{57}\text{Fe}$ ; (2) поликристаллических манганитах лантана, нелегированного и легированного двухвалентными элементами  $\text{La}_{1-x}\text{Me}_x\text{MnO}_{3+\delta}$  ( $\text{Me} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) в широкой области концентраций примеси.

Научная новизна работы. В первую очередь к новизне следует отнести предложенный совершенно новый подход для объяснения причин и механизмов структурной модуляции в висмутовых соединениях. Исследования структурной модуляции на выращенных монокристаллах  $\text{Vi}$ -ферратов, изоструктурных ВТСП  $\text{Vi}$ -купратам, с использованием мессбауэровской спектроскопии позволили впервые более полно понять процессы, происходящие в пределах кристаллической решетки, и получить новую информацию о локальном окружении (в первую очередь кислородном) катионов железа и его изменении при различных воздействиях.

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 подтверждено также обнаруженной обратимостью структурных переходов, ответственных за обратимость, при определенных условиях термообработки.

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

#### 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, что монокристаллические  $Vi$  соединения всегда синтезируются с избытком  $Vi$  и недостатком  $Sr$ .

2. С помощью мессбауэровских данных впервые удалось показать, что в висмутовых соединениях с модулированной структурой  $2212Fe$ ,  $232Fe$  и  $2212Cu$ , легированного железом, формируется 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 поликристаллах (измельченные монокристаллы), учитывающего сателлиты второго порядка,

и позволил установить, что поле смещений атомов в рассматриваемых соединениях имеет вид доменоподобной структуры.

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  $\text{La}_{1-x}\text{Me}_x\text{MnO}_{3+\delta}$  обнаружена новая промежуточная орторомбическая фаза, которая появляется при определенном содержании  $\text{Mn}^{4+}$  при переходе из орторомбической фазы *PnmaI* в *PnmaII*:  $PnmaI \rightarrow PnmaII^* \rightarrow PnmaII$ , и названная в работе *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 барием (5%) соединении  $\text{LaMnO}_3$  стехиометрического состава происходит необычное флуктуационное изменение парциального соотношения трех орторомбических фаз. Подобные процессы ранее не наблюдались ни в одном оксиде.

Научная и практическая значимость работы. 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  $V_i$ -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.

Поскольку в манганитах лантана, меняя условия синтеза и термообработки, можно получать набор структурных фаз, то при исследовании физических свойств и для прикладных целей чрезвычайно важно знать границы существования той или иной фазы, а также условия ее стабильности.

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

Доказательством наличия избыточного кислорода в манганитах лантана объясняется интерес к использованию этих материалов в качестве катодных элементов с высокой электрон-ионной проводимостью в топливной энергетике. Знание и регулирование разнообразных структурных параметров манганитов способствует получению оптимальных условий для максимальной электрон-ионной проводимости.

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 редкими в литературе 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), 3<sup>rd</sup> 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).

## ГЛАВА 1. Краткий обзор литературы по исследованию структурной модуляции в $\text{Vi}$ ВТСП соединениях и висмутовых ферратах

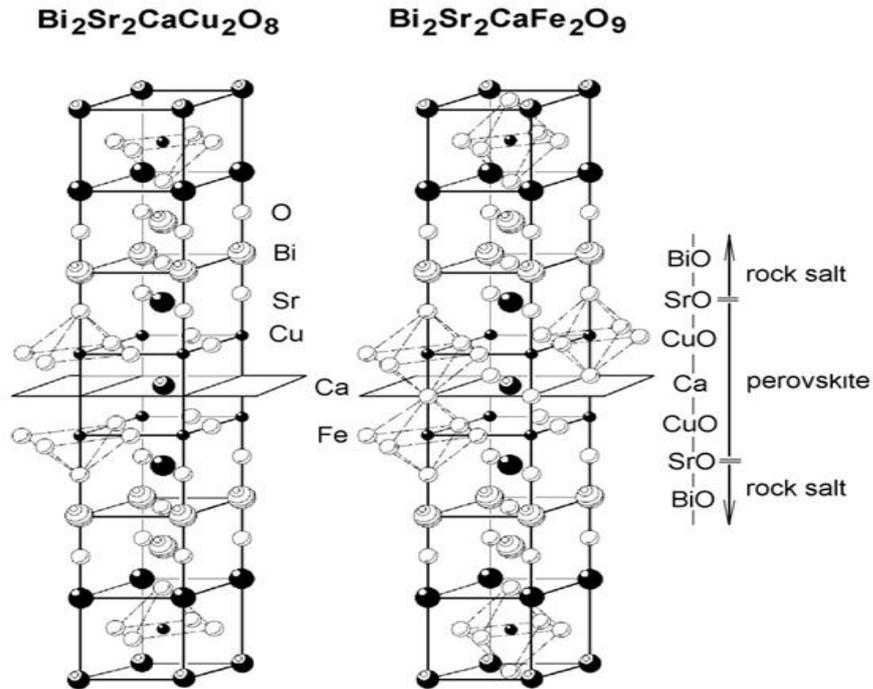
Среди медно-оксидных ВТСП соединений  $\text{Vi}$ -ВТСП занимают особое место из-за наличия в них структурной модуляции. Кристаллы с модулированной структурой относятся к аperiodическим кристаллам. В возникающей в них сверхструктуре происходит изменение чередования структурных единиц. Структура модулированных кристаллов теряет трансляционную симметрию в одном, двух или трех измерениях в зависимости от числа и направления модуляционных волн. Модуляция может быть как соразмерной, так и несоразмерной. В соразмерно модулированных кристаллах трансляция увеличивается в целое число раз, а в несоразмерно модулированных – в иррациональное число раз [17,18]. При модуляции на рентгенограммах появляются слабые сателлитные рефлексы. Волновой вектор модуляции характеризует расстояние между основным и сателлитным рефлексами. Модуляция может возникать при частичном упорядочении в нестехиометрических соединениях.

Главной характерной особенностью семейства  $\text{Vi}$ -ВТСП соединений и изоморфных с ними соединений является структурная модуляция. Об этом свидетельствуют многочисленные рентгендифракционные [19-25] и электронно-микроскопические исследования [26-28].

Исследование гомологического ряда  $\text{Vi}$ -ВТСП соединений с общей формулой  $\text{Vi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_x$  ( $n=1,2,3$ ) показывает, что все эти соединения имеют ряд общих структурных особенностей, одной из которых является регулярное чередование внешних двойных слоев  $\text{Vi-O}$  и внутренних перовскито-подобных блоков (рисунок 1.1).

ВТСП оксиды гомологического ряда  $\text{Vi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_y$  ( $y=4+2n$ ) характеризуются наличием несоразмерных модулированных структур. Уточнение модулированной структуры фаз  $\text{Vi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$  ( $2201\text{Cu}$ ) и

$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$  (2212Cu) на основе монокристаллических рентгенодифракционных данных, проведенное в работах [24,25], показало, что основные особенности дифракционных картин могут быть объяснены модуляцией атомного смещения.



**Рисунок 1.1.** Элементарные ячейки в структурах соединений 2212Cu и 2212Fe.

Хорошо известно, что катионные замещения приводят к изменениям сверхпроводящих свойств. Замещение меди металлами переходных элементов с низкой концентрацией приводит к уменьшению  $T_c$ . Полное замещение меди переходными металлами приводит к образованию несверхпроводящих соединений с модулированной структурой:  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CoO}_x$ ,  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{FeO}_x$  (2201Fe) [29],  $\text{Bi}_2\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_x$  (232Fe) [25],  $\text{Bi}_2\text{Sr}_4\text{Fe}_3\text{O}_x$  (2223Fe) [30],  $\text{Bi}_2(\text{Sr},\text{Ca})\text{Fe}_2\text{O}_x$  [31]. Структура всех этих соединений изоморфна соответствующим фазам гомологического ряда  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_x$

Замещения отдельных атомов в  $V_i$  соединениях с модулированной структурой, введение или удаление целых катионных слоев существенно меняют длину волны модуляции в рамках структуры, изменяют характер смещений атомов [28,32,5]. Однако в литературе существуют некоторые разногласия в данных. Например, в висмутовом феррате  $232Fe$ , который получается из  $2212Fe$  при полном замещении катионов одинаковой валентности ( $Ca^{2+}$  на  $Sr^{2+}$ ), согласно данным работы [25] существует соразмерная модуляция с  $q=0.2$ , согласно работам [33,34] эта модуляция несоразмерная и имеет длину волны  $q=0.212$ .

Катионное замещение  $Cu^{2+}$  на  $Fe^{3+}$  при переходе от  $V_i$  купрата ( $2212Cu$ ) к  $V_i$  феррату ( $2212Fe$ ) приводит также к изменению содержания кислорода:  $Ca$  слой заполняется кислородом, и пирамидальное кислородное окружение для меди переходит к октаэдрическому окружению для железа (рисунок 1). При таких катионных замещениях соединения остаются изоструктурными.

Анализ структур  $2212$ ,  $2201$  как  $V_i$ -содержащих ВТСП, так и несверхпроводящих соединений  $V_i$ -ферратов с изоморфными структурами показывает, что смещения атомов висмута вдоль кристаллографического направления  $[010]$  достигает  $0.4\text{\AA}$  [24,25]. Такие заметные смещения могут оказывать сильное влияние на электронную структуру вблизи энергии Ферми (например, в  $2201$   $V_i$ -содержащих ВТСП [35]).

Исследования  $V_i$  оксидов с замещением  $Cu$  на  $3d$ -переходные металлы  $Fe$ ,  $Co$  и  $Mn$  в  $2201$  (Tarascon et al. [25,36]) показали, что размерное отличие между перовскитным блоком и блоком типа  $NaCl$  приводит к необходимости появления дополнительного кислорода.

Модулированные структуры характеризуются наличием базисной структуры и периодического поля смещений атомов. В случае гармонического характера функции смещений атомов ее можно описать в первом приближении простой синусоидой. Для ВТСП соединений на основе  $V_i$  и изоморфных им фазах поля смещений атомов имеют более сложный

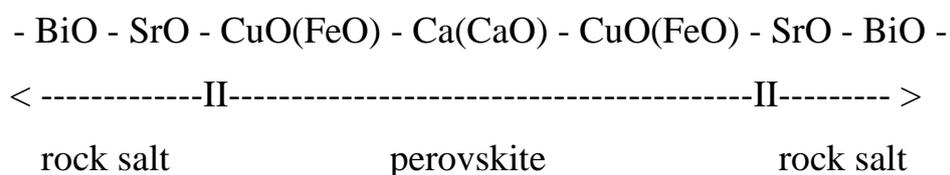
характер, для описания которых недостаточен выбор функции модуляции в виде простой синусоиды. Об этом свидетельствуют рентген- и электрон-дифракционные картины [24,37-40], на которых всегда наблюдаются достаточно сильные сателлитные рефлексы второго порядка, а на некоторых электрон-дифракционных картинах сателлитные рефлексы вплоть до четвертого порядка [40]. Следовательно, описание полей смещений атомов в этих соединениях в традиционном виде дает скорее первичную картину структуры, а при структурном анализе, оказывается, необходимо учитывать влияние волн смещений более высоких гармоник. Например, в работе [41] при уточнении структуры соединения  $2212\text{Cu}$  введение второй гармоники позволило существенно улучшить значения R-факторов.

Электрон-микроскопические исследования  $\text{Bi-VTSP}$  кристаллов показывают, что частичное замещение трехвалентного катиона  $\text{Bi}$  на двухвалентный  $\text{Pb}$  увеличивает длину волны модуляции и при определенной концентрации  $\text{Pb}$  модуляция вообще исчезает [26,28,42-44]. Известно также, что легирование  $\text{Bi}$ -содержащих  $\text{VTSP}$  соединений свинцом с малой концентрацией может приводить к повышению  $T_c$  [27,45-48]. В работе [47] утверждается, что максимальная  $T_c$  (98.5 К для  $\text{Bi-2212}$ ) наблюдается в образце, где пропадают сателлитные рефлексы, ответственные за модуляцию, но при этом структура становится моноклинной.

При катионных замещениях элементами с разной формальной валентностью (например,  $\text{Cu}^{2+}$  на  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$  на  $\text{Pb}^{2+}$  и т.д.) происходит изменение в анионной подрешетке, возможно образование либо кислородных вакансий, либо кислородного избытка.

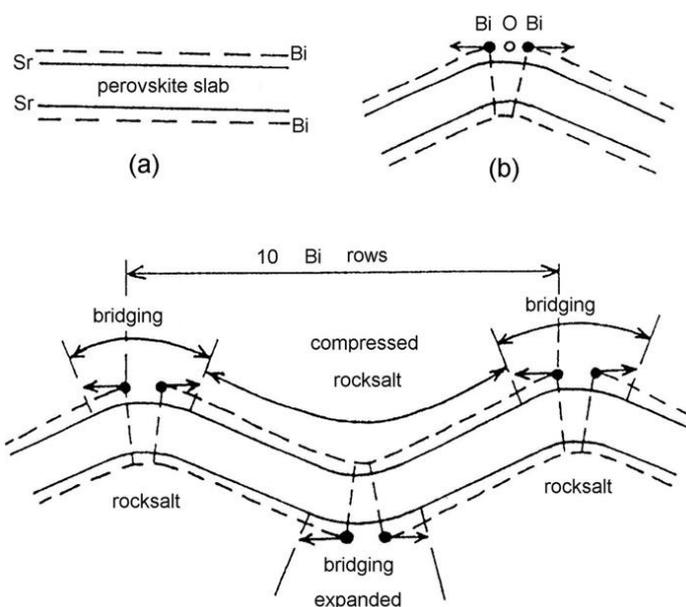
Для объяснения причин модуляции в  $\text{Bi}$ -соединениях было предложено несколько моделей [49-51,25]. Подробное изложение существующих моделей и их сравнение приведено в работе Зандбергена [5]. Наиболее известной и широко применяемой является модель избыточного кислорода [25]. Наличие избыточного кислорода основывается на том факте, что в висмутовых

купратах атомы меди присутствуют не только в двухвалентном, но и (частично) в трехвалентном состоянии. Этот катионный дисбаланс компенсируется избытком кислорода, который экспериментально зафиксирован при TGA измерениях (термо-гравиметрический анализ). При описании усредненных структур Bi соединений (как купратных, так и ферратных) их элементарную ячейку можно представить, как отмечалось выше, в виде двух составляющих: внутренние блоки с перовскитной структурой, разделенные внешними (BiO)<sub>2</sub> слоями. Двойные (BiO)<sub>2</sub> слои вместе со слоями SrO из соседнего перовскитного блока образуют структуру типа каменной соли NaCl (рисунок 1.1).



Длины осей  $a$  и  $b$  в сильной степени определяются перовскитным блоком. Внутрислоевые расстояния для двух блоков отличаются друг от друга.

Несоответствие между перовскитным блоком и висмутовыми слоями приводит к искажению структуры и атомным смещениям металлических компонент. Такое несоответствие может быть понижено модуляцией структуры. Условием появления модуляции является, согласно вышеуказанной модели, избыточный кислород, приводящий к зарядовой компенсации. Этот кислород, как полагают авторы, садится в висмутовые плоскости, изгибая их (рисунок 1.2 из работы [25]), в Bi слое появляются сжатые и растянутые области. Кислород при этом распределен периодически в висмутовых слоях, что и приводит к модуляции структуры. Модуляция представляется, как синусоидальное искажение плоскостей Sr-Cu-Ca-Cu-Sr и висмутовых слоев [25].



**Рисунок 1.2** из работы [25]. Схематическое изображение модели избыточного кислорода.

Одним из способов удаления избыточного кислорода может быть частичное замещение трехвалентного Вi двухвалентным Рb в Вi соединениях. При определенной концентрации Рb избыточный кислород должен исчезать и модуляция атомов висмутовой плоскости пропадает, что и наблюдается в купратных соединениях [44]. На первый взгляд эти данные вполне можно объяснить в рамках вышеупомянутой модели.

Однако рассматриваемое катионное замещение может не только убирать избыточный кислород, но за счет хаотичного распределения Рb приводить к искажению сверхрешетки в Вi-О плоскостях и, в конечном итоге, к нарушению дальнего порядка модуляционной волны. Это было показано в работе [5] по исследованию Вi-ВТСП соединения 2212 в сканирующем туннельном микроскопе.

Избыточный кислород можно также удалить вакуумным отжигом, что должно привести к заметному изменению длины волны модуляции вплоть до ее исчезновения. Однако из электрон-дифракционных данных по Вi купратам [26,52] следует, что при высокотемпературном вакуумном отжиге модуляция в этих соединениях не меняется и не исчезает вплоть до момента разрушения структуры.

Есть еще один серьезный фактор, ставящий под сомнение основополагающую роль избыточного кислорода в формировании структурной модуляции. В висмутовых ферратах, в которых также существует структурная модуляция, железо, как показывают наши исследования, имеет одну валентность,  $\text{Fe}^{3+}$ ; это означает, что в висмутовых ферратах нет избыточного кислорода, наличие которого предполагалось в работе Le Page [25].

Возникает также вопрос, почему в висмутовых купратах кислород, приходящий с  $\text{Cu}^{3+}$ , должен садиться во внешнюю заполненную висмутовую плоскость, тогда как соседняя кальциевая плоскость является незанятой кислородом.

Здесь уместно отметить, что применимость модели избыточного кислорода ограничивается соединениями стехиометрического состава. В то же время из литературы следует [5-34,52], что при синтезе практически невозможно получить монокристаллы стехиометрического состава как висмутовых ВТСП купратов, так и ферратов, всегда присутствует избыток  $\text{Vi}$  и недостаток  $\text{Sr}$ . Как показано в работе [52] на примере соединения  $2212\text{Cu}$  (реальный состав  $\text{Vi}_{2.1}\text{Sr}_{1.9}\text{CaCu}_2\text{O}_{8+y}$ ), вектор  $\mathbf{q}$  меняется как с изменением содержания кислорода, так и с изменением катионной композиции. Кроме того, в работе [53] по исследованию ВТСП соединения  $\text{Vi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$  с нестехиометрией по кислороду из термодинамической функции отклика следует, что в  $\text{Vi-O}$  слоях нет кислородного порядка. Все вышесказанное ставит под сомнение модель избыточного кислорода, как единственного фактора, ответственного за формирование структурной модуляции, поскольку значительная часть экспериментальных данных как для  $\text{Vi}$  купратов, так и их изоструктурных аналогов - висмутовых ферратов - не укладывается в рамки этой модели.

Из анализа литературы следует, что вплоть до настоящего времени нет однозначного объяснения причин и механизмов формирования модуляции в

Bi соединениях для всего существующего спектра экспериментальных данных.

В этой связи представляет интерес исследовать эффекты изоморфных замещений в Bi соединениях с модулированной структурой и произвести сравнительное рассмотрение экспериментальных характеристик указанных соединений для оценки роли двух основных факторов – избыточное содержание кислорода и катионное замещение.

В отличие от интенсивно исследуемых сверхпроводящих соединений Bi-2223Cu, Bi-2212Cu и Bi-2201Cu структура соединения Bi-2222Cu (242) наименее изучена. Частично это может быть связано с проблемой выращивания монокристаллов необходимого качества. В литературе существуют только порошковые дифракционные данные по усредненной структуре Bi-2222 купрата (242Cu) [54] и Bi-242 феррата (242Fe) [55,56]. Данные по исследованию монокристаллов 242Fe в литературе отсутствуют.

До настоящего времени основной объем структурных исследований выполнен на Bi купратах, в которых кристаллографические характеристики волн модуляции определялись с использованием дифракционных и микроскопических методик. Анализ литературных данных показывает, что для получения объективной информации о функции поля смещения атомов в модулированной структуре необходимо привлекать методы, выявляющие более тонкие особенности модуляции. Привлечение нового класса объектов Bi-ферратов, изоморфных Bi купратам и являющихся слабыми парамагнетиками (300-4.2K), позволяет применить метод ЯГР спектроскопии (мессбауэровская спектроскопия). Этот метод дает возможность получать информацию о локальной конфигурации атомов Fe.

ЯГР спектроскопия позволяет также получить важную дополнительную информацию о степени искажения локального окружения мессбауэровских атомов и электронной плотности на ядре в исследуемых висмутовых ферратах. Совместно с дифракционными данными этот метод

дает возможность понять характер структурной модуляции, найти взаимосвязь между локальным окружением атомов железа и структурной модуляцией.

Кроме того, и это крайне важно, необходимо проведение комплексных исследований на монокристаллических образцах, поскольку, во-первых, исследование на поликристаллах не позволяет достаточно полно увидеть такие детали строения  $\text{Vi}$  соединений, как модуляционные смещения атомов, во-вторых, как правило, поликристаллические образцы не однофазны и имеют свои специфические особенности.

Следует подчеркнуть, что согласование рентгеновских и мессбауэровских результатов позволяет наиболее однозначно расшифровать особенности модулированных структур, поскольку именно мессбауэровские данные выявляют наличие областей с разным локальным искаженным окружением. Это позволяет при уточнении структуры модулированных кристаллов корректно учитывать в дифракционной картине вторые гармоники волн модуляции. Последующее Фурье-преобразование полученной дифракционной картины дает возможность однозначно определять характеристики базисной структуры и амплитуды волн модуляции заданных гармоник.

Изучение тонких особенностей модуляции на примере широкого гомологического ряда  $\text{Vi}$ -содержащих сложных оксидов, как нам кажется, позволит продвинуться в понимании природы и механизмов формирования модулированных структур.

## Выводы из литературного обзора и постановка задачи

Таким образом, из анализа литературных данных следует, что основной до конца не выясненной проблемой для  $\text{Bi}$ -купратов является вопрос, в чем причина формирования структурной модуляции в  $\text{Bi}$  соединениях. Решение этой проблемы позволит понять природу и механизмы структурной модуляции в  $\text{Bi}$  оксидах.

В связи с этим целью первой части работы являлось комплексное исследование формирования структурной модуляции в висмутовых ферратах изоструктурных аналогам ВТСП висмутовым купратам при полном и частичном замещении катионов одинаковой и разной валентности, введении дополнительного слоя методами мессбауэровской спектроскопии, рентгеноструктурного анализа, и электронной микроскопии; а также определение роли кислорода в формировании структурной модуляции. На основании полученных экспериментальных результатов и анализа литературных данных предложен новый подход для объяснения природы и механизма формирования структурной модуляции.

## **ГЛАВА 2. Исследование структурной модуляции в монокристаллах висмутовых ферратов изоморфных Vi-ВТСП купратам [16,57,60,67,68,72,84,87,89,92,99]**

### **2.1. Экспериментальная часть**

Исследования структурной модуляции проводились на монокристаллах висмутовых ферратов. С этой целью был синтезирован ряд монокристаллов: 2212Fe, 232Fe, 242Fe и 2212Cu, легированный небольшим количеством мессбауэровского изотопа  $^{57}\text{Fe}$ .

#### **2.1.1. Синтез и анализ монокристаллических образцов**

Для синтеза монокристаллов висмутовых ферратов использовались высокочистые реактивы  $\text{Vi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{CaO}$  и порошкообразное карбонильное железо. Эти реагенты, взятые в стехиометрическом составе, измельчались в шаровой планетарной микромельнице, кальцинировались при температуре  $900^\circ\text{C}$  и выдерживались при этой температуре 5 часов. Затем смесь вновь перетиралась, прессовались таблетки и отжигались при  $900^\circ\text{C}$  20 часов. Приготовленная керамика нагревалась до  $1200^\circ\text{C}$ , выдерживалась при этой температуре 3 часа и затем охлаждалась до  $800^\circ\text{C}$  со скоростями в пределах  $5\text{-}20^\circ\text{C}/\text{час}$ . Далее проводилось естественное охлаждение печи с образцом до комнатной температуры. Получаемые при этом монокристаллы формировались в основном в порах на дне расплава и имели вид мелких пластинчатых чешуек.

Микроанализ образцов проводился на микроанализаторе JXA-5 (JEOL) с использованием энергодисперсионного анализатора Link AN 10000 фирмы LINK. Ошибка по составу не превышала  $\pm 0.03$ .

### 2.1.2. Методы исследования

Мессбауэровская спектроскопия. Мессбауэровские измерения проводились как на керамических, так и на монокристаллических образцах при комнатной температуре на мессбауэровском спектрометре СМ-1101 (Экспериментальный завод научного приборостроения РАН в Черноголовке), работающем в режиме постоянного ускорения, используя радиоактивный источник  $^{57}\text{Co}$  в матрице Rh. Мессбауэровские поглотители из монокристаллов приготовлены путем наклеивания на скотч-пленку диаметром 5мм монокристаллических пластинок таким образом, чтобы ось  $c$  была параллельна нормали к поверхности образца, а относительно осей  $a$  и  $b$  пластинки зафиксированы произвольно. Поглотители из керамики такого же диаметра приготовлены из порошка, зажатою между двумя алюминиевыми фольгами.

Для анализа мессбауэровских спектров поглощения использовалось приближение тонкого поглотителя и применен метод наименьших квадратов с использованием для формы линий лоренцовского распределения.

Рентгеновские методы. Предварительную аттестацию монокристаллов проводили рентгенографическими методами Лауэ и качания. Для дифрактометрических измерений отбирали малоблочные образцы, которые характеризовались острыми рефlekсами и меньшим диффузным фоном на рентгенограммах. Рентгендифрактометрические исследования проводились на рентгеновском дифрактометре SIEMENS D-500 с гониометром, приспособленном для работы с монокристаллами; монохроматизация излучения  $\text{CuK}_{\alpha 1}$  осуществлялась на изогнутом монохроматоре. Изучалось распределение интенсивностей рассеянного излучения в широкой области обратного пространства; съемки двумерных спектров в окрестностях заданных узлов обратной решетки (mapping of reciprocal lattice point) осуществлялись с помощью компьютерной программы, управляющей

раздельным движением детектора и образца. Параметры решетки определялись по отражениям (400), (040), (0,0,34).

Измерение порошковых дифракционных картин выполнено на дифрактометре SIEMENS D500 на излучении  $\text{CuK}_{\alpha 1}$  с использованием изогнутого монохроматора и позиционно-чувствительного детектора. Для уменьшения фона использована монокристаллическая кювета.

Сингония и пространственная группа монокристаллов определены путем анализа рентгенограммам качания и кфорограммам. Для исследований были отобраны тонкие пластинчатые образцы (размер образцов составлял  $0.2 \times 1 \times 0.1 \text{ mm}^3$ ). Отбор образцов с наименьшими размерами блоков и предварительная аттестация монокристаллов проведены рентгенографическими методами Лауэ и качания.

Качество кристаллов изучалось при помощи анализа рентгенограмм вращения. Кристаллы хорошего качества и размерами  $0.3 \times 0.4 \times 0.01 \text{ mm}^3$  были исследованы в прецессионных камерах Вайсенберга (precession Weissenberg). Вайсенбергограммы  $\text{Vi-242(Fe)}$  были получены с использованием излучения  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ), что позволило определить систематические погасания и наблюдать пятна слабых сателлитов с хорошим разрешением. Параметры решетки определялись на дифрактометре Enraf-Nonius CAD4 (излучение  $\text{MoK}\alpha$ ,  $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ) используя данные 25 наиболее ярких отражений в интервале  $14^\circ < \theta < 30^\circ$ .

Электронная микроскопия. Электронно-микроскопические (TEM) исследования были проведены на электронном микроскопе JEM100-CX (фирма JEOL) с высокотемпературной приставкой GATAN-628TA. Исследуемые монокристаллы выглядели как небольшие плоские чешуйки, как правило, состоящие из нескольких тонких пластин. Для измерений были отобраны наиболее тонкие чешуйки, содержащие не более одной пластины

размером  $\approx 0.3\text{mm}^2 \times 0.05\text{mm}$ . Пластинки располагались в держателе между двумя медными сетками. Следует отметить, что образцы, приготовленные этим методом, имеют минимальное искажение структуры монокристаллов в отличие от образцов, приготовленных широко используемым методом размельчения до размера частиц, прозрачных для электронного пучка с дальнейшим осаждением этого порошка на слой углерода.

Измерение электросопротивления. Электросопротивление образцов измерялось стандартным четырехточечным методом на постоянном токе. Сопротивление монокристалла при комнатной температуре составляло около 30 Ohm cm. Температурная зависимость сопротивления для керамики такого же состава выявила полупроводниковый характер.

Измерения магнитной восприимчивости выполнялись в переменном магнитном поле. Частота модулирующего поля 111Hz, амплитуда 0.5Oe. В качестве репера использовался образец сверхпроводящей керамики 2212Cu. Все используемые образцы сравнимы по массе и форме, что позволяет графически отобразить их магнитные и сверхпроводящие свойства относительно репера.

## 2.2. Формирование двух групп атомов железа в модулированных структурах монокристаллов 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) [57,60,68]

Из анализа литературных данных по исследованию структурной модуляции в висмутовых купратах остался ряд важных невыясненных вопросов, основными из которых являются причины и механизмы формирования структурной модуляции. Привлечение еще одного мощного метода, мессбауэровской спектроскопии, для исследования структурной модуляции позволяет выяснить, что происходит внутри решетки в ближайшем окружении атомов, как влияет изменение модуляции на локальное окружение и получить дополнительные адекватные данные о причинах формирования структурной модуляции. Для этого необходимо перейти от  $\text{Bi}$  купратов к  $\text{Bi}$  ферратам, которые изоморфны аналогам  $\text{Bi}$  купратов и имеют в образцах собственный мессбауэровский изотоп  $^{57}\text{Fe}$ . С этой целью был синтезирован ряд монокристаллических образцов висмутовых ферратов, что позволило однозначно и корректно исследовать данную проблему.

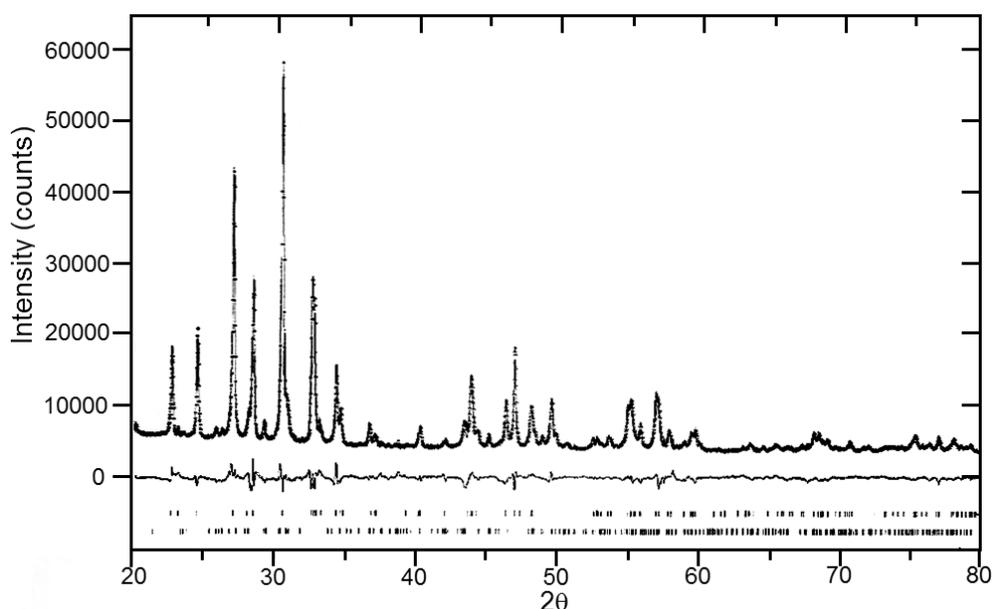
В данном разделе представлены результаты исследования структурной модуляции в синтезированных монокристаллах  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaFe}_2\text{O}_x$  (2212Fe) и  $\text{Bi}_2\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_x$  (232Fe) изоструктурных с ВТСП соединениями висмутовых купратов, а именно влияния полного катионного замещения  $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$  (2212Fe), а также второго полного катионного замещения  $\text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{Sr}^{2+}$  (232Fe) на параметры структурной модуляции и на локальные окружения атомов Fe. Исследования структурной модуляции проведены методами рентгеновской дифракции, мессбауэровской спектроскопии и электронной микроскопии.

При замещении  $\text{Cu}^{2+}$  на  $\text{Fe}^{3+}$  в соединении появляется дополнительный атом кислорода. Возникает важный вопрос, где этот экстраскислород локализован. Согласно гипотезе Le Page et al. [25] в соединении  $\text{Bi}_2\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_x$

этот экстремальный кислород локализуется в положительном катионном слое Sr. Кроме того в работе предполагается, что аналогично Вi купратам, в которых медь имеет смешанную валентность ( $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Cu}^{3+}$ ), железо также имеет смешанную валентность:  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{4+}$ .

Рентгеновские исследования. Сингония и пространственная группа усредненной структуры состава  $2212\text{Fe}$  были определены традиционными рентгеновскими методами для монокристаллов по схеме качания и фотографирования обратной решетки.

Полученные рентгенограммы для  $2212\text{Fe}$  (рисунок 2.1) показывают комбинацию основных рефлексов и сателлитов, указывающих на присутствие структурной модуляции [72].



**Рисунок 2.1.** Экспериментальные (точки), расчетные (сплошная кривая) и разностные дифрактограммы для соединения  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaFe}_2\text{O}_y$  [72].

Первичная диагностика кристаллов  $2212\text{Fe}$  с использованием рентгеновских данных показывает орторомбическую сингонию. Параметры решетки равны  $a=5.464\text{Å}$ ,  $b=5.453\text{Å}$ ,  $c=31.313\text{Å}$  [57]. При анализе кфорограмм наблюдалось систематическое отсутствие основных рефлексов  $(hkl)$  с  $k+l=2n+1$  и  $(0kl)$  с  $k=2n+1$ . Это указывает на наличие решеточного

центрирования усредненной структуры в плоскости (100) и в скользящей плоскости отражения  $b$ , перпендикулярной направлению [100]. Кроме того, на рентгенограммах качания на Fe излучении наблюдались слабые диффузные рефлексы нечетного порядка вдоль ряда точек [[001]]. В частности, наблюдались отражения (0013) и (0017), что исключает центрирование решетки в плоскости (100). На этом основании сделан вывод, что кристаллическая структура описывается примитивной решеткой Бравэ с возможными пространственными группами  $Pbmm$ ,  $Pbm2$  и  $Pb2_1m$ .

Образцы  $232\text{Fe}$  являются диэлектриками. Рентгендифракционные измерения образцов  $232\text{Fe}$  показывают, что полученные результаты хорошо согласуются с данными работы [25], в которой орторомбический кристалл описывается пространственной группой  $B222$ . Соединение имеет соразмерную структурную модуляцию с пятикратным периодом решетки. Результаты по уточнению структуры подтвердили схожесть соединения  $232\text{Fe}$  с соединением  $2212\text{Cu}$ .

Фазы  $2212\text{Fe}$  и  $232\text{Fe}$  изоморфны, согласно химическому составу, сверхпроводящей фазе  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$  ( $2212\text{Cu}$ ), только в  $2212\text{Fe}$  все атомы меди замещены на атомы железа, а в  $232\text{Fe}$  дополнительно кальций замещен на стронций, т.е. между двумя слоями Fe-O находится атом Sr. Кроме того в медном соединении центральная плоскость перовскитного блока содержит кальций без кислорода, тогда как в соединениях  $232\text{Fe}$  и  $2212\text{Fe}$  эта плоскость заполнена кислородом, так что подрешетка в висмутовых ферратах содержит 9 атомов кислорода, а не 8 как в висмутовых купратах. Все атомы железа имеют искаженное октаэдрическое окружение [25], тогда как в  $2212\text{Cu}$  атомы Cu имеют пирамидальное окружение с пятью кислородами.

В таблице 2.1 представлены кристаллографические характеристики фаз  $2212\text{Fe}$ ,  $232\text{Fe}$  и для сравнения приведены данные  $2212\text{Cu}$  [57]. Все фазы принадлежат орторомбической сингонии. Кристаллы  $2212\text{Cu}$  имеют В-

центрированную решетку [37,57,58]. Фаза 232Fe имеет А-центрированную ячейку согласно данным [25] (ячейка растет в 5 раз вдоль **b** вектора).

Согласно таблице 2.1 параметр *c* в 2212Fe находится между *c* (2212Cu) и *c* (232Fe), тогда как параметры *a* и *b* больше, чем для 2212Cu и почти совпадают с параметрами для 232Fe.

Данные анализа модуляции показывают, что структура 2212Fe близка к 232Fe. Расположения основных и сателлитных отражений для этих структур очень похожи, однако, модуляция в 2212Fe несоразмерная, тогда как в 232Fe – соразмерная. Из рентгеновской картины для монокристалла 2212Fe следует, что вектор модуляции лежит в плоскости (100).

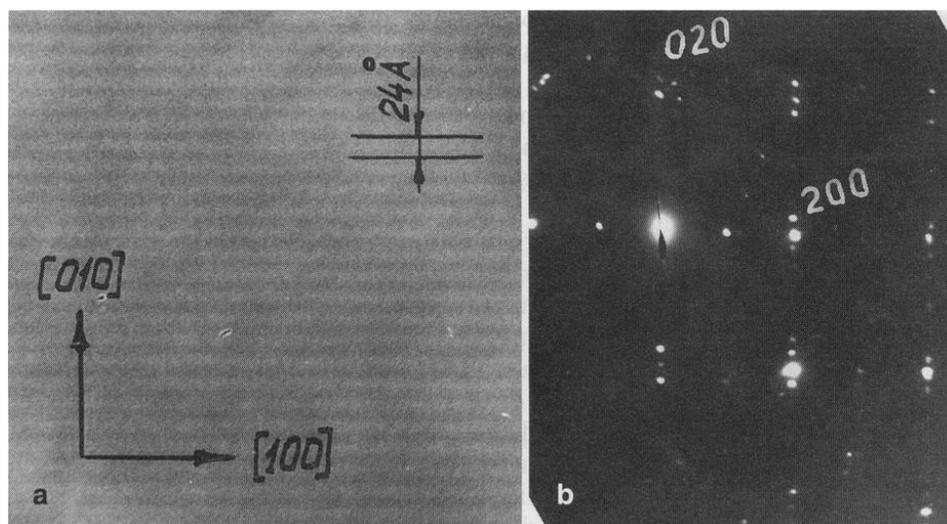
**Таблица 2.1.** Кристаллографические характеристики (в Å) и значения волнового вектора модуляции для монокристаллов 2212Fe, 232Fe и 2212Cu [57].

Фаза	2212Cu	2212Fe	232Fe [25]	
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

Электрон-дифракционные исследования (ТЕМ). Для определения качества полученных монокристаллов висмутовых ферратов были проведены исследования дефектной структуры монокристаллов 2212Fe с помощью просвечивающего электронного микроскопа (ТЕМ), которые показали, что основные дефекты, возникающие в процессе роста, - это дислокационные сетки, лежащие в базовой плоскости, как и в монокристаллах 2212Cu. Ширина полос дислокационных дефектов упаковки, образующих сетчатую ячейку приблизительно такая же, как в 2212Cu [58,59]. ТЕМ изображение модулированной структуры и соответствующая электрон-дифракционная картина показаны на рисунке 2.2 [57]. Из рисунка видно, что плоскость модуляции перпендикулярна направлению **b**, а период модуляции,

определяемый из измерений средних расстояний между дополнительными отражениями на электрон-дифракционной картине, обусловленными модулированными плоскостями, составляет  $24 \pm 1 \text{ \AA}$ .

Электрон-дифракционные картины показывают достаточно хорошее совершенство исследуемых монокристаллов. Из электрон-микроскопического анализа следует, что величина вектора модуляции для монокристаллов  $2212\text{Fe}$  слегка больше ( $q=0.22a^*+c^*$ ), чем для монокристаллов  $2212\text{Cu}$  [59] ( $q=0.21a^*+c^*$ ). Остальные характеристики структурного совершенства  $2212\text{Fe}$  практически не отличаются от  $2212\text{Cu}$ .



**Рисунок 2.2.** ТЕМ изображение модулированной структуры (а) и электрон-дифракционная картина (б) монокристаллов  $2212\text{Fe}$  [57].

Мессбауэровские исследования. Чтобы выяснить, как влияет модуляция на ближайшее окружение атомов железа и какие изменения происходят в пределах решетки при переходе от одной структуры к другой, проведены мессбауэровские исследования монокристаллических образцов висмутовых ферратов [60]. К настоящему времени имеется ряд работ [52,61-66] по изучению локальных свойств  $\text{Vi}$ -сверхпроводников фазы  $2212\text{Cu}$  ( $T_c=80\text{K}$ ), допированной  $^{57}\text{Fe}$ , методом мессбауэровской спектроскопии. Частичное замещение меди атомами железа не разрушает сверхпроводимости,

сохраняется также структурная модуляция, несоразмерная, как и в соединении, свободном от железа. Кроме того, если структуру  $2212\text{Cu}$  рассматривать в приближении  $I4/mmm$ , т.е. считая модуляцию малым возмущением, то элементарная ячейка этой структуры содержит одно неэквивалентное положение атома Cu и можно было бы ожидать простой  $^{57}\text{Fe}$  мессбауэровский спектр, по сравнению со сложным спектром соединения  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  [67]. Мессбауэровские исследования соединения  $2212\text{Cu}$ , допированного железом, выполненные как на керамике [61-66], так и на монокристаллах [52,66], показали, что вместо ожидаемого одного дублета типичным для этого соединения является наличие двух дублетов, значения изомерных сдвигов которых ( $0.25\text{mm/s}$  и  $0.22\text{mm/s}$  соответственно) отвечают трехвалентному железу, квадрупольные расщепления составляют  $1.8\text{mm/s}$  и  $0.6\text{mm/s}$  соответственно. Объяснить существование двух дублетов со значительной разницей в значениях квадрупольных дублетов довольно трудно. В литературе можно встретить самые разные предположения: некоторые авторы полагают, что второй дублет может быть обусловлен сегрегациями железа на границах зерен или на поверхности [66], другие считают, что он может быть связан с наличием структурной модуляции [65].

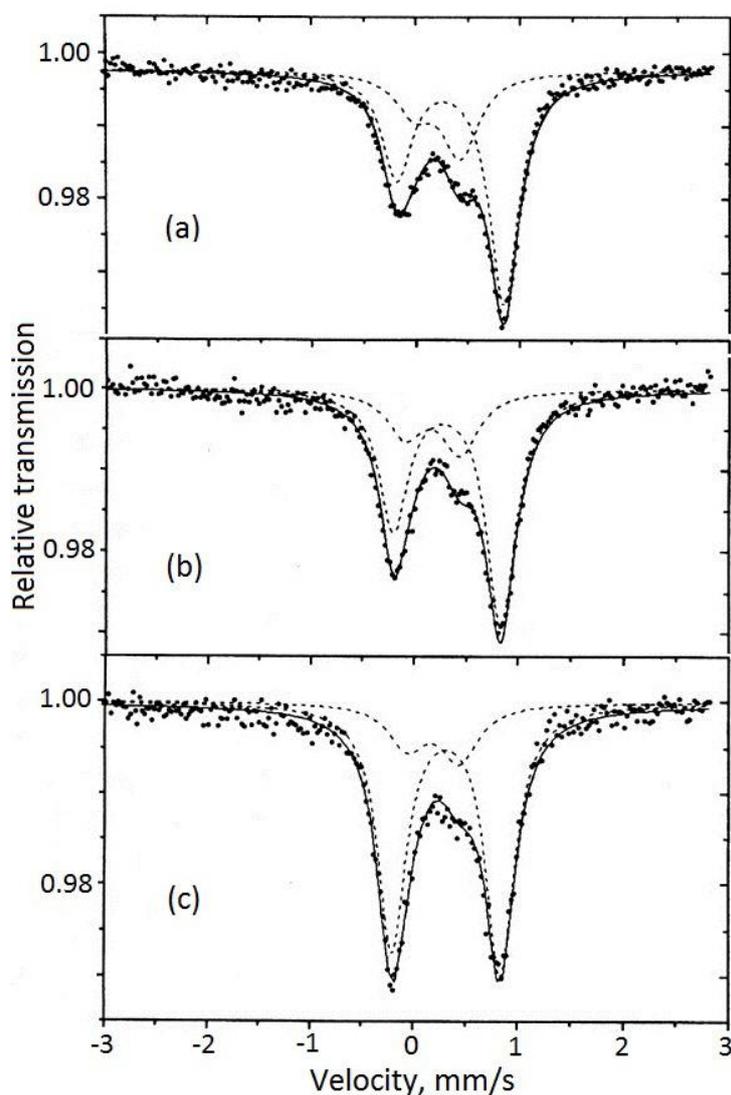
Полученные в данной работе мессбауэровские спектры монокристалла  $2212\text{Fe}$  для различных ориентаций образца относительно направления гамма-излучения, снятые при комнатной температуре, приведены на рисунке 2.3 [60].

Прежде всего, следует отметить, что, как следует из спектров, исследуемое соединение немагнитно при комнатной температуре. Измерения магнитной восприимчивости, рисунок 2.4 [60], показывают, что в интервале температур 4-300К соединение остается слабым парамагнетиком, не проявляя каких-либо заметных магнитных переходов.

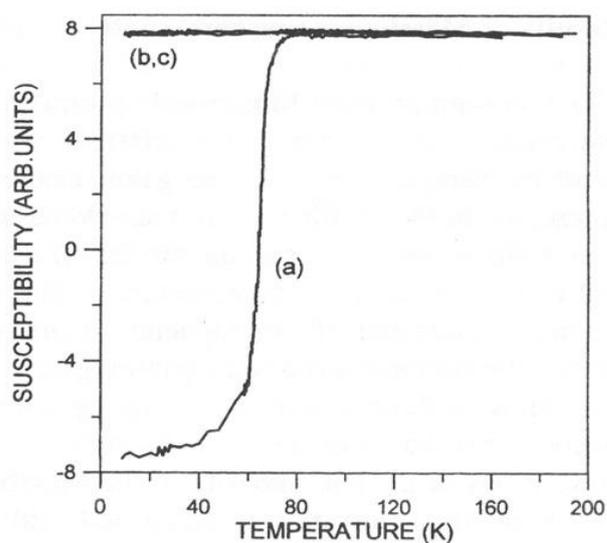
Полученные мессбауэровские спектры монокристаллического образца  $232\text{Fe}$ , снятые при комнатной температуре, очень похожи на спектры для

$^{2212}\text{Fe}$  [68]. Мессбауэровский спектр керамического образца  $^{232}\text{Fe}$  приведен на рисунке 2.5 [68]. Для керамического образца спектры разлагались по стандартной программе на симметричные квадрупольно расщепленные дублеты [68].

Для монокристаллов  $^{232}\text{Fe}$  и  $^{2212}\text{Fe}$  асимметричные дублеты описывались простыми лоренцовскими линиями.

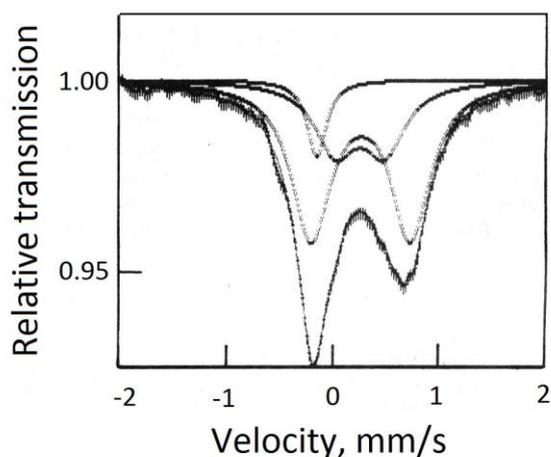


**Рисунок 2.3.**  $^{57}\text{Fe}$  мессбауэровские спектры монокристаллических образцов  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaFe}_2\text{O}_y$ , снятые при комнатной температуре [60]. Монокристаллы измерены при разной ориентировке кристалла., т.е. при разных углах между осью  $c$  и направлением  $\gamma$ -излучения: (a)  $\theta=0^\circ$ , (b)  $\theta=30^\circ$ , (c)  $\theta=45^\circ$ . Сплошные линии получены подгонкой методом наименьших квадратов.



**Рисунок 2.4.** Температурная зависимость магнитной восприимчивости для монокристаллических образцов  $^{221}\text{Fe}$  и  $^{232}\text{Fe}$  (b,c). ВТСП образец  $^{221}\text{Cu}$  показан в качестве реперной точки (a) [60].

Как видно из рисунка 2.5, для керамического образца  $^{232}\text{Fe}$  спектр состоял из двух симметричных дублетов с квадрупольными расщеплениями  $0.98\text{mm/s}$  и  $0.51\text{mm/s}$  и монолинии.



**Рисунок 2.5.** Мессбауэровский спектр керамического образца  $^{232}\text{Fe}$  [68].

Для монокристаллических образцов асимметрия интенсивностей линий мессбауэровского спектра связана с различием углового распределения излучения для разных ядерных переходов  $\pi(\pm 3/2 \rightarrow \pm 1/2)$  и  $\sigma(\pm 1/2 \rightarrow \pm 1/2)$ . Спектр состоял из двух несимметричных дублетов: основного с большим квадрупольным расщеплением (D-1) и дополнительного с меньшим квадрупольным расщеплением (D-2). Параметры мессбауэровских спектров (квадрупольные расщепления, изомерные сдвиги, ширины линий на

половине высоты, относительные интенсивности) для монокристаллов  $^{2212}\text{Fe}$ ,  $^{232}\text{Fe}$ ,  $^{2212}\text{Cu}$  ( $+3.5\%^{57}\text{Fe}$ ) и для керамического образца  $^{232}\text{Fe}$  приведены в таблице 2.2.

Интенсивность дублета D-2 для  $^{232}\text{Fe}$  составляет  $\sim 19\%$  от полной интенсивности спектра в отличие от  $30\%$  для  $^{2212}\text{Fe}$ , это слишком большая величина, чтобы приписывать дублет D-2 сегрегациям железа на границах зерен или на поверхности.

Величина квадрупольного расщепления дублета D-2 достаточно мала, что означает менее искаженное локальное окружение атомов железа, чем для случая D-1. Ширина линий для D-1 слегка больше, чем для D-2.

Дополнительная монолиния ( $\sim 6\%$  от полной интенсивности) в спектре керамического образца с изомерным сдвигом  $-0.17\text{mm/s}$  соответствует типичному четырехвалентному железу,  $\text{Fe}^{4+}$ . Так как в спектре монокристалла эта монолиния не наблюдается, можно предположить, что она связана с небольшим количеством в структуре керамики дополнительной фазы, о чем свидетельствует рентгеновский анализ.

Спектры монокристалла  $^{232}\text{Fe}$ , измеренные для различных ориентаций образца относительно направления гамма-излучения, очень похожи на аналогичные спектры для монокристалла  $^{2212}\text{Fe}$ . Параметры мессбауэровских спектров для различных ориентаций монокристаллов  $^{232}\text{Fe}$  и  $^{2212}\text{Fe}$  приведены в таблице 2.2 [60].

Из величин изомерного сдвига относительно  $\alpha\text{-Fe}$  при  $300\text{K}$  для обоих дублетов D-1 и D-2 следует, что железо находится в трехвалентном состоянии  $\text{Fe}^{3+}$  для двух окружений.

Значения квадрупольного расщепления, изомерного сдвига и ширины линии дублета D-1 соединения  $^{2212}\text{Fe}$  совпадают со значениями аналогичного дублета соединения  $^{232}\text{Fe}$  и существенно отличаются от соответствующих значений для соединения Fe-doped  $^{2212}\text{Cu}$ .

**Таблица 2.2.**  $^{57}\text{Fe}$  мессбауэровские параметры для монокристаллов  $^{2212}\text{Fe}$ ,  $^{232}\text{Fe}$ ,  $^{2212}\text{Cu}$  (+3.5%  $^{57}\text{Fe}$ ) и поликристаллического  $^{232}\text{Fe}$ , измеренных при комнатной температуре [60]. D-1 и D-2 – два дублета.  $\Delta$  – квадрупольное расщепление (mm/s). IS – изомерный сдвиг относительно ОЦК Fe при комнатной температуре (mm/s).  $\Gamma$ -полуширина (FWHM) (mm/s). A – относительная интенсивность (%).  $a=I_+/I_-$  - отношение интенсивности линий, где "+" – для правой линии и "-" – для левой линии.  $\theta$  - угол между осью с и направлением  $\gamma$ -излучения. \* $^{2212}\text{Cu}+^{57}\text{Fe}(3.5\%)$  – [66].

Sample	Doublet D-1						Doublet D-2					Single line		
	$\theta^0$	$\Delta$	IS	$\Gamma$	A	a	$\Delta$	IS	$\Gamma$	A	a	IS	$\Gamma$	A
$^{2212}\text{Fe}$	0	1.03	0.31	0.34	69	2.2	0.45	0.20	0.42	31	2.2			
	30	1.04	0.30	0.34	71	1.7	0.49	0.18	0.42	29	1.4			
	45	1.02	0.30	0.33	73	1.1	0.47	0.18	0.43	27	1.3			
$^{232}\text{Fe}$	0	1.02	0.31	0.36	81	2.4	0.47	0.18	0.32	19	2.7			
	30	1.02	0.31	0.36	81	1.7	0.47	0.20	0.32	19	1.8			
	45	1.02	0.31	0.36	81	1.2	0.47	0.18	0.32	19	1.3			
$^{232}\text{Fe}$ , polycr.	0	0.98	0.30	0.46	60	1.0	0.51	0.24	0.48	34	1.0	-0.17	0.2	6
* $^{2212}\text{Cu}+\text{Fe}$	0	1.79	0.25	0.46	93	2.0	0.68	0.22	0.43	7	1.0			

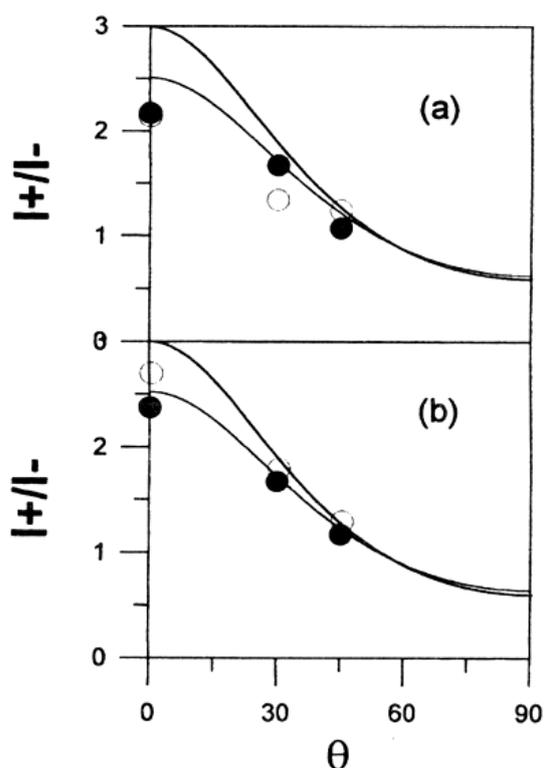
Сравнение параметров дублета D-2 для соединений  $^{2212}\text{Fe}$ ,  $^{232}\text{Fe}$  и Fe-doped  $^{2212}\text{Cu}$  показывает, что (1) все три соединения имеют приблизительно одинаковый изомерный сдвиг, (2) для  $^{2212}\text{Fe}$  и  $^{232}\text{Fe}$  величина квадрупольного расщепления одинаковая, тогда как для Fe-doped  $^{2212}\text{Cu}$  она увеличивается, (3) ширина линии приблизительно одинаковая для  $^{2212}\text{Fe}$  и Fe-doped  $^{2212}\text{Cu}$ , тогда как для  $^{232}\text{Fe}$  она уменьшается.

Угловая зависимость отношения интенсивностей  $I_+/I_-$  двух компонент дублетов D-1 и D-2 для соединений  $^{2212}\text{Fe}$  и  $^{232}\text{Fe}$  приведена на рисунке 2.6 [60], где показаны также теоретические кривые для случая, когда основная компонента  $V_{zz}$  тензора градиента электрического поля (ГЭП) параллельна оси с и для случая  $\eta=1$  [60,69].

Угловое распределение интенсивности компонент дублета рассчитывалось по формуле [69]:

$$I_{\pi\sigma}(\theta) = \frac{1}{2} \pm \frac{3 \cdot \cos^2 \theta - 1}{8(1 + \eta^2/3)^{1/2}}, \quad (1)$$

где  $\eta=(V_{zz}-V_{yy})/V_{zz}$  - параметр асимметрии,  $\theta$  определяет направление гамма-излучения относительно главной оси тензора ГЭП. Выбор осей хуз производится так, чтобы выполнялось условие  $|V_{xx}|<|V_{yy}|<|V_{zz}|$ , при котором значения  $\eta$  лежат в интервале  $0<\eta<1$ . Положение  $\pi$  и  $\sigma$  компонент на шкале скоростей зависит от знака  $V_{zz}$ : для  $V_{zz}>0$ .  $\pi$ -компонента имеет большую энергию ( $I_{\pi}=I_{+}$ ), а  $\sigma$  - меньшую ( $I_{\sigma}=I_{-}$ ), при  $V_{zz}<0$  наоборот.



**Рисунок 2.6.** Отношение интенсивности линий ( $I_{+}/I_{-}$ ) дублетов D-1 (черные кружки) and D-2 (открытые кружки) для  $^{2212}\text{Fe}$  (a) и  $^{232}\text{Fe}$  (b) как функции угла между осью с и направлением  $\gamma$ -излучения. Верхняя и нижняя кривые – расчетные кривые для  $\eta=0$  и 1, соответственно, предполагая, что  $V_{zz}$  параллельно оси с [60].

Из полученных данных (рисунок 2.6, таблица 2.2) можно сделать вывод, что знак  $V_{zz}$  для D-1 и D-2 положителен. На основе представлений о пространственной группе  $I4/mmm$  для структуры  $^{2212}$  атомы Cu или Fe занимают позицию с локальной симметрией  $C_{4v}$  ( $4mm$ ). Для этой точечной группы тензор ГЭП в кристаллических координатах имеет диагональный вид:

$$\begin{vmatrix} V_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & V_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & V_{zz} \end{vmatrix}$$

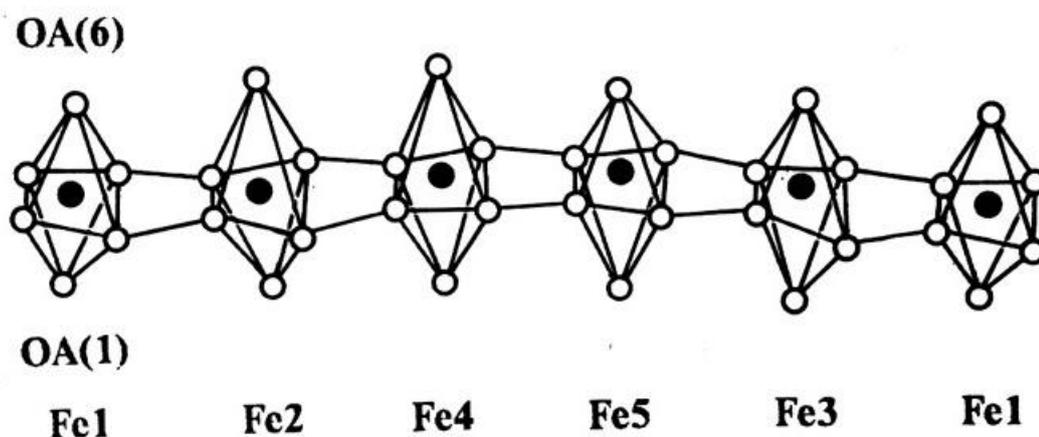
где  $V_{xx}=V_{yy}$  и, следовательно,  $\eta=0$  и  $V_{zz}$  направлен по оси  $c$ . При этом по формуле (1) при  $\eta=0$  и  $\theta=0$  отношение интенсивностей компонент дублета должно быть  $I_+/I_-=3$ . В кристаллах  $^{232}\text{Fe}$ ,  $^{2212}\text{Fe}$  и в допированном железом  $^{2212}\text{Cu}$  [52,66] это соотношение составляет 2.0-2.4 соответственно для дублета D-1 (рисунок 2.6), что означает понижение локальной симметрии атома Cu или Fe, т.е. главная ось  $z$  ГЭП отклонена от оси  $c$ . Значения отношения интенсивности компонент D-2 для  $^{232}$  лежат между теоретическими кривыми, это означает, что атом железа имеет окружение, близкое к симметричному.

Таким образом, даже если не учитывать дублет D-2, то интерпретация дублета D-1 требует рассмотрения особенностей реальной структуры.

Кристалл  $^{232}\text{Fe}$  с соразмерной структурной модуляцией имеет, как показано в эксперименте, пространственную группу B222  $D_2^6$  (21) с 162 атомами в элементарной ячейке[25]. В этой пространственной группе у атомов железа довольно низкая локальная симметрия  $C_1$  (1) и тензор ГЭП для данной точечной группы в координатах кристалла имеет вид:

$$\begin{vmatrix} V_{xx} & V_{xy} & V_{xz} \\ V_{xy} & V_{yy} & V_{yz} \\ V_{xz} & V_{yz} & V_{zz} \end{vmatrix} \quad (2)$$

Отметим, что в данной структуре кислородные октаэдры атома железа не поворачиваются как целое (без изменения расстояний и углов), как это имеет место в  $\text{La}_2\text{Cu}_3\text{O}_4$  [70]. Волны модуляции приводят к значительным изменениям длин связей и углов. В структуре существует 5 неэквивалентных позиций атомов железа, Fe1--Fe5 (рисунок 2.7) [68].



**Рисунок 2.7.** Пять неэквивалентных октаэдров атомов Fe1-Fe5 и дополнительный трансляционно эквивалентный октаэдр для Fe1. OA(6) – верхний апикальный кислород в слое SrO между слоями BiO и FeO; OA(1) – нижний апикальный кислород в слое SrO между слоями FeO. Открытые кружочки – атомы кислорода; черные кружочки – атомы Fe [68].

Расчет расстояний Fe-O для всех 5 кислородных октаэдров железа (таблица 2.3) показывает, что все октаэдры искажены, но искажения октаэдра железа Fe1 значительно меньше, чем искажения других октаэдров, и можно предположить, что квадрупольное расщепление, соответствующее этому атому, должно иметь небольшую величину, а соответствующая компонента мессбауэровского спектра должна иметь небольшую интенсивность. Поскольку для атома Fe1 длины связей имеют небольшой разброс, то ширина линий соответствующего дублета должна иметь небольшую величину [68].

Априори трудно сказать, для какого атома железа (Fe1-Fe5) и как будет направлена ось  $z$  ГЭП при приведении тензоров (2) к диагональному виду. Поскольку ион  $Fe^{3+}$  обладает сферической симметрией, то для оценки ГЭП разных атомов железа достаточно рассчитать вклад в ГЭП от внешних ионов, т.е. от кристаллической решетки. Трудность заключается в том, что данный кристалл, так же как и все сверхпроводники, не является чисто ионным соединением. Поэтому расчет в модели точечных зарядов, с валентными величинами зарядов  $O^{2-}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Bi^{3+}$  и  $Sr^{2+}$ , не может дать правильных величин. Но поскольку нас интересует соотношение величин  $V_{zz}$  и  $\eta$  для разных

атомов Fe1 и Fe2-Fe5, то попытаться определить, исходя из известных структурных данных, возможно ли существенное отличие в величине ГЭП одного атома Fe1 от всех остальных - задача вполне корректная.

**Таблица 2.3.** Расстояния Fe-O в пяти разных подъячейках октаэдров [68].

FeA; атомы Fe в A подъячейке (A - от 1 до 5).

OA(B); кислород B типа в A подъячейке (B - от 1 до 6).

OA(1); апикальный кислород в SrO слое, расположенном между слоями BiO и FeO.

OA(6); апикальный кислород в SrO слое, расположенном между FeO слоями.

OA(2) до OA(5); кислород в Fe слое.

OA(B)	Fe1	Fe2	Fe3	Fe4	Fe5
OA(1)	2.01	2.34	2.46	2.43	2.67
OA(2)	1.99	1.78	2.07	1.96	1.95
OA(3)	2.07	1.90	1.87	1.89	1.91
OA(4)	1.96	2.01	1.85	2.01	1.95
OA(5)	1.96	2.08	1.94	1.90	1.97
OA(6)	2.04	1.71	1.92	2.10	1.82

ГЭП в месте расположения атома (kl) рассчитывался в рамках динамики решетки, основанной на кулоновском взаимодействии

$$V_{\alpha\beta} = -\frac{1}{z_k} \cdot \sum_{k'} \sum_{l'} \frac{\partial^2 U_{kk'}(r)}{\partial r_\alpha \cdot \partial r_\beta} \Big|_{r=r_{kl}^0 - r_{k'l'}^0},$$

где  $U_{kk'} = z_k z_{k'} / 4\pi\epsilon_0 r$  - кулоновский потенциал,  $V_{\alpha\beta}$  компоненты ГЭП,  $r_{kl}^0$  и  $r_{k'l'}^0$  - радиусы равновесного положения рассматриваемых атомов,  $z_k$  и  $z_{k'}$  - заряды атомов.  $V_{\alpha\beta}(kl)$  можно выразить через матрицу кулоновских коэффициентов при  $q \rightarrow 0$  ( $q$  - волновой вектор)

$$V_{\alpha\beta}(kl) = \sum_{k'} z_{k'} \cdot c(kk') - \frac{z_k}{3\epsilon_0} \cdot \left( \sqrt{\frac{p}{\pi}} \right)^3 \cdot E,$$

где  $c(kk')$  - матрица кулоновских коэффициентов,  $E$  - единичная матрица,  $p$  - параметр Эвальда. Матрица кулоновских коэффициентов рассчитывалась с помощью программы, которая является существенно модернизированной версией программы UNISOFT [71]. В таблице 2.4 даны значения параметров

ГЭП, рассчитанные в модели точечных ионов [68]. Если сделать грубую оценку квадрупольного расщепления при параметрах  $Q=0.20b$  и  $\gamma_{\infty}=-9.1$  и используя формулу

$$\Delta E_Q = \frac{1}{2} \cdot eQ(1 - \gamma_{\infty}) \cdot V_{zz} \cdot \left(1 + \frac{\eta^2}{3}\right)^{0.5},$$

то получим следующие значения  $\Delta E_Q(\text{Fe1}) \sim 0.44 \text{ mm/s}$ ,  $\Delta E_Q(\text{Fe2}) \sim 0.92 \text{ mm/s}$ ,  $\Delta E_Q(\text{Fe3}) \sim 1.12 \text{ mm/s}$ ,  $\Delta E_Q(\text{Fe4}) \sim 1.03 \text{ mm/s}$ ,  $\Delta E_Q(\text{Fe5}) \sim 0.71 \text{ mm/s}$ . Из этих приближенных оценок видно, что квадрупольное расщепление для атома Fe1, который имеет локальное окружение, близкое к "идеальному", приблизительно в два раза меньше, чем для всех остальных Fe2-Fe5. Расчет также показывает, что квадрупольные расщепления для атомов Fe2-Fe5 дают близкие друг другу значения.

Отклонение оси z ГЭП (но не октаэдра!) от оси c кристалла колеблется в пределах 8-18 градусов для Fe2-Fe5, а ось z отклоняется в разные квадранты осей кристалла.

**Таблица 2.4.** Рассчитанный решеточный вклад в параметр  $V_{zz}$  в ГЭП для разных атомов Fe в кристалле  $^{232}\text{Fe}$ .  $V_{zz}$  – в единицах  $10^{21} \text{ v/m}^2$  [68].

Атомы	Fe1	Fe2	Fe3	Fe4	Fe5
$V_{zz}$	0.26	0.66	0.55	0.74	0.41
$\eta$	0.55	0.3	0.8	0.14	0.65

На основании вышеприведенного расчета и экспериментальных данных мы заключаем, что оба дублета D-1 и D-2 можно отнести к структурным дублетам. Дублет D-1 с большим квадрупольным расщеплением и слегка уширенными линиями можно приписать возмущениям, вызванным волной модуляции и его можно представить в виде суперпозиции четырех дублетов, отвечающих атомам Fe2-Fe5, с близкими квадрупольными расщеплениями, т.е. существует распределение слегка отличных окружений вокруг мессбауэровских атомов. Дублет D-2 с меньшим

квадрупольным расщеплением можно приписать атомам Fe1, находящимся в узлах и имеющим окружение с наименьшим октаэдрическим искажением.

Полученные данные подтверждают наше предположение, что волна создает свой "порядок": оставляя один атом железа в почти идеальном положении, остальные - волна искажает, что приводит к появлению уширенного дублета D-2 со средним квадрупольным расщеплением в два раза большим, чем для D-1. Результаты дают также основание утверждать, что волна модуляции не является малым возмущением.

Как указывалось выше, в  $^{2212}\text{Cu}$ , допированном Fe, основной дублет D-1 имеет квадрупольное расщепление  $1.8\text{mm/s}$ . Могут быть две причины увеличения квадрупольного расщепления для  $^{2212}\text{Cu}$  по сравнению с  $^{232}\text{Fe}$ : (1) в  $^{2212}\text{Cu}$  железо может иметь пирамидальное, а не октаэдрическое окружение, но тогда изомерный сдвиг у них должен отличаться; (2) в  $^{2212}\text{Cu}$  имеется положительный катионный слой кальция между плоскостями  $\text{CuO}_2$ , в тоже время в  $^{232}\text{Fe}$  слой между  $\text{FeO}_2$  плоскостями близок к нейтральному, Sr-O, т.к. замена  $\text{Cu}^{2+}$  на  $\text{Fe}^{3+}$  вносит неизбежно дополнительный кислород в структуру, который располагается в плоскости между  $\text{FeO}_2$  плоскостями [25]. Поэтому, если допустить, что железо в  $^{2212}\text{Cu}$  имеет октаэдрическое окружение, так же как и в  $^{232}\text{Fe}$ , то в  $^{2212}\text{Cu}$  имеется дополнительный вклад в ГЭП, создаваемый слоем кальция (изомерные сдвиги приблизительно должны быть равны).

### 2.3. Доменоподобный характер смещения атомов в модулированных структурах висмутовых ферратов [72]

Метод полнопрофильного анализа. Совокупность мессбауэровских данных, представленных выше, позволяет утверждать, что при образовании модулированной структуры атомы Fe(Cu) и их окружения можно объединить в две группы. При этом окружение атомов железа первой группы характеризуется сильно искаженным кислородным октаэдром, а вторая группа - более симметричным окружением атомов железа. Этот вывод было интересно сопоставить с результатами более тонкого структурного анализа (уточнения структуры), так как мессбауэровские данные не совпадают с моделью синусоидального характера смещений атомов.

Для уточнения параметров решетки выполнено измерение порошковых дифрактограмм (измельчение монокристаллов) в  $^{2212}\text{Fe}$  на дифрактометре SIEMENS D500 с  $\text{CuK}_\alpha$  излучением с использованием изогнутого монохроматора и позиционно-чувствительного детектора [72]. Для уменьшения фона использована монокристаллическая кювета.

Схожесть взаимного расположения основного мотива рефлексов на дифрактограмме на исследуемой структуре и ВТСП аналога позволяют использовать решетку N типа для суперпространственной группы [73]. Структурное уточнение выполнено в суперпространственной группе  $N:\text{Abmm}:1-11$ . Основные данные условий рентгеновских измерений и кристаллографические параметры приведены в таблице 2.5 [72].

Структурное уточнение выполнено с использованием программы NGJANA94 для монокристаллов, модернизированной и адаптированной для работы на персональном компьютере (PC). Для анализа профилей линий выбрана Фойт функция.

**Таблица 2.5.** Кристаллографические данные и условия измерения [72]

Формула	$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaFe}_2\text{O}_{9+x}$ , $z=4$
Пространственная группа	$N:Abmm:1-11$
Параметры ячейки	$a=5.466(3)\text{\AA}$ , $b=5.446(5)\text{\AA}$ , $c=31.259(7)\text{\AA}$
Волновой вектор модуляции	$\mathbf{q}=0.220(5)\mathbf{b}^*+\mathbf{c}^*$
Излучение	$\text{CuK}_{\alpha 1}$ ( $\lambda=1.540598\text{\AA}$ )
Дифрактометр	SIEMENS D500, PSD
Температура	Комнатная
Область измерения, $2\Theta$	$20-100^\circ$
Шаг, $2\Theta$	$0.02^\circ$
R- факторы:	
$R_{wp}$	4.91 %
$R_{ov}$	6.4 %
$R_{main}$	4.31 %
$R_{sat1}$	14.8 %
$R_{sat2}$	16.3 %

Наличие текстуры в образце учитывалось при помощи функции предпочтительной ориентации в форме [74]

$$P = p_1 + (1 - p_1) \times \exp(-p_2 \times \alpha^2),$$

где  $\alpha$  – острый угол между обратным вектором для отражения и вектором предпочтительной ориентации,  $p_1$  и  $p_2$  - уточняемые параметры.

Анализ модулированной структуры выполнен в рамках модели избыточного кислорода, введенного в  $\text{BiO}$  слои с приписыванием периодической функции пилообразного типа, предложенной Petricek et al. [75], в форме

$$u = 2u_0 \times \left[ \frac{(x_4 - x_4^0)}{\Delta} \right],$$

с учетом как смещения атомов кислорода из их идеальных позиций, так и дополнительного межузельного кислорода в позициях, уточненных из соотношения параметров вышеприведенной функции.

Катионные смещения были взяты в форме гармонических функций, учитывающих ограничения, наложенные на них выбранной суперпространственной группой [76]. Наличие сильных сателлитных отражений первого и второго порядков на дифракционных картинах для

монокристаллов и спутников 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. Также учитывалась волновая амплитуда модуляции смещений второй гармоники.

Начальное структурное уточнение выполнено с учетом основных рефлексов и спутниковых рефлексов первого порядка. Полученные значения R фактора были:  $R_{wp}=6.1\%$ ,  $R_{ov}=8.2\%$ ,  $R_m=5.9\%$ ,  $R_{s1}=18.5\%$  (где  $R_{ov}$ ,  $R_m$ ,  $R_{s1}$  - R-факторы для общего, основного и спутникового рефлекса первого порядка соответственно). При учете спутников второго порядка мы получили следующие значения R факторов  $R=(4.91; 6.4; 4.31; 14.8; 16.3)$  (R фактор для спутниковых рефлексов второго порядка).

Окончательные значения параметров усредненной структуры амплитуды модуляционной волны приведены в таблицах 2.6 и 2.7 [72]. Вычисленные и экспериментальные дифракционные картины и соответствующая кривая разности для случая уточнения, учитывающая спутники второго порядка приведены на рисунке 2.1 [72].

**Таблица 2.6.** Позиционные и изотропные тепловые параметры базисной структуры [72]

Атом	Заполнение	x	y	z	Uiso
Bi	1.0	0.752(3)	0.0	0.494(4)	0.023(4)
Sr/Bi/Ca	0.7/0.1/0.2	0.751(3)	0.5	0.131(2)	0.015(3)
Fe	1.0	0.763(1)	0.0	0.185(4)	0.005(4)
Ca/Sr	0.6/0.4	0.749(2)	0.5	0.25	0.011(1)
O(1)	1.0	0.895(4)	0.5	0.055(3)	0.04
O(2)	1.0	0.673(2)	0.0	0.119(1)	0.012
O(3)	1.0	0.5	0.25	0.185(3)	0.012
O(4)	1.0	0.0	0.25	0.185(1)	0.012
O(5)	1.0	0.710(1)	0.0	0.25	0.012

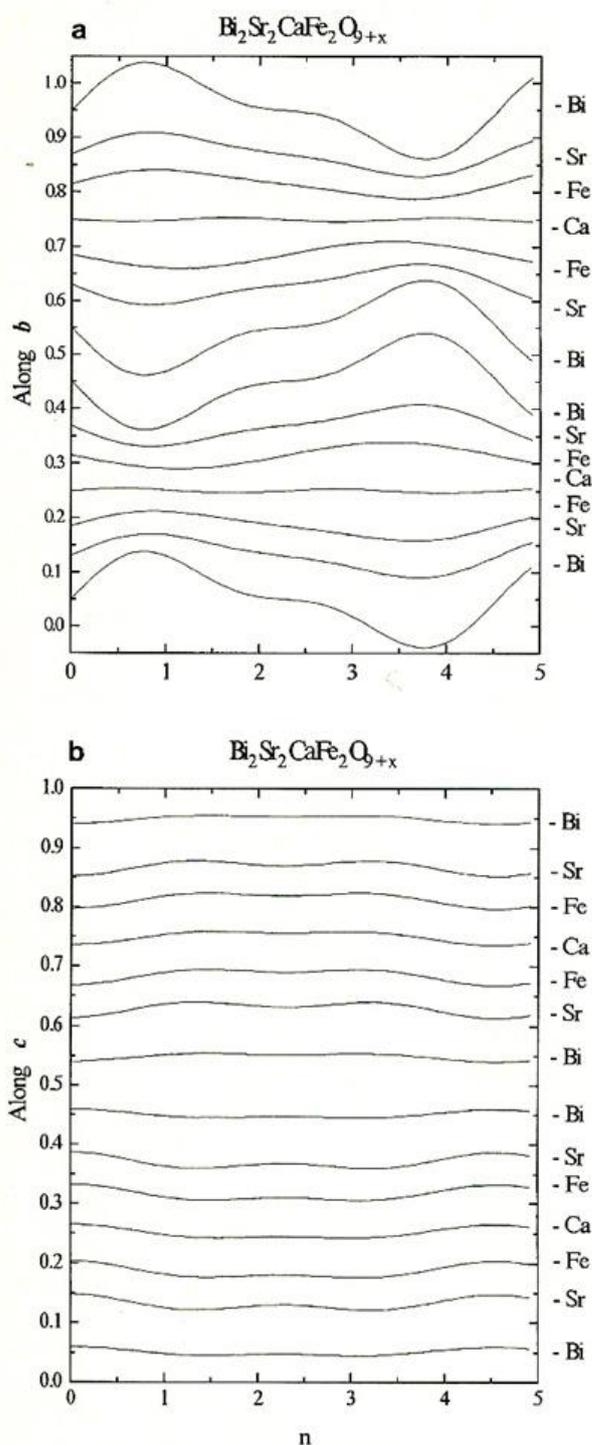
**Таблица 2.7.** Фурье амплитуды функций модуляции (в Å) [72]

Атом	Волна	$U_x$	$U_y$	$U_z$
Bi	$\sin(2\pi t)$	-	0.388(3)	-
	$\cos(2\pi t)$	-0.088(5)	-	-0.181(3)
	$\sin(4\pi t)$	-	0.170(4)	-
	$\cos(4\pi t)$	-0.001(6)	-	-0.103(1)
Sr	$\sin(2\pi t)$	-	0.182(4)	-
	$\cos(2\pi t)$	-0.009(3)	-	-0.281(3)
	$\sin(4\pi t)$	-	0.055(5)	-
	$\cos(4\pi t)$	0.005(1)	-	-0.253(3)
Fe	$\sin(2\pi t)$	-	0.134(1)	-
	$\cos(2\pi t)$	0.032(8)	-	-0.350(1)
	$\sin(4\pi t)$	-	0.028(9)	-
	$\cos(4\pi t)$	-0.001(6)	-	-0.203(2)
Ca	$\sin(2\pi t)$	0.020(8)	-	-
	$\cos(2\pi t)$	-	-	-0.322(1)
	$\sin(4\pi t)$	-	0.019(1)	-0.147(1)
	$\cos(4\pi t)$	0.005(1)	-	-
O(1)	$U_O$	0.289(1)	-1.197(5)	-0.303(2)
	$x_4, \Delta$	0.407(4)	1.11	

Характерной особенностью данной структуры, а также сложных оксидов, содержащих Bi, является сильная модуляция смещения для всех атомов. В частности, атомы Bi имеют самое большое значение амплитуды смещения вдоль y-направления,  $U=0.42\text{Å}$ , тогда как атомы Ca – наименьшее значение,  $0.11\text{Å}$ . В то же время в z-направлении атомы Fe подвергнуты наибольшему смещению,  $0.38\text{Å}$ , тогда как атомы Bi – наименьшему смещению,  $0.19\text{Å}$ .

Зависимости катионных смещений от их средних позиций вдоль осей y и z и номера ячейки показаны на рисунке 2.8 [72].

Структурный анализ фазы  $2212\text{Fe}$ , учитывая модуляцию позиций атомов, показал, что атомные смещения от их средних позиций достигают значительных значений, вплоть до  $0.36\text{Å}$ . Такое поведение – наиболее важная структурная особенность сложных оксидов на основе Bi, в которой наблюдается сильное смещение атомов от их средних позиций.



**Рисунок 2.8.** Кривые атомных смещений для последовательных слоев в структуре 2212Fe. Значения смещений даны в относительных единицах параметра решетки в направлении (а) оси  $b$ , (б) оси  $c$ . По горизонтальной оси отложен номер ячеек в направлении  $b$  [72].

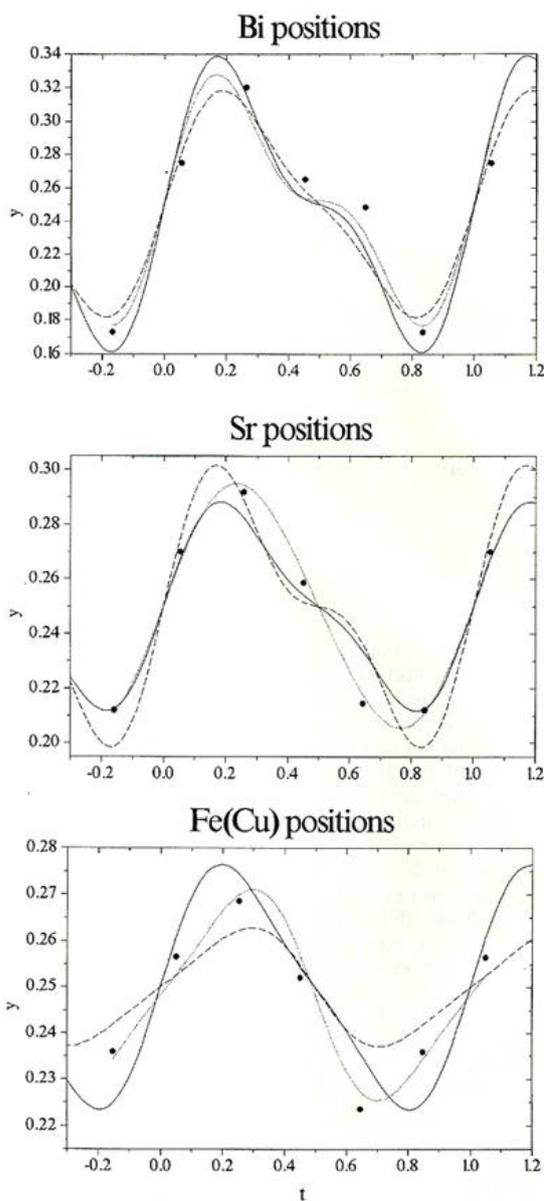
Как показали результаты структурных исследований этих соединений, представление атомного смещения как простая синусоидальная волна не дает удовлетворительного результата описания дифракционных рентгеновских картин. Достаточно хорошая сходимость результатов по уточнению

несоразмерной структуры  $2212\text{Cu}$  получена с учетом вторых волновых гармоник смещений [77].

Анализ результатов по уточнению структуры  $232\text{Fe}$  показывает, что полученные атомные позиции достаточно хорошо описываются с учетом двух волновых гармоник. Хотя невозможно индцировать несколько заметных сателлитов второго порядка на рентгеновских дифракционных картинах, полученные результаты показывают улучшение согласия расчетной и экспериментальной кривой благодаря уточнению параметров вторых гармоник волн модуляции.

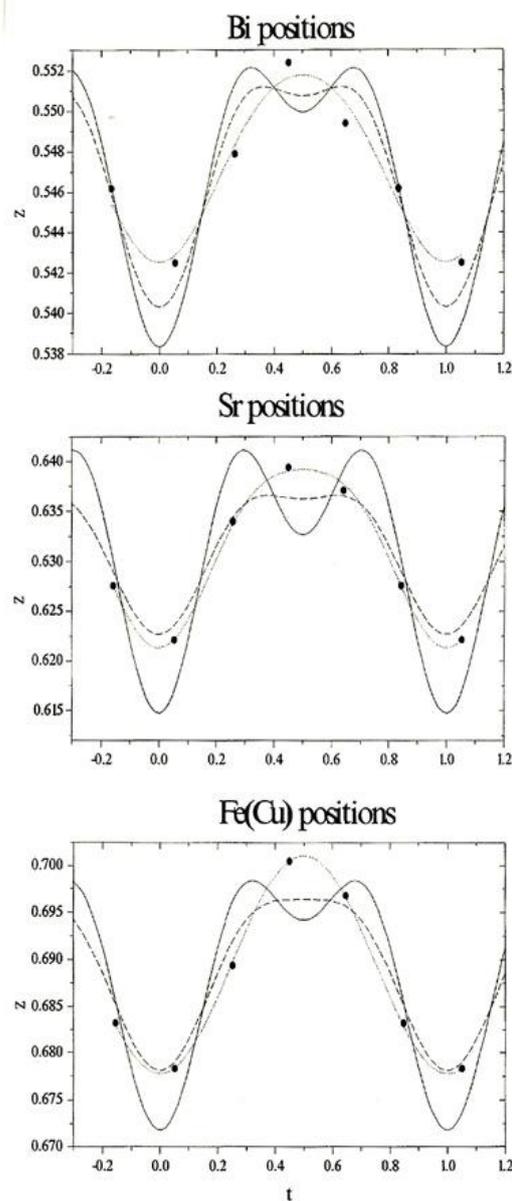
Зависимость атомного смещения из усредненных позиций от параметра  $t$  для  $2212\text{Cu}$ ,  $232\text{Fe}$  и  $2212\text{Fe}$  вдоль кристаллографических направлений  $b$  и  $c$  показана на рисунках 2.9 и 2.10 соответственно [72].

Параметр  $t$  определяется как  $t=\mathbf{q}(\mathbf{R}+\mathbf{r})$ , где  $\mathbf{q}$  – вектор модуляции,  $\mathbf{r}$  – вектор, определяющий позицию атома в ячейке усредненной структуры,  $\mathbf{R}$  – вектор смещения решетки усредненной структуры. Из рисунков следует, что характер смещений атомов  $\text{Bi}$ ,  $\text{Sr}$  и  $\text{Fe}(\text{Cu})$  вдоль оси  $b$  практически одинаковый для всех трех соединений. Зависимости вдоль оси  $c$  слегка отличаются. Характеристики зависимости для  $2212\text{Cu}$  и  $2212\text{Fe}$  похожи, тогда как для  $232\text{Fe}$  влияние вторых гармоник вероятно не очень существенно. Это можно объяснить с помощью метода приближения для решения задачи, когда дополнительные структурные параметры искусственно введены. Однако качественное согласие представленных результатов с данными для монокристалла  $2212\text{Cu}$  позволяет предположить, что полученные результаты достаточно корректны.



**Рисунок 2.9.** Сравнение кривых атомных смещений вдоль направления  $b$  для соединений  $^{232}\text{Fe}$ ,  $^{2212}\text{Cu}$  и  $^{2212}\text{Fe}$ . Ось  $x$  - параметр  $t = \mathbf{q}(\mathbf{R} + \mathbf{r})$ , вертикальная ось - смещение в относительных единицах параметра  $b$  [72].

Для удобства сравнения усредненные значения атомных позиций вдоль оси  $y$  приведены к одинаковым значениям. • - позиции, соответствующие атомам  $^{232}\text{Fe}$ , полученные из независимых уточнений [25]; пунктирная (dotted) линия - кривые, полученные для атомных позиций в  $^{232}\text{Fe}$  из уточнения методом наименьших квадратов; штриховая (dashed) линия - для  $^{2212}\text{Cu}$  [24]; сплошная линия - для  $^{2212}\text{Fe}$ .



**Рисунок 2.10.** То же что и на рисунке 9 только для смещений вдоль оси  $c$ . Вертикальная ось - значение смещения в относительных единицах параметра  $c$  [72].

Из зависимости координаты  $z$  от  $t$  для  $^{2212}\text{Cu}$  и  $^{2212}\text{Fe}$  следует, что существует некоторый интервал значений  $t$ , когда координаты  $z$  атомов имеют близкие значения и формируется что-то наподобие пьедестала. Мы называем это доменоподобным образованием, когда на ограниченной длине периодичности существует несколько областей идеальной или слегка искаженной атомной конфигурации, чередующихся с сильно искаженными областями, которые ответственны за постоянную решетки основной структуры и период модуляции.

Этот результат хорошо согласуется с предположением, что плоскость  $\text{Vi}$  содержит сжатые и растянутые области, которые возникают при введении сверхстехиометрического кислорода в эту плоскости. Эта конфигурация может быть представлена в виде чередующихся сегментов на линейных цепочках в местах вставления избыточного кислорода. В областях структуры типа  $\text{NaCl}$  конфигурация близка к идеальной, тогда как в области цепочки образуются дополнительные  $\text{ViO}$  длинные связи. Вероятно такое же чередование окружений, близких к идеальному и искаженному, характерно и для других слоев.

Катионные замещения в исходной ВТСП фазе приводят к широкой области изменения значения волнового вектора модуляции. Катионные замещения перовскитного блока очень часто приводят к появлению соразмерной модуляции. Например, замещения  $\text{Cu}$  на  $3d$ -переходные металлы  $\text{Fe}$ ,  $\text{Co}$  или  $\text{Mn}$  в  $^{2201}\text{Cu}$  приводят к модуляции с периодом, равным четырем постоянным решетки вдоль направления  $b$  [36], тогда как в  $^{2212}\text{Cu}$  одновременное замещение  $\text{Ca}$  и  $\text{Cu}$  на  $\text{Sr}$  и  $\text{Fe}$  соответственно приводит к росту периода вдоль  $b$  оси в пять раз [25]. В  $^{2212}\text{Cu}$  полное замещение  $\text{Ca}$  на  $\text{Y}$  или  $\text{Gd}$  приводит к периоду модуляции  $4b$  [78]. Авторы всех вышеназванных работ полагают, что введение избыточного кислорода в слои  $\text{Vi-O}$  через определенное количество ячеек есть источник структурной

стабильности и причина структурной модуляции. Однако, вплоть до настоящего времени не ясна причина большого разброса значений волнового вектора и его связи со структурным составом. На основе систематического исследования ВТСП фазы  $2212\text{Cu}$  с различным содержанием авторы работы [79] пришли к заключению, что объем ячейки усредненной структуры уменьшается с ростом содержания  $\text{Ca}$ , тогда как значение волнового вектора растет. Наши результаты подтверждают это предположение. Соединение  $2212\text{Fe}$  есть структурный аналог  $232\text{Fe}$  с полным замещением  $\text{Sr}$  на  $\text{Ca}$ . Результаты сравнения кристаллографических характеристик показывают, что из-за замещения параметр  $c$  уменьшается от  $31.696\text{\AA}$  до  $31.259\text{\AA}$ , тогда как компонента вектора модуляции вдоль  $b$  направления растет от 0.2 для  $232\text{Fe}$  до 0.22 для  $2212\text{Fe}$ .

#### **2.4. Области со слабо и сильно искаженным окружением атомов железа в модулированной структуре монокристаллов $2212\text{Fe}$ , $232\text{Fe}$ и $2212\text{Cu}$ , легированного железом [60]**

Полученные выше экспериментальные результаты позволяют провести их сравнение для разных соединений и выявить некоторые закономерности в структурной модуляции. Рассмотрим изоморфные соединения  $2212\text{Fe}$ ,  $232\text{Fe}$  и Fe-doped  $2212\text{Cu}$ . Все три соединения имеют модулированную структуру с базисной структурой, изоморфной фазе  $2212\text{Cu}$ , но с разной длиной модуляции. В соединении  $232\text{Fe}$  структурная модуляция соразмерная с периодом модуляции  $5a$  [25], т.е. фаза с пятикратным увеличением базисной ячейки и, следовательно, с пятью симметрично неэквивалентными атомами железа. В соединении  $2212\text{Fe}$  период модуляции равен  $4.5a$ , и его структуру можно рассматривать как длиннопериодическую фазу с ячейкой, равной  $9a$ . Рентгеновские и нейтронные дифракционные исследования монокристаллов сверхпроводящего соединения  $2212\text{Cu}$  дают с хорошей точностью период модуляции, равный  $4.75a$ , независимо от природы образца и его реальной композиции [41], т.е. фазу можно рассматривать как соразмерную с 19-кратным увеличением ячейки вдоль направления  $a$  и, следовательно, с 19 симметрично неэквивалентными позициями атомов железа.

В случае трехвалентного железа пять 3d-электронов образуют наполовину заполненную оболочку со сферическим распределением заряда, которая не вносит вклада в градиент поля. Поэтому наблюдаемое квадрупольное расщепление должно создаваться градиентом поля от других ионов кристалла. При этом число дублетов, 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  $^{232}\text{Fe}$ ,  $^{2212}\text{Fe}$  и  $^{2212}\text{Cu}$  соответственно. Однако из мессбауэровских измерений следует, что во всех трех случаях проявляется две группы атомов железа с существенно разными значениями квадрупольного расщепления (см. таблицу 2.2).

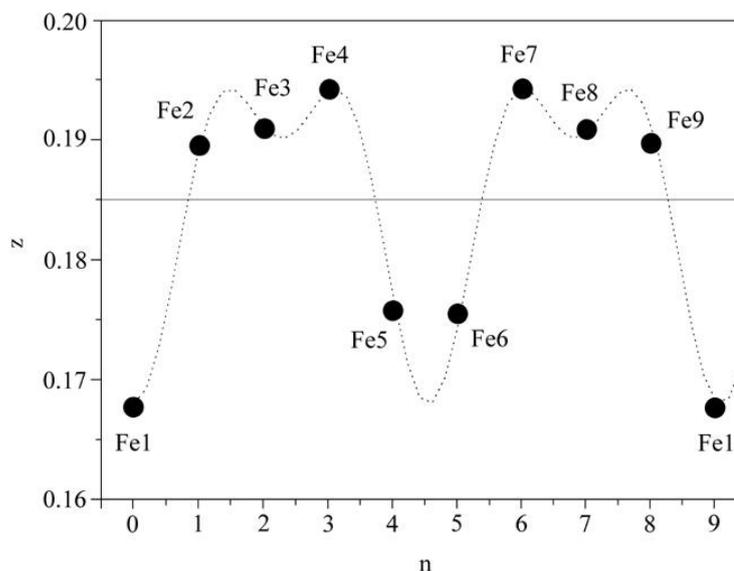
По интенсивности дублетов можно оценить количество железа в каждой группе атомов. В случае  $^{2212}\text{Cu}$ , допированного железом, к сожалению, такую оценку сделать нельзя, так как неизвестна вероятность распределения примеси по всем 19 позициям.

Данные квадрупольного расщепления свидетельствуют о том, что атомы железа имеют более симметричное окружение в одной группе и менее симметричное в другой группе. Необходимо понять, какие структурные предпосылки имеются для возможности существования этих двух окружений атомов железа. Для этой цели нами были проанализированы структурные данные, полученные в работе [25], для монокристаллов фазы  $^{232}\text{Fe}$ . Из этих данных четко прослеживается, что окружение атома  $\text{Fe1}$  отличается от остальных  $\text{Fe2-Fe5}$ , разброс расстояний  $\text{Fe1-O}$  мал по сравнению с расстояниями  $\text{Fe-O}$  остальных атомов. На основе вышеприведенного структурного анализа кристаллов этой фазы нами было показано, что в базисной структуре координационный полиэдр атомов железа имеет вид искаженного октаэдра: расстояния до атомов кислорода, расположенных на разных стронциевых слоях, различаются. Атом железа  $\text{Fe1}$  имеет максимальное смещение по оси  $c$  в сторону укорочения удлиненной связи базисной структуры, что приводит к равенству связей  $\text{Fe-O}$  вдоль оси  $c$  в октаэдре  $\text{Fe1}$  (экспериментальные данные [25]). Если бы поле смещений атомов кислорода имело такой же характер, как и для железа, то кислород полностью отслеживал смещение железа, и искажение октаэдра базисной структуры не изменилось. Однако, поля смещений этих атомов отличаются, атомы кислорода имеют меньшую компоненту вдоль оси  $c$  и большие в плоскости, в то время как для атома железа наоборот: большие смещения

происходят вдоль оси  $c$ . За счет различия функции смещения атомов железа и кислорода происходит изменение форм координационных полиэдров вдоль периода модуляции структуры.

Исходя из величины квадрупольного расщепления для дублета D-2 и его интенсивности (19% от полной интенсивности) в  $^{232}\text{Fe}$  мы приписываем этот дублет атому Fe1. Тогда дублет D-1 можно приписать остальным четырем атомам железа, величины квадрупольных расщеплений которых близки и экспериментально неразличимы, т.е. D-1 нужно рассматривать как суперпозицию из четырех дублетов.

Рассмотрим теперь соединение  $^{2212}\text{Fe}$ . Из таблицы видно, что для  $^{2212}\text{Fe}$  интенсивность D-2 составляет 30%, т.е. три атома железа из 9 скорее всего можно приписать этому дублету. Если для  $^{232}\text{Fe}$  только один атом Fe1 расположен близко к нулю поперечной волны вдоль оси  $b$  и практически не имеет искажений в плоскости, то для  $^{2212}\text{Fe}$  ситуация усложняется. На рисунке 2.11 [60] показаны смещения атомов железа вдоль оси  $c$  относительно базисной структуры фазы  $^{2212}\text{Fe}$  [60].



**Рисунок 2.11.** Смещения атомов Fe вдоль оси  $c$  относительно базисной структуры фазы  $\text{Vi}_2\text{Sr}_2\text{CaFe}_2\text{O}_y$ . Чёрные кружки — позиции атомов внутри 9-кратной сверхячейки, прямая линия — позиция базисной структуры, пунктирная линия — кривая атомных смещений вдоль оси  $b$  [60].

Характеры смещений по оси  $c$  позволяют разделить атомы железа на две группы, отличающиеся направлениями смещения. Однако из анализа следует, что атомы Fe5 и Fe6 с учетом смещений по оси  $b$ , имеют искаженное окружение несколько большее, чем у Fe1, но меньшее, чем у Fe2-Fe4 и Fe7-Fe9, то есть атомы разбиваются на три группы. Тем не менее, учитывая, что величина смещений атомов железа вдоль оси  $b$  в 2 раза меньше, чем вдоль оси  $c$ , можно атомы Fe5 и Fe6 по степени искажения окружения считать близкими к атому Fe1.

Таким образом, можно предположить, что три атома железа, Fe1, Fe5, Fe6 дают вклад в дублет D-2. Дублет D-1 с большим квадрупольным расщеплением можно приписать оставшимся шести атомам железа с сильно искаженным окружением и имеющим близкие значения квадрупольного расщепления.

Как уже отмечалось, поле смещений атомов структуры в рассматриваемых соединениях носит сложный характер и имеет вид доменоподобной структуры. Такого вида функции модуляции можно достигнуть при рассмотрении вклада более высоких гармоник волн модуляции. Если допустить, что учет более высоких гармоник приводит к “прямоугольному” виду функций смещений атомов, то несоразмерная фаза будет представлять собой полидоменный кристалл с соразмерной фазой [80].

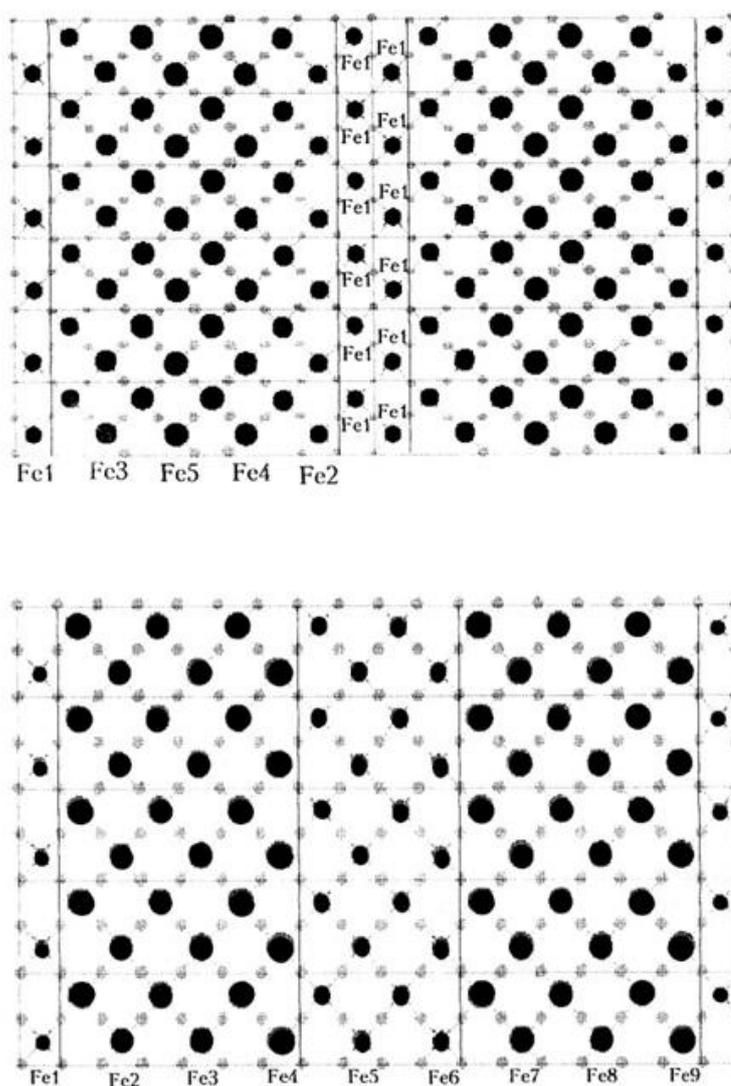
Предположение “прямоугольного” вида функции смещения атомов в кристаллах фазы 2212 приводит к двум возможным положениям атомов, независимо от длины волны модуляции. Тогда качественно можно понять результаты мессбауэровских исследований монокристаллов с модулированной структурой 2212Cu, легированного железом [52,66], 232Fe и 2212Fe, которые свидетельствуют о том, что атомы железа образуют два различных октаэдрических окружения, отвечающих двум дублетам с большим и малым квадрупольным расщеплением.

Чтобы понять, как расположены в плоскости атомы с малым и большим искаженным окружением, или малым и большим квадрупольным расщеплением, изобразим 12 элементарных ячеек в плоскости Fe-O. На рисунке 2.12 изображен кристалл  $^{232}\text{Fe}$  с соразмерной модуляцией [60]. Величина кружка условно означает меру искажения октаэдра, чем меньше кружок, тем меньше искажение. Пунктирная линия обозначает границу элементарной ячейки, а прямые линии выделяют области с малым и большим квадрупольным расщеплением. На рисунке 2.12 в тех же самых обозначениях изображена плоскость Fe-O для кристалла  $^{2212}\text{Fe}$  с несоразмерной модуляцией. Из данных рисунков видно, что плоскость Fe-O как бы разбита на полосы с разными квадрупольными расщеплениями. Ширины полос равны  $1a$  и  $4a$  для случая  $^{232}\text{Fe}$  и  $1a$ ,  $3a$ ,  $2a$  для случая  $^{2212}\text{Fe}$ , т.е. можно предположить, что кристалл разбивается на доменоподобные области шириной от  $1a$  до  $4a$ .

Наличие доменной структуры с различными конфигурациями Cu мест продемонстрировано для 80K Вi ВТСП с несоразмерной фазой в работах [81,82]. Определялось распределение длинной и короткой Cu-O (апикальный кислород) длины связи EXAFS методом и было обнаружено, что ширина доменов, содержащая короткие связи, равна  $2a$  ( $a=5.42\text{\AA}$ ), а ширина доменов, содержащих длинные связи, равна порядка  $4.7a - 2a$ . Значения доменных размеров, полученных при помощи EXAFS, совпадают с нашими данными, полученными с помощью мессбауэровской спектроскопии и рентген-дифракционных измерений.

Следует отметить еще один факт, который следует из анализа полученных экспериментальных данных. При замене катионов одинаковой валентности  $\text{Ca}^{2+}$  на  $\text{Sr}^{2+}$ , переход от  $^{2212}\text{Fe}$  к  $^{232}\text{Fe}$ , происходит изменение параметра модуляции (длины волны модуляции). Кислородная подсистема при этом не меняется. Можно с уверенностью предположить, что изменение параметра модуляции связано с разницей в ионных радиусах Ca ( $0.99\text{\AA}$ ) и Sr

(1.13Å), которые являются «каркасными» атомами перовскитной решетки и определяют ее параметры. С увеличением ионного радиуса растет параметр решетки  $c$ , параметры  $a$  и  $b$  практически не меняются (таблица 2.1). С уменьшением разницы в ионных радиусах, переход к  $232\text{Fe}$  (таблица 2.1), должны уменьшаться искажения решетки и приводить к росту периода модуляции.



**Рисунок 2.12.** Картина атомного расположения в  $\text{FeO}_2$  слое в проекции на  $(ab)$  плоскость: верхний рисунок для  $232\text{Fe}$ , нижний рисунок для  $2212\text{Fe}$ . Каждая сверхячейка обозначена пунктирными линиями. Атомы кислорода обозначены малыми черными кружками, атомы Fe – большими черными кружками. Разницы в размерах атомов Fe характеризуют смещения, перпендикулярные  $(ab)$  плоскости. Группы атомов Fe (см. текст) отделены сплошными линиями [60].

При замене катионов разной валентности  $\text{Cu}^{2+}$  на  $\text{Fe}^{3+}$  (не «каркасные» атомы), переход от  $2212\text{Cu}$  к  $2212\text{Fe}$ , кроме изменения радиуса катионов происходит заполнение кальциевого слоя кислородом, который приходит с  $\text{Fe}^{3+}$ . При этом растут все параметры решетки (таблица 2.1). Такая замена катионов приводит к уменьшению параметра модуляции (таблица 2.1). В работе [83] при анализе сверхпроводника  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$  твердо установлен эффект сокращения параметра  $c$  орторомбической ячейки при возрастании содержания кислорода. Можно предположить, что в нашем случае кислород также является стягивающим фактором. То есть в данном случае появляются два фактора, которые могут влиять на модуляцию: изменение ионного радиуса катионов ( $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ ) и дополнительный кислород. Это может приводить к увеличению искажения решетки и к уменьшению параметра модуляции.

## 2.5. Формирование островковой модуляционной структуры в легированном свинцом соединении $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_y$ [84]

Параметры волны модуляции в Bi-содержащих купратах и ферратах чувствительны как к катионным вакансиям [33], так и к полным катионным замещениям  $\text{Ca} \rightarrow \text{Sr}$  [72]. Имеются данные о чувствительности к частичным замещениям  $\text{Bi} \rightarrow \text{Pb}$  [42]. Электронно-микроскопические исследования кристаллов Bi-ВТСП показывают, что частичное замещение трехвалентного катиона Bi на двухвалентный Pb увеличивает длину волны модуляции и при некоторых концентрациях Pb модуляция исчезает [26,28,43]. Легирование Bi-содержащих ВТСП соединений свинцом при некоторых его концентрациях может приводить к повышению  $T_c$  [27,46,47]. Согласно работы [42] максимальная  $T_c$  (98.5K Bi-2212) наблюдается в образце, где пропадают сателлитные рефлексы, ответственные за модуляцию. Возможно несколько вариантов исчезновения сателлитов, характеризующих структурную модуляцию в дифракционном эксперименте:

-- Нарушение дальнего порядка модуляционной волны - тогда хаотичное распределение Pb в Bi-ВТСП 2212 фазы приводит к искажению сверхрешетки в Bi-O плоскостях (по результатам измерений STM [48]) возможно из-за разницы в связях Pb-O и Bi-O. В этом случае флуктуации вдоль вектора  $b$  уменьшают когерентность рассеяния.

-- Введение  $\text{Pb}^{2+}$  вместо  $\text{Bi}^{3+}$  (по модели Le Page et al. [25] удаляет избыточный кислород, являющийся источником напряжения, что приводит к исчезновению модуляции.

-- Поскольку отсутствие сверхструктурных рефлексов, характеризующих структурную модуляцию, наблюдается при определенной концентрации Pb, а Pb в кристалле может быть распределен неравномерно, то возможно существование микрообластей как с модуляцией, так и без нее [42].

--- Понижение симметрии структуры до моноклинной немодулированной фазы [47].

В данном разделе приводятся результаты комплексного исследования поведения структурной модуляции в монокристаллах соединения  $232\text{Fe}$  (изоструктурного  $2212\text{Cu}$ ) в зависимости от содержания примеси Pb, выполненные методами рентгendifракционного анализа, мессбауэровской спектроскопии и электронной микроскопии [84].

Состав исследуемых синтезированных соединений (число атомов данного элемента на формульную единицу) с разным содержанием примеси Pb приведен в таблице 2.8 [84].

Полученные результаты свидетельствуют, что параметры решетки кристаллов в рассматриваемом случае чувствительны к вариациям содержания свинца.

**Таблица 2.8.** Состав соединений  $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_2\text{SrFe}_2\text{O}_y$  (число атомов данного элемента на формульную единицу) с разным содержанием примеси Pb [84]

№.образца	Bi	Pb	Sr	Fe
1	2.11	0.12	2.70	2.00
2	2.16	0.15	2.80	2.00
3	2.29	0.20	2.71	2.00
4	1.81	0.25	2.80	2.00

### 2.5.1. Дифракционный анализ модулированной структуры

Результаты измерения параметров решетки для исследуемых кристаллов  $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_y$  приведены в таблице 2.9 [84].

Исходя из данных о возможной ориентации волнового вектора модуляции, для поиска дифракционных сателлитов использовались рентгенограммы качания вокруг осей  $a$  или  $b$ ; при дифрактометрических измерениях изучалось сечение узлов обратной решетки координатной плоскостью  $0b^*c^*$ . Особое внимание было уделено окрестностям узлов типа

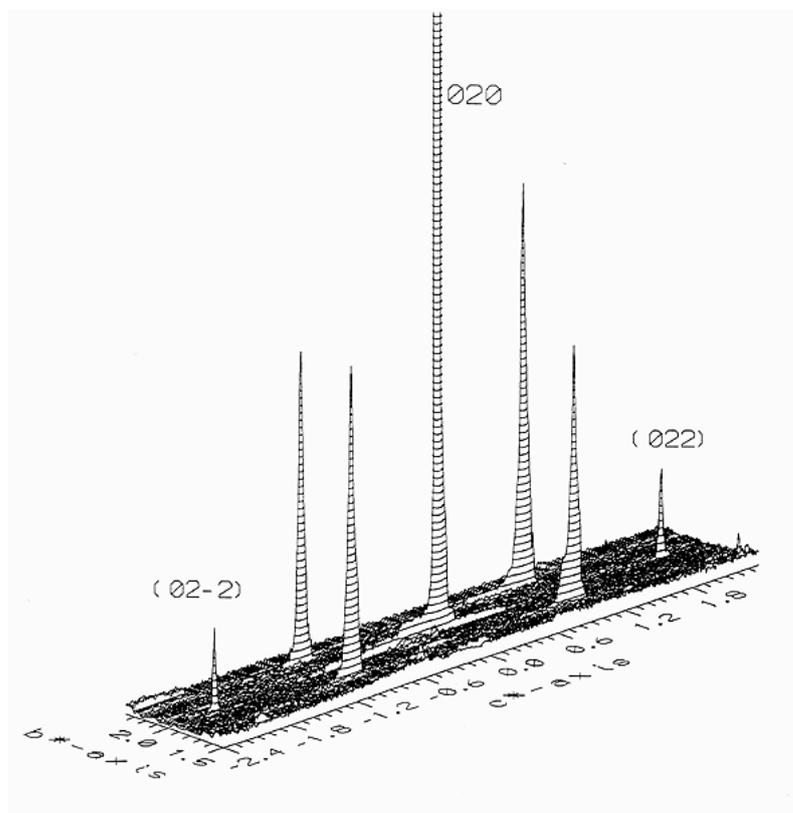
020 и высшим порядкам 0,0,22 - 0,0,24 и 0,0,30 - 0,0,34, что позволило наблюдать изменения в дифракционной картине во взаимноперпендикулярных направлениях  $\{0kl\}$  плоскости.

**Таблица 2.9.** Параметры решетки и объем ячейки соединений  $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_2\text{SrFe}_2\text{O}_y$  для разного содержания примеси Pb [84]

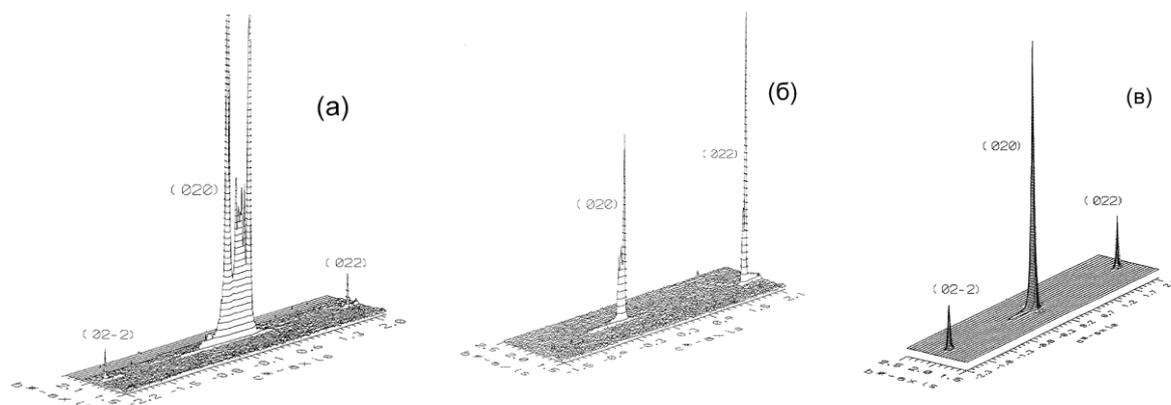
x	a, Å	b, Å	c, Å	V, Å <sup>3</sup>
0.00	5.450(3)	5.465(5)	31.696(9)	944.0
0.12	5.458(4)	5.478(3)	31.700(7)	947.8
0.15	5.472(4)	5.445(4)	31.777(6)	946.8
0.20	5.477(5)	5.408(5)	31.780(8)	941.3
0.25	5.481(4)	5.444(2)	31.783(6)	948.4

На рисунке 2.13 представлено сечение обратного пространства плоскостью  $b^*0c^*$  вблизи брэгговских узлов (020) (022) и (02-2) для соединения  $\text{Bi}_2\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_9$  [84]. На рисунке видны сателлитные рефлексы первого порядка, которые указывают на структурную модуляцию с волновым вектором  $q=0.20b^*+c^*$ . Полученные параметры решетки следующие:  $a=5.450(3)\text{Å}$ ,  $b=5.465(5)\text{Å}$ ,  $c=31.696(9)\text{Å}$ . Дифракционная картина, аналогичная рисунку 2.13, была получена для образцов с содержанием Pb  $x=0.12$ . Волновой вектор модуляции в образце равен  $q=0.20b^*+c^*$ .

Дифракционные картины для кристаллов с большими содержаниями Pb,  $x>0.12$ , содержат только брэгговские рефлексы основной структуры. На рисунке 2.14а, б представлены области обратного пространства вблизи 020 для составов:  $x=0.15$ , 0.20, 0.25, соответственно [84]. Здесь отсутствуют сателлитные рефлексы, а форма основных рефлексов свидетельствует о развитии блочности структуры. Сателлитные рефлексы не были обнаружены также в направлении  $c^*$  в этой плоскости в окрестностях рефлексов (0,0,22) – (0,0,24) (рисунок 2.15) и (0,0,30) – (0,0,34) (рисунок 2.16) [84]. Дополнительные рефлексы не были зафиксированы также на рентгенограммах качания.



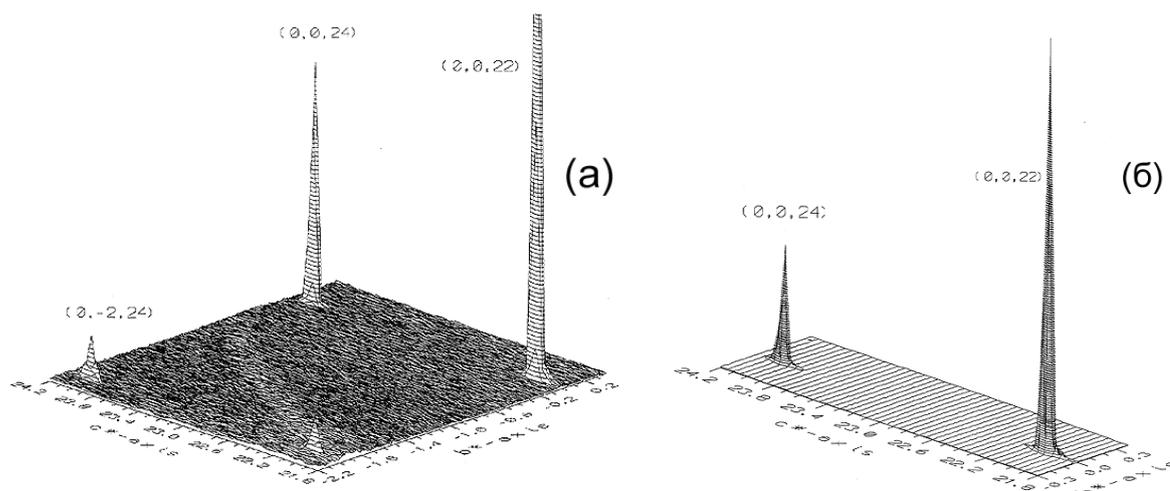
**Рисунок 2.13.** Карта распределения рассеянной интенсивности в плоскости  $(0kl)$  в окрестности узла  $020$  образца  $\text{Bi}_2\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_9$  [84].



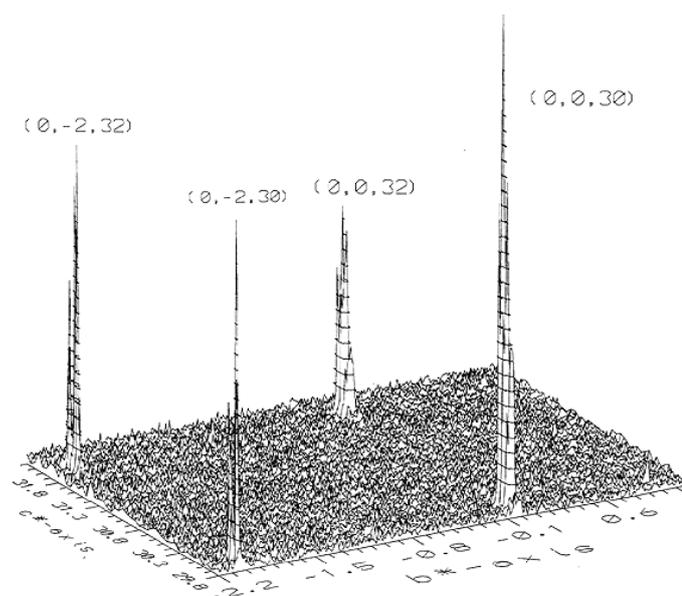
**Рисунок 2.14.** Карта распределения рассеянной интенсивности в плоскости  $(0kl)$  в окрестности узла  $(020)$  образца  $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_y$ :  $x=0.15$  (а),  $0.20$  (б),  $0.25$  (в) [84].

Отсутствие сателлитных рефлексов для образцов с  $x > 0.12$  не является однозначным свидетельством трансформации модулированной структуры в обычную трансляционную. Следует принять во внимание и другие

альтернативные причины, связанные с нарушениями дальнего порядка, например образование островковой структуры и другие, обсуждаемые ниже. При этом необходимо также учесть уровень чувствительности рентгendifракционного метода, который может оказаться недостаточным для фиксации спутников в предельных случаях.



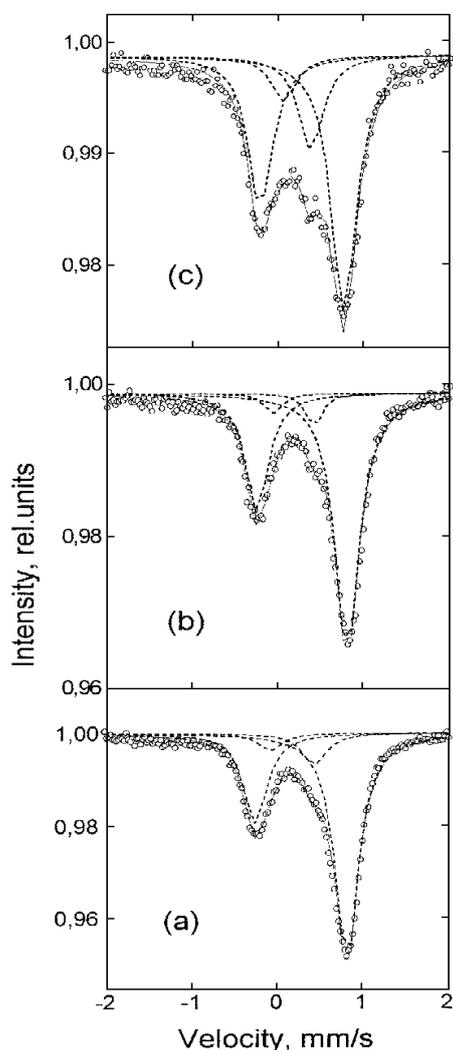
**Рисунок 2.15.** Карта распределения рассеянной интенсивности в плоскости  $(0kl)$  между узлами  $(0,0,22) - (0,0,24)$  образца  $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_y$ :  $x=0.15$  (а),  $0.20$  (б) [84].



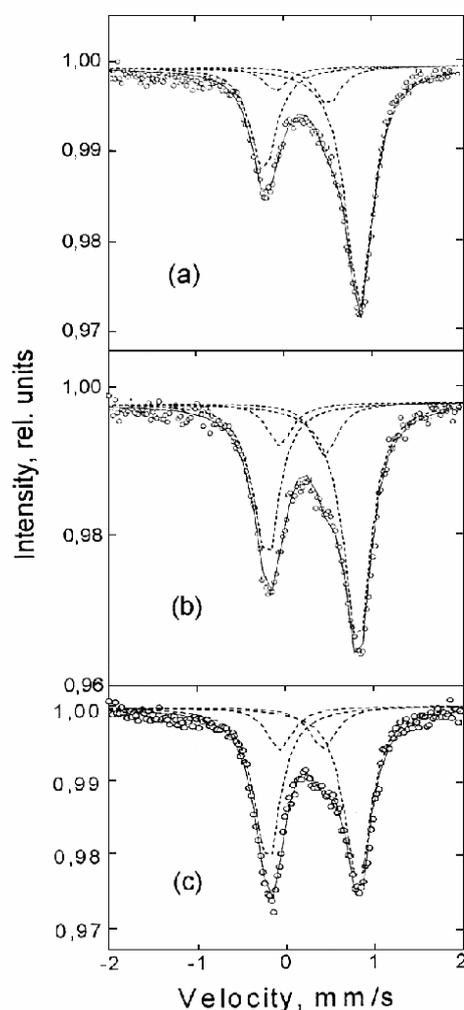
**Рисунок 2.16.** Карта распределения рассеянной интенсивности в плоскости  $(0kl)$  между узлами  $(0,0,32) - (0,0,34)$  образца  $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_y$ :  $x=0.20$  [84]

## 2.5.2. Волны модуляции и локальное окружение атомов Fe согласно данным мессбауэровских исследований

Мессбауэровские спектры исследуемых в настоящей работе монокристаллических образцов  $^{232}\text{Fe}$  с примесью свинца, снятые при комнатной температуре, приведены на рисунке 2.17 [84].



**Рисунок 2.17.** Мессбауэровские спектры образцов  $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_9$  с разным содержанием свинца, снятые при комнатной температуре:  $x=0.15$  (a),  $0.20$  (b),  $0.25$  (c) [84].



**Рисунок 2.18.** Мессбауэровские спектры образца  $\text{Bi}_2\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_9$ , снятые при комнатной температуре, при разных углах между осью  $c$  и направлением гамма-квантов:  $\theta=0^\circ$  (a),  $30^\circ$  (b),  $45^\circ$  (c) [84].

Выше было показано, что наличие двух дублетов обусловлено структурной модуляцией. Атомы железа образуют две группы с различными октаэдрическими окружениями, отвечающими двум дублетам с усредненным большим и малым квадрупольным расщеплением, которые соответствуют сильно и слабо искаженному локальному окружению.

При легировании соединения свинцом интенсивность линий дублета D-2 сначала падает, а при  $x=0.25$  резко возрастает (см. таблицу 2.10) [84].

**Таблица 2.10.**  $^{57}\text{Fe}$  мессбауэровские параметры монокристаллических образцов  $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_y$ , снятых при комнатной температуре. D-1 и D-2 – два квадрупольно-расщепленных дублета;  $\theta$  – угол между осью  $c$  и направлением  $\gamma$ -квантов;  $\Delta$  – квадрупольное расщепление (mm/s); IS – изомерный сдвиг относительно бсс Fe при комнатной температуре (mm/s);  $\Gamma$  – полуширина линии (FWHM) (mm/s); A – относительная интенсивность линии (%) [84]

Sample	Doublet D-1					Doublet D-2			
	$\theta$	$\Delta$	IS	$\Gamma$	A, %	$\Delta$	IS	$\Gamma$	A, %
232Fe	0	1.02	0.31			0.47	0.18		
232Fe+0.12Pb	0	1.05	0.31	0.37	88	0.52	0.19	0.39	12
	30	1.06	0.31	0.35	88	0.59	0.17	0.33	12
	45	1.05	0.30	0.35	88	0.50	0.18	0.31	12
232Fe+0.15Pb	0	1.06	0.31	0.35	92	0.43	0.20	0.31	8
232Fe+0.20Pb	0	1.06	0.31	0.35	94	0.43	0.20	0.28	6
232Fe+0.25Pb	0	1.00	0.29	0.37	73	0.41	0.18	0.38	27

Если наше утверждение о том, что именно наличие модуляции приводит к появлению двух различных окружений железа, правильно, то при исчезновении модуляции (при введении примеси Pb) должен остаться только один дублет. Уменьшение интенсивности второго дублета D-2 с увеличением содержания свинца может быть связано либо с увеличением длины модуляции, либо с наличием как модуляционных так и безмодуляционных областей. Для последнего случая мессбауэровский спектр должен представлять собой суперпозицию двух подспектров, отвечающих этим

областям, интенсивность второго дублета должна при этом уменьшаться. Неизменность параметров основного дублета при увеличении содержания свинца подразумевает, что этот дублет совпадает для обеих областей, с модуляцией и без нее, т.е. в безмодуляционных областях локальное окружение атомов железа имеет такое же искажение как и в областях с модуляцией.

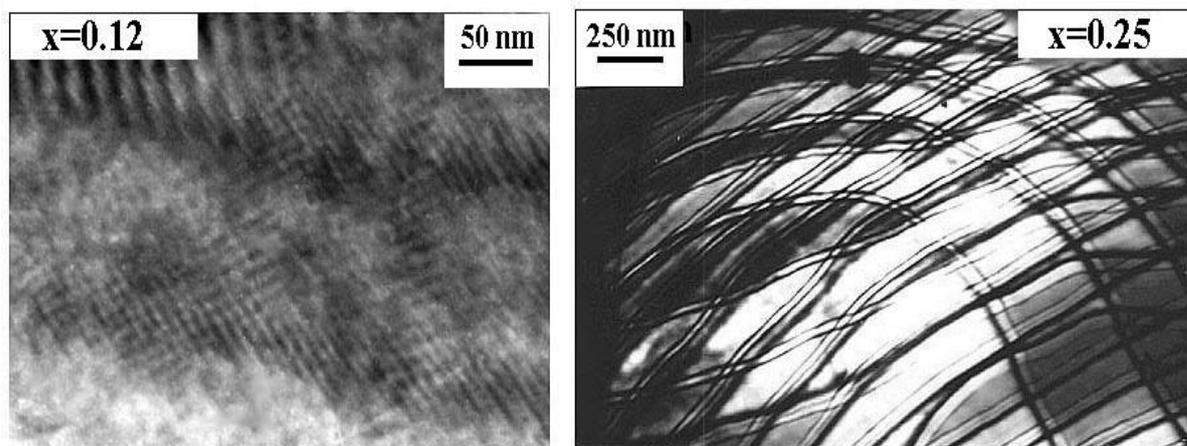
По экспериментальным данным работы [65], полученным на керамических образцах сверхпроводника  $2212\text{Cu}$  (с 1%Fe), при легировании Pb мессбауэровский спектр может быть описан одним дублетом с сильно уширенными линиями. Однако, исследования на керамических образцах дают, как правило, неоднозначные и не всегда воспроизводимые результаты. Это в первую очередь связано с тем, что в керамических образцах практически всегда присутствуют дополнительные фазы. Во-вторых, неизвестно, как распределяется примесь железа по керамическому образцу. Мессбауэровские спектры соединений без свинца описываются в зависимости от образца как двумя, так и тремя дублетами с большими разбросами  $\Delta$ :  $1.62 < \Delta(1)(\text{mm/s}) < 1.82$ ,  $0.49 < \Delta(2)(\text{mm/s}) < 0.68$ ,  $0.78 < \Delta(3)(\text{mm/s}) < 1.02$  [61-63,65,85]. Исходя из данных, полученных на монокристаллах, непонятно происхождение третьего дублета в керамических образцах.

### **2.5.3. Поведение модуляции структуры по данным ТЕМ**

Чтобы выяснить, с чем связано несоответствие полученных нами рентгеновских и мессбауэровских данных, были проведены электронно-микроскопические исследования. Малые размеры электронного зонда (в зависимости от режима работы микроскопа - от сотен ангстрем до десятых долей микрона) на три-четыре порядка меньше поперечного сечения рентгеновского пучка. При этом амплитуда рассеяния электронов на атомной структуре кристалла заметно выше, чем для рентгеновских лучей, что

обеспечивает лучшее разрешение и локальную чувствительность к структурной модуляции.

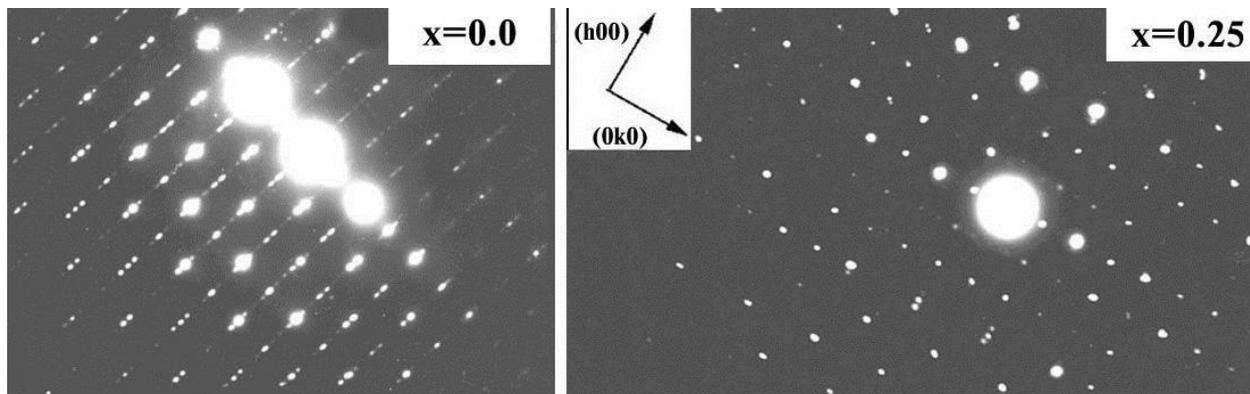
На ТЕМ изображениях исследуемых образцов наблюдаются двойниковые прослойки, характерные для кристаллов 2212, дислокационные сетки с расщепленными дислокациями, зерна различных размеров (порядка нескольких 100nm) с небольшой (порядка нескольких градусов) разориентацией. По мере увеличения содержания Pb в образцах размеры зерен становятся меньше, плотность дислокаций возрастает. Соответственно уменьшается количество двойниковых прослоек и снижается их контраст. На рисунке 2.19 (а, б) приведены фрагменты электронно-микроскопических изображений для двух концентраций Pb  $x=0.12$ ,  $0.25$  [84]. На рисунке 2.19 (а) наблюдается структура двойников типа “твид”. На следующем фрагменте (б) хорошо видны крупные зерна с дислокационной сеткой.



**Рисунок 2.19.** Электронно-микроскопические (ТЕМ) изображения двух кристаллов с различной концентрацией атомов Pb: (а)  $x=0.12$ . На электронограмме хорошо видны прослойки двойников с характерной упаковкой типа “твид”. (б)  $x=0.25$ . Наблюдается сетка расщепленных дислокаций [84].

Модуляционная структура фиксировалась по дополнительным сверхструктурным рефлексам на электронограммах, соответствующих узловой плоскости  $0Y^*Z^*$ . Наблюдаемая картина заметно менялась в зависимости от состава образцов. При отсутствии свинца модуляционные

сателлиты наблюдаются практически по всему исследуемому сечению образца и сопровождают все структурные рефлексы в плоскости  $(hk0)$ . С увеличением концентрации атомов Pb в кристалле наблюдаются дифракционные эффекты, которые свидетельствуют, что модуляционная структура становится “островковой”. Волна модуляции уже не распространена непрерывно на весь объем кристалла, что подтверждается из анализа большого набора электронограмм. На рисунке 2.20 приведены две характерные электронограммы для кристаллов  $x=0.0$ ,  $x=0.25$  [84]. 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 сателлитных рефлексов на электронограммах. Заметно отличается дифракционная картина для образца с максимальным содержанием Pb ( $x=0.25$ ); здесь модуляционные сателлиты наблюдаются только на сильных рефлексах.



**Рисунок 2.20.** Электронограммы образцов:  $x=0.0$  - на снимке хорошо видны сверхструктурные рефлексы на всех отражениях этого сечения;  $x=0.25$  - модуляционные рефлексы видны только в окрестностях сильных отражений [84].

Анализ полученных электронограмм показал, что ориентация пластин монокристаллов была близка к плоскости  $(100)$ . В общем случае границы “островков” могут, по-видимому, не совпадать с границами зерен, однако этот вопрос экспериментально не исследовался. В пределах точности электронографических измерений заметных различий в модулированной

структуре кристаллов не проявляется; в частности, волновой вектор модуляции практически не меняется от содержания свинца.

#### **2.5.4. Об особенностях структуры легированного Pb соединения $^{232}\text{Fe}$**

Проведенные исследования свидетельствуют об активном влиянии примеси Pb на реальную структуру легированного соединения  $^{232}\text{Fe}$ . Сопоставление результатов, полученных в комплексе экспериментальных методов, с литературными данными позволяет выявить специфику этого воздействия.

В отношении химической природы наблюдаемых эффектов согласно модели из работы [25] источником модуляции оказывается избыточный кислород в Vi-O слоях. Появление ионов  $\text{Pb}^{+2}$  вместо  $\text{Vi}^{+3}$  может тогда быть фактором, снижающим концентрацию кислорода и, тем самым, препятствующим формированию волн модуляции. Согласно нашим результатам эта тенденция развивается по мере увеличения концентрации примеси не только за счет постепенного гашения волн смещения во всей решетке, но и по схеме, более сходной с двухфазным распадом пересыщенных твердых растворов в классическом металловедении. Это означает, что при повышении концентрации примеси система становится неоднородной:

- фрагменты (блоки) с содержанием свинца  $x > 0.12$ , не избыточные по кислороду, модуляция в них подавлена;
- области (острова) с модулированной структурой, содержание свинца  $x \leq 0.12$ , возможно повышенное содержание кислорода.

По всей вероятности в кристалле устанавливается блочно-доменная структура модулированных областей, где концентрация Pb ниже, и немодулированных областей, в которых концентрация Pb выше, причем

размер модулированных областей или их количество столь мало, что рентгendifракционный метод не может их фиксировать.

На основании мессбауэровских данных по изменению интенсивностей линий дублетов можно количественно оценить соотношение между областями с модуляцией и без нее, если предположить, что тип модуляции не меняется с содержанием Pb: количество областей с модулированной структурой составляет приблизительно 63% и 31% для  $x=0.12$  и  $0.20$  соответственно.

Усредненная модулированная структура  $^{232}\text{Fe}$  совпадает с немодулированной структурой образца, легированного свинцом. Это означает, что рентгendifракционные картины этих образцов без учета сателлитных рефлексов идентичны. Наибольшая интенсивность сателлитных рефлексов в исследуемых модулированных структурах составляет приблизительно 30% относительно брэгговских рефлексов.

Особое внимание в рассмотрении полученных результатов следует уделить образцу с  $x=0.25$ , поскольку он не укладывается в вышеприведенную схему. По всей вероятности это критическая концентрация, при которой начинаются изменения внутри структуры. С одной стороны, дальний порядок и пространственная группа сохраняются, но решеточные константы отклоняются от монотонного изменения с ростом содержания Pb (см. таблицу 2.9). В мессбауэровских спектрах происходит заметный рост интенсивности второго дублета D-2 (рисунок 2.17 с). Как отмечалось выше, дифракционная картина этого образца заметно отличается от остальных; здесь модуляционные сателлиты наблюдаются только на сильных рефлексах, т.е. либо модуляционных областей очень мало, либо сильно уменьшается амплитуда волны модуляции. На основании полученных данных можно предположить, что в образце с  $x=0.25$  модуляция практически исчезает, однако наличие областей со слабо и сильно искаженным локальным окружением атомов железа сохраняется, но теперь оно уже не связано с

модуляцией и не имеет периодичности. Причем увеличение содержания Рb даже увеличивает количество областей со слабо искаженным окружением (рост интенсивности второго дублета в мессбауэровском спектре). Это можно объяснить следующим образом. Квадрупольное расщепление в случае парамагнетиков с  $Fe^{+3}$  пропорционально градиентам электрических полей (ГЭП), создаваемым ионами решетки в месте нахождения иона Fe. ГЭП очень чувствительны к изменениям длин связей и углов между ними. Введение примеси  $Pb^{+2}$  вместо  $Bi^{+3}$  убирает избыточный кислород и пропадает источник напряжения в решетке. В этом случае величина квадрупольного расщепления должна уменьшаться. С другой стороны, большое количество Рb может вносить заметные искажения в решетку, что должно приводить к увеличению квадрупольного расщепления. Таким образом на локальном уровне возникает гетерогенность структуры при сохранении дальнего порядка.

Согласно полученным данным переход в моноклинную структуру при исчезновении модуляции не наблюдался, как в работе [35]. Через несколько лет после нашей работы появились похожие результаты при исследовании монокристаллов висмутового купрата  $Bi-2212Cu$ , легированного свинцом [86], подтвердившие наличие островковой структуры: областей с модуляцией и без нее.

## 2.6. Влияние вакуумного отжига на структурную модуляцию соединения $\text{Bi}_2\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_x$ [87]

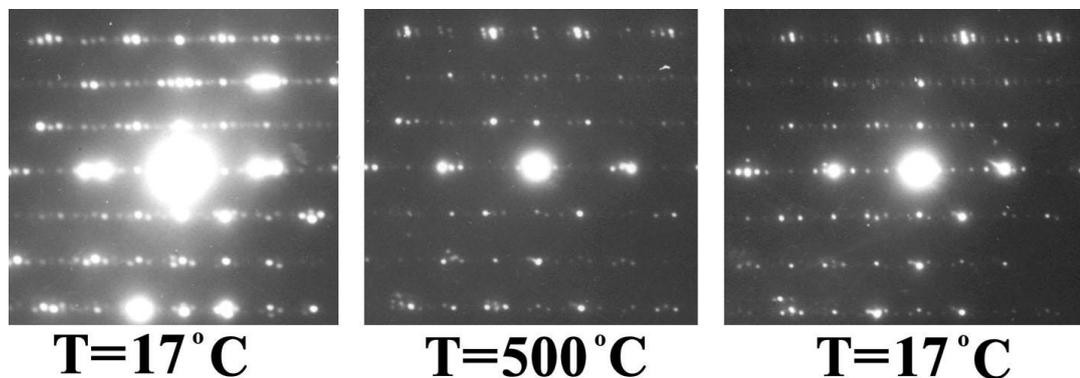
Одним из способов удаления избыточного кислорода (если таковой есть) является вакуумный отжиг. Электрон-дифракционные данные работ [3,26] по исследованию  $\text{Bi}$  купратам свидетельствуют, что при высокотемпературном вакуумном отжиге, когда может быть удален избыточный кислород, модуляция в этих соединения не меняется и не исчезает вплоть до момента разрушения структуры.

Нами проведено исследование влияния анионного изменения при вакуумном отжиге на структурную модуляцию в монокристаллических образцах соединения  $\text{Bi}_2\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_x$  ( $^{232}\text{Fe}$ ) методами электронной микроскопии и мессбауэровской спектроскопии [87].

Электронно-микроскопические (ТЕМ) исследования *in situ* монокристаллических образцов  $^{232}\text{Fe}$  были проведены при вакуумном отжиге в колонне электронного микроскопа. Высокотемпературная приставка позволяла нагревать образцы в колонне микроскопа до  $500^\circ\text{C}$  и проводить *in situ* измерения, не вынимая образцы из вакуумного объема микроскопа. Измерения проводились, как правило, на тонких иногда клиновидных пластинках монокристаллов с размерами  $0.1\text{-}0.05\text{mm}$  и толщиной порядка  $0.001\text{mm}$ . ТЕМ изображения и электронограммы снимались при комнатной температуре, при температуре  $500^\circ\text{C}$ , предварительно выдерживая образец при этой температуре в течение 30 мин, затем образец охлаждался до комнатной температуры при вакууме и снова проводилась съемка, не вынимая образец из микроскопа. Вакуум в колонне микроскопа составлял примерно  $10^{-5}\text{-}10^{-6}$  torr.

На рисунке 2.21 представлены три электронограммы, полученные на образцах  $^{232}\text{Fe}$  при комнатной температуре, при  $500^\circ\text{C}$  и при комнатной температуре после охлаждения [87]. Электронный пучок в микроскопе, как

было показано в работе [88], может только дополнительно локально увеличивать температуру и приводить к ускорению потери кислорода. Анализ изображений показывает, что никаких заметных изменений в структуре модуляции не происходит. Характерные сверхрефлексы, указывающие на наличие модуляции присутствуют на всех трех электронограммах. Ни их яркость, ни их положения в пределах ошибки измерений не меняются. Период модуляции по данным электронограмм составляет  $\sim 27\text{\AA}$ . Более точные данные электронография, к сожалению, дать не может, так как углы дифракции не превышают десятка градусов, а точность измерения положений рефлексов по электронограмме не превышает 0.1мм. Таким образом, полученные электрон-дифракционные данные свидетельствуют, что в процессе вакуумной термообработки модуляция сохраняется, и характер модуляции практически не меняется.

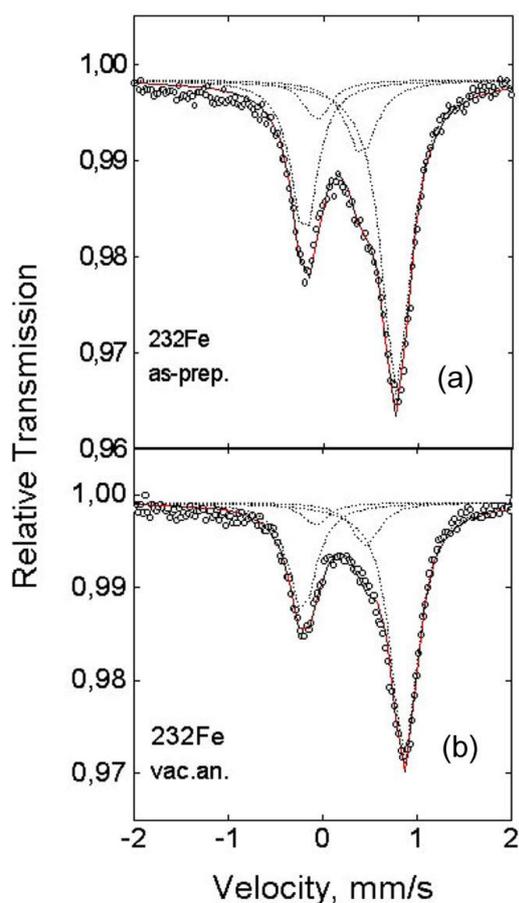


**Рисунок 2.21.** Три электронограммы, полученные *in situ* в колонне микроскопа на монокристаллических образцах  $^{232}\text{Fe}$  при комнатной температуре (левый снимок), при  $500^\circ\text{C}$  после 30 мин выдержки (центральный снимок) и при комнатной температуре после охлаждения (правый снимок). Вакуум в колонне микроскопа составлял примерно  $10^{-5}$ - $10^{-6}$  torr [87].

Наши результаты находятся в согласии с данными работы [3], в которой электрон-дифракционный анализ 2201 фазы  $\text{Vi}$ -системы показывает, что интенсивность сверхструктурных рефлексов при высоких температурах

вплоть до  $600^{\circ}\text{C}$  не меняется, т.е. модуляция сохраняется. Это означает, что в  $\text{Vi}$  соединениях модуляция нечувствительна к изменениям в анионной подсистеме при термообработке.

На рисунке 2.22 приведен мессбауэровский спектр, полученный нами для монокристаллического образца  $^{232}\text{Fe}$ , отожженного в вакууме при  $600^{\circ}\text{C}$  в течение 30 мин, вместе со спектром исходного образца [87].



**Рисунок 2.22.** Мессбауэровские спектры, снятые при комнатной температуре, монокристаллического образца  $^{232}\text{Fe}$  в исходном состоянии (a) и после вакуумного отжига (b) [87].

Параметры мессбауэровских спектров для исследуемых соединений приведены в таблице 2.11 [87]. Получение точных позиций линий дублета D-2 было затруднено из-за большой экспериментальной ошибки, которая обусловлена плохим разрешением дублетов из-за их перекрытия. Как видно из таблицы, все параметры практически не отличаются от образца к образцу. Полученные мессбауэровские данные подтверждают электронно-микроскопические результаты, что структурная модуляция не меняется при

вакуумном отжиге, т.е. изменения в анионной подрешетке при вакуумном отжиге не влияют на модуляцию.

**Таблица 2.11.**  $^{57}\text{Fe}$  мессбауэровские параметры, снятые при комнатной температуре, для монокристаллических образцов  $^{232}\text{Fe}$  в исходном состоянии и после термообработки. D-1 и D-2 – два квадрупольно-расщепленных дублета;  $\Delta$  – квадрупольное расщепление (mm/s); IS – изомерный сдвиг относительно ОЦК Fe при комнатной температуре (mm/s); A – относительная интенсивность (%) [87]

Образец	Дублет D-1			Дублет D-2		
	$\Delta$	IS	A	$\Delta$	IS	A
исходный	1.00(1)	0.31(1)	79(2)	0.46(3)	0.18(3)	21(2)
600°C, 30мин, вакуум	1.02(1)	0.31(1)	81(2)	0.47(3)	0.20(3)	19(2)

Анализ длин связей  $\text{Vi-O}$ , приведенных в работе [25] для соединения  $^{232}\text{Fe}$ , показывает, что “избыточный” кислород, который авторы помещают на оси второго порядка, имеет длины связей с ближайшими атомами  $\text{Vi}$  меньше, чем другие “решеточные” атомы кислорода  $\text{Vi}$  слоя. Поэтому при вакуумном отжиге должен уходить не “избыточный”, а тот кислород, который слабее связан с катионами. Необходимо отметить, что в работе [25] рассматривается идеальный стехиометрический состав.

## 2.7. Взаимосвязь между структурной модуляцией и катионной нестехиометрией в висмутовом феррате $232\text{Fe}$ [89]

Как было отмечено выше, из литературы известно [5,33,34,52,68], что при синтезе практически невозможно получить монокристаллы стехиометрического состава как сверхпроводящих висмутовых купратов, так и ферратов, всегда присутствует избыток Bi и недостаток Sr. Небольшие отклонения в содержании катионов, по-видимому, могут приводить к изменению параметра модуляции.

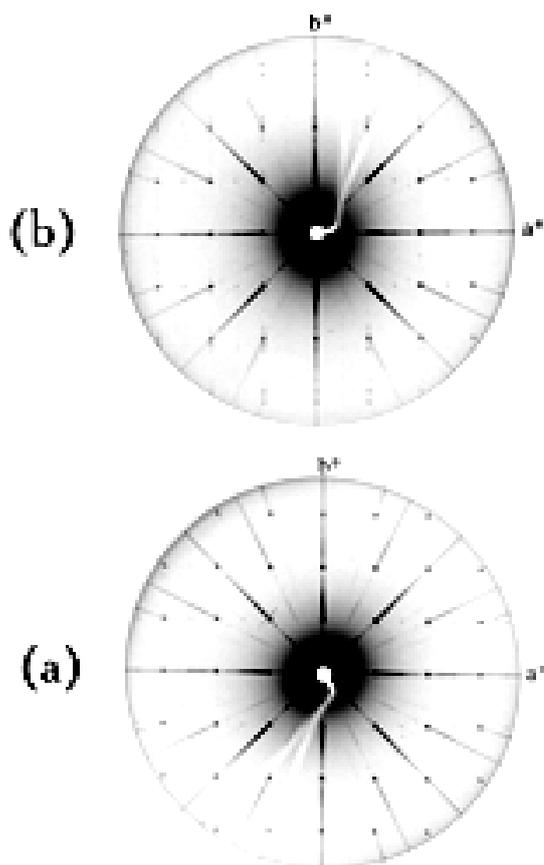
В связи с этим в настоящей работе приводятся данные по исследованию влияния изменения соотношения содержания Bi/Sr, т.е. изменения стехиометрии, на структурную модуляцию в монокристаллах соединения Bi-феррата  $232\text{Fe}$  ( $\text{Bi}_{2+y}\text{Sr}_{3-z}\text{Fe}_2\text{O}_x$ ) методами рентгеновского анализа, электронной микроскопии и мессбауэровской спектроскопии [89].

Микроанализ исследуемых монокристаллических образцов Bi-ферратов показывает, что всегда наблюдается избыток Bi и недостаток Sr. Для трех синтезированных монокристаллов с разным соотношением Bi/Sr микроанализ показал следующие результаты:  $\text{Bi}_2(\text{Bi}_{0.28}\text{Sr}_{2.5})\text{Fe}_2\text{O}_x$  (образец 1),  $\text{Bi}_2(\text{Bi}_{0.41}\text{Sr}_{2.39})\text{Fe}_2\text{O}_x$  (образец 2),  $\text{Bi}_2(\text{Bi}_{0.61}\text{Sr}_{2.26})\text{Fe}_2\text{O}_x$  (образец 3).

Приведенные выше исследования относятся к образцу 2. Качество исследуемых образцов  $\text{Bi}_2(\text{Bi}_{0.28}\text{Sr}_{2.5})\text{Fe}_2\text{O}_x$  и  $\text{Bi}_2(\text{Bi}_{0.61}\text{Sr}_{2.26})\text{Fe}_2\text{O}_x$  было предварительно проверено рентгеновским методом. Кристаллы хорошего качества исследованы прецизионными методами и на дифрактометре Enraf-Nonius CAD4( $\text{MoK}_\alpha$ ,  $\lambda=0.71073\text{\AA}$ ). Параметры решетки определялись, используя данные по 25 рефлексам в интервале  $14^\circ < \theta < 30^\circ$ .

Рентген-дифракционный анализ (XRD). Выше было показано, что соединение  $232\text{Fe}$ , соответствующее образцу 2, имеет орторомбическую структуру с пространственной группой B222. Дифракционные картины ряда

обратных плоскостей  $(hk0)$  для исследуемых образцов 1 и 3 показаны на рисунке 2.23 [89]. Как видно из рисунка, дифракционная картина для  $\text{Bi}_2(\text{Bi}_{0.61}\text{Sr}_{2.26})\text{Fe}_2\text{O}_x$  содержит сателлиты первого и второго порядков вдоль оси  $b$ , а для  $\text{Bi}_2(\text{Bi}_{0.28}\text{Sr}_{2.5})\text{Fe}_2\text{O}_x$  сателлиты отсутствуют.



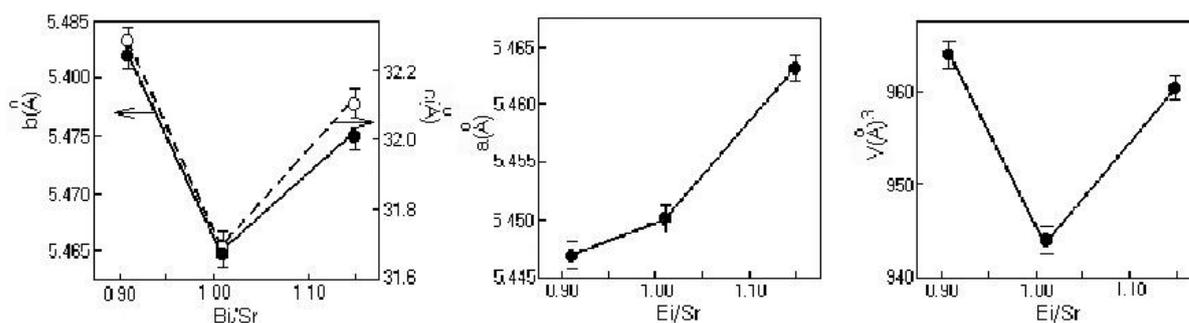
**Рисунок 2.23.** Рентгеновские дифракционные картины ряда плоскостей обратной решетки  $(hk0)$  для (a) образцов  $\text{Bi}_2(\text{Bi}_{0.28}\text{Sr}_{2.5})\text{Fe}_2\text{O}_x$  с немодулированной структурой (образец 1) и (b) образцов  $\text{Bi}_2(\text{Bi}_{0.61}\text{Sr}_{2.26})\text{Fe}_2\text{O}_x$  с модулированной (образец 3)[89].

Кроме сателлитов дифракционные картины для обоих образцов схожие. Условия систематических отражений:  $(hk0)$ :  $k=2n$ . Анализ интенсивностей рефлексов, полученных на CAD4, показывает, что структура в обоих случаях моноклинная и условия отражения для базисной структуры относятся к пространственной группе  $A2$ . Параметры решетки для образцов с модулированной (образец 3) и немодулированной (образец 1) структурой приведены в таблице 2.12 [89]. Волновой вектор для модулированной структуры (образец 3)  $q^*=0.215b^*+1/2c^*$ .

Параметры решетки для образца 2 с более высокой симметрией также приведены в таблице 2.12. Тенденция поведения параметров решетки как функция соотношения Bi/Sr показана на рисунке 2.24 [89].

**Таблица 2.12.** Параметры решетки для модулированного (образец 3) и немодулированного (образец 1) образцов  $^{232}\text{Fe}$ . Параметры решетки для образца 2 с более высокой симметрией, исследованного выше, также приведены в таблице [89]

№ образца	Bi/Sr	$a$ , Å	$b$ , Å	$c$ , Å	$\beta$	$V$ , Å <sup>3</sup>	$q$	Структура
1	0.91	5.4471(9)	5.4817(7)	32.2899(33)	99.72	964		Монокл.
2	1.01	5.450(2)	5.465(2)	31.696(3)		944	0.2	Орторомб.
3	1.15	5.4633(9)	5.4748(9)	32.1058(14)	99.73	960	0.215	Монокл.

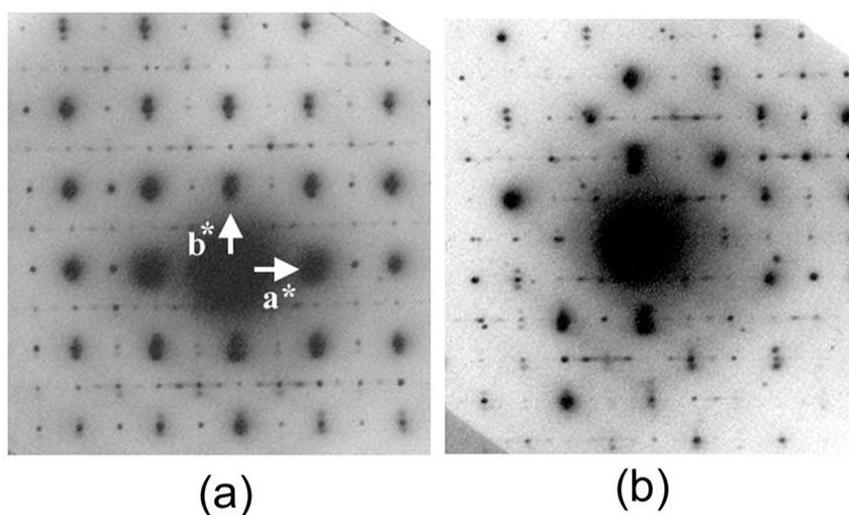


**Рисунок 2.24.** Поведение параметров решетки  $b$ ,  $c$  и  $a$  и объема решетки в зависимости от изменения отношения Bi/Sr в соединении  $^{232}\text{Fe}$  [89].

По данным таблицы 2.12 отклонение (как в одну, так и в другую стороны) содержания висмута от состава образца 2, во-первых, приводит к переходу от орторомбической структуры к моноклинной. Образец 2 с более высокой симметрией окружения для краткости в дальнейшем будем называть образцом с оптимальным составом. Во-вторых, это приводит к возрастанию объема ячейки и параметров решетки  $c$  и  $b$  при отклонении от оптимального состава, параметр  $a$  растет с увеличением содержания висмута (рисунок 2.24) [89]. В-третьих, увеличение содержания висмута относительно образца с более высокой симметрией приводит к росту вектора модуляции, т.е. длина

волны модуляции уменьшается. При уменьшении содержания висмута модуляция структуры рентгеновскими методами не выявляется.

Просвечивающая электронная микроскопия (ТЕМ). На рисунке 2.25 представлены электронограммы образцов 1 и 3, соответствующие двум соотношениям  $\text{Bi/Sr}=0,91$  и  $\text{Bi/Sr}=1,15$  [89]. Сопоставление электронограмм показывает, что заметного изменения основных и сверхструктурных рефлексов не происходит, т.е. модуляция наблюдается как для образца 1, так и для образца 3.



**Рисунок 2.25.** Электрон-дифракционные картины монокристаллических образцов 1 (а) и 3 (б), полученных в колонне микроскопа при комнатной температуре [89].

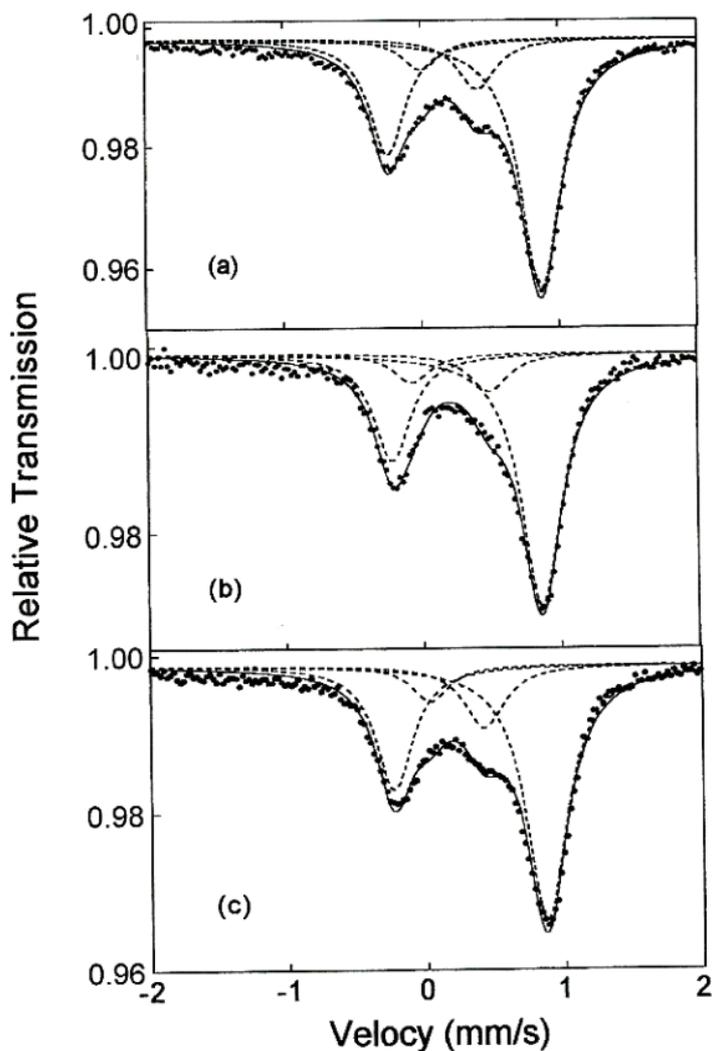
Однако анализ большого количества электронограмм обоих образцов показывает, что некоторое различие между ними все-таки наблюдается. Области со сверхструктурными рефлексами для образца 1 реже наблюдаются на электронограмме. Сравнение полученных электронограмм с электронограммой образца 2 с более высокой симметрией не выявило каких-либо заметных различий между ними.

Следует, однако, отметить, что наличие сверхструктурных отражений для двух исследуемых образцов 1 и 3 существенно зависит от ориентации кристалла относительно оси пучка электронов. Даже незначительные отклонения нормали к плоскости  $(hk0)$  от оси пучка ( $\sim 0,5^\circ \div 1^\circ$ ) заметно изменяют соотношения яркости основных и сверхструктурных отражений. Связано это, по-видимому, с небольшой моноклинностью ( $\beta \approx 99^\circ$ ), наблюдаемой методом рентгенограмм качания.

Анализ полученных данных показывает, что рентгеновские и электрон-дифракционные исследования дают отличающиеся результаты. Из рентгеновских данных следует, что для образца 1 модуляция отсутствует, в то время как электрон-дифракционные данные показывают заметную модуляцию. Такое различие может быть в первую очередь связано с разными объемами кристаллов, на которых происходит рассеяние рентгеновского и электронного излучений (для рентгеновских методов диаметр пучка составляет порядка 0,1mm, в то время как электронный зонд может иметь размеры около 100Å). Для рентгеновских методов исследуемый образец «купаются» в пучке и, следовательно, в дифракции участвуют все блоки образца. Если принять во внимание, что модуляция может носить островковый характер, как в образцах с частичным замещением  $V_i$  на  $Pb$ , суммарная дифракционная картина будет сильно зависеть от общего объема островков, имеющих структурную модуляцию. С другой стороны, в методах электронной дифракции в пучок электронов попадает в лучшем случае два - три островка и, следовательно, будет наблюдаться суперпозиция только двух - трех дифракционных картин. Поэтому вероятность наблюдения модуляции в этом случае, безусловно, выше. Следовательно, можно утверждать, что никакого противоречия между рентгеновскими и электрон-дифракционными данными не существует. Полученные результаты можно объяснить тем, что,

если содержание висмута меньше оптимального, то происходит нарушение сплошной модуляции и она становится островковой.

Мессбауэровские исследования. Мессбауэровские спектры монокристаллических образцов  $^{232}\text{Fe}$  с разным отношением  $\text{Bi}/\text{Sr}$ , снятые при комнатной температуре, приведены на рисунке 2.26 [89]. Параметры мессбауэровских спектров (квадрупольные расщепления, изомерные сдвиги, ширины линий на половине высоты, относительные интенсивности) приведены в таблице 2.13 [89].



**Рисунок 2.26.**

Мессбауэровские спектры монокристаллических образцов 1 (а), 2 (б) и 3 (с), снятые при комнатной температуре [89].

Получение точных позиций линий дублета D-2 было затруднено из-за большой экспериментальной ошибки, которая обусловлена малой интенсивностью этого дублета и плохим разрешением дублетов из-за их перекрытия.

**Таблица 2.13.**  $^{57}\text{Fe}$  мессбауэровские параметры, полученные при комнатной температуре, для монокристаллических образцов  $^{232}\text{Fe}$  с разным соотношением Bi/Sr. D-1 и D-2 – квадрупольно-расщепленные дублеты;  $\Delta$  – квадрупольное расщепление (mm/s); IS – изомерный сдвиг относительно ОЦК Fe при комнатной температуре (mm/s);  $\Gamma$  – ширина линии на половине высоты (FWHM) (mm/s); A – относительная интенсивность дублета (%) [89]

Номер образца	Bi/Sr	D-1				D-2			
		$\Delta$	IS	$\Gamma$	A,%	$\Delta$	IS	$\Gamma$	A,%
1	0.91	1.08	0.31	0.35	85	0.44	0.18	0.35	15
2	1.01	1.02	0.31	0.36	81	0.47	0.18	0.32	19
3	1.15	1.07	0.31	0.35	81	0.42	0.19	0.37	19

Как показано выше по рентгеновскому анализу, атом Fe, расположенный в узле волны модуляции по  $b$  или близко к нему, имеет значительно менее искаженный октаэдр, что согласуется с мессбауэровскими данными: появлением дублета с меньшей величиной квадрупольного расщепления.

Согласно полученным мессбауэровским данным по исследованию монокристаллических образцов  $^{232}\text{Fe}$  с разным соотношением Bi/Sr:

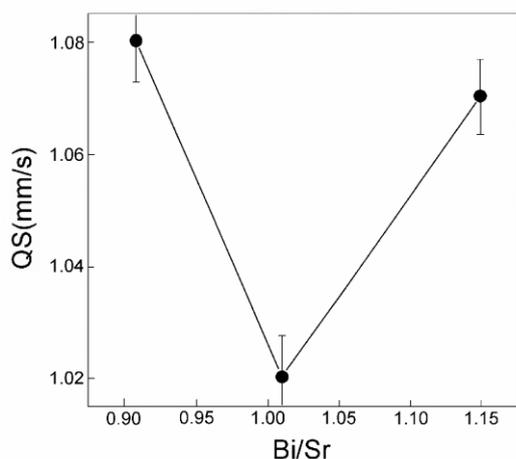
- величина  $\Delta$  для дублета D-1 (более искаженный октаэдр) растет как с увеличением, так и с уменьшением содержания висмута относительно образца с оптимальным составом, причем минимальное  $\Delta$  соответствует образцу 2 с более высокой симметрией (1.02mm/s) (рисунок 2.27) [89].

- вклад подспектра D-1 с уменьшением содержания висмута слегка увеличивается (таблица 2.13).

Выше уже отмечалось, что при синтезе практически невозможно получить монокристаллы Bi купратов и ферратов стехиометрического

состава [5,33,34,52,60,68,90,91], всегда присутствует избыток Bi и недостаток Sr, причем недостаток стронция, как правило, превышает избыток висмута.

Так, например, в работе [52] показано, что в синтезированном однофазном образце для номинальной композиции  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+d}$  молярное отношение Bi:Sr:Ca отличается от 2:2:1:2, существует избыток висмута.



**Рисунок 2.27.** Величина квадрупольного расщепления для дублета D-1 как функция отношения Bi/Sr [89].

Кроме того, для двух образцов, синтезированных в разных условиях и с существенно разным количеством избыточного кислорода ( $\delta=0.08$  и  $0.2$ ), длины волн модуляции практически одинаковые ( $4.70$  и  $4.71$ , соответственно). С другой стороны, в работе [52] установлено, что при отжиге в аргоне длина волны модуляции растет от  $4.71$  ( $q=0.212$ ) до  $4.77$  ( $q=0.21$ ) и уменьшается до  $4.65$  ( $q=0.215$ ) при кислородном отжиге в  $100$  бар, то есть для данного распределения катионов висмута и стронция увеличение содержания кислорода ведет к уменьшению длины волны модуляции (увеличению вектора модуляции). Можно заключить, что вариация кислорода является не единственным фактором, влияющим на параметры структурной модуляции в висмутовых соединениях, необходимо также учитывать Bi/Sr соотношение и особенно распределение висмута на стронциевых местах. В любом случае избыток кислорода нельзя рассматривать как единственный источник модуляции.

Существующее в литературе разногласие в данных по  $q$  для соединения  $^{232}\text{Fe}$ , скорее всего, связано с разным соотношением Bi/Sr, т.е. с

разным избыточным содержанием  $\text{Bi}$ , что и приводит к разбросу в величине параметра модуляции.

Нами экспериментально установлено, что соединение  $^{232}\text{Fe}$  легче всего синтезируется с композицией  $\text{Bi}_2(\text{Bi}_{0.4}\text{Sr}_{2.4})\text{Fe}_2\text{O}_9$ , которое мы называем составом с более высокой симметрией (оптимальный состав).

В  $^{232}\text{Fe}$  с оптимальным составом, когда избыток висмута, который, как предполагаем, находится в стронциевых местах, составляет  $\sim 0.4$ , модуляция соразмерная и  $q=0.2$ , это означает, что в каждой пятой ячейке в стронциевом слое появляется атом висмута, уменьшающий несоответствие. Такое предположение согласуется с полученными экспериментальными данными: один атом железа имеет слабо искаженное окружение и четыре атома железа находятся в сильно искаженном окружении. Увеличение содержания висмута, т.е. увеличение количества висмута на стронциевых местах, должно приводить к уменьшению длины волны модуляции (к увеличению вектора модуляции), что наблюдается экспериментально: для образца 3,  $q=0.215$ . Когда избыточного висмута меньше оптимального количества, рентген перестает чувствовать модуляцию, тогда как в электронной микроскопии модуляция наблюдается. Однако, точность в определении параметра  $q$  по электронной микроскопии значительно уступает рентгеновским данным и не позволяет получить второй и тем более третий знак.

Кроме того при отклонении состава в обе стороны от образца с оптимальным составом увеличивается искажение окружения: растут параметры решетки  $b$  и  $c$ , структура становится моноклинной, величина квадрупольного расщепления для дублета D-1 растет с 1.02 mm/s для образца 2 до  $\sim 1.08$  mm/s для образцов 1 и 3. По всей видимости, из-за этого намного труднее синтезировать образцы с составом отличным от оптимального и невозможно получить образцы со стехиометрическим составом. Все сказанное относится только к монокристаллам. Керамические образцы, как правило, неоднородные и неоднородные, чувствительность рентгеновских

методов в лучшем случае составляет ~5%, поэтому надежные результаты по исследованию модуляции на таких образцах получить достаточно трудно.

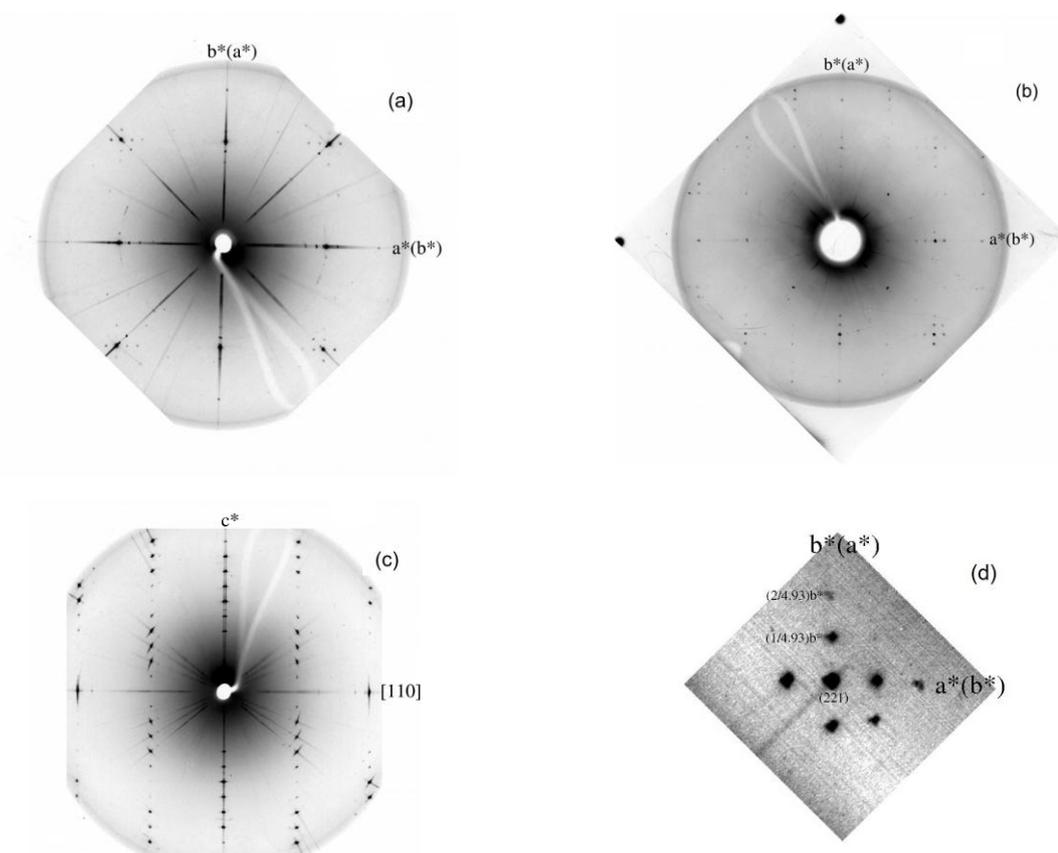
Анализ литературных и полученных нами экспериментальных данных позволяет сделать предположение, что решеточное несоответствие между двойным слоем  $(\text{BiO})_2$  и перовскитным блоком [5] в данном случае лучше всего подходит в качестве основы модели для объяснения причин структурной модуляции в Bi соединениях.

## 2.8. Влияние добавление Sr слоя в соединение $232\text{Fe}$ на структурную модуляцию [92]

Как уже отмечалось, в  $\text{Bi}$  соединениях с модулированной структурой введение или удаление целых катионных слоев позволяет существенно менять длину волны модуляции в рамках структуры, изменять характер смещений атомов [5,28,32]. В отличие от интенсивно исследуемых сверхпроводящих соединений  $\text{Bi-2223Cu}$ ,  $\text{Bi-2212Cu}$  и  $\text{Bi-2201Cu}$  структура соединения  $\text{Bi-2222Cu}$  ( $242\text{Cu}$ ) наименее изучена. Частично это может быть связано с проблемой выращивания монокристаллов необходимого качества. В литературе существуют дифракционные данные по усредненной структуре только керамических образцов купрата  $\text{Bi-2222Cu}$  [54] и феррата  $\text{Bi-242Fe}$  [55,56]. До настоящего времени нет данных по исследованию монокристаллов  $\text{Bi-242Fe}$ . Поэтому представляло интерес синтезировать и провести структурные исследования висмутового феррата  $\text{Bi}_2\text{Sr}_4\text{Fe}_2\text{O}_{10}$  ( $\text{Bi-242Fe}$ ), т.е. влияния дополнительного слоя  $\text{Sr-O}$ , введенного в структуру  $\text{Bi-232Fe}$ , и сравнить полученное соединение с  $\text{Bi-232Fe}$ ,  $\text{Bi-2222Cu}$ .

Выращенные нами монокристаллы соединения  $\text{Bi}_2\text{Sr}_4\text{Fe}_2\text{O}_{10}$  ( $242\text{Fe}$ ) исследованы методами рентгеноструктурного анализа (XRD), электронной микроскопии (ТЕМ) и ядерной гамма резонансной спектроскопии [92].

Рентгеноструктурные исследования. Рентгенограммы прецессии плоскостей обратного пространства  $hk0$ ,  $hk1$  для кристалла  $242\text{Fe}$  показаны на рисунке 2.28 [92]. Структуру  $\text{Bi-242Fe}$  фазы можно рассматривать как орторомбическую псевдотетрагональную с симметрией  $mmm$  класса Лауэ. Кристаллы характеризуются усредненной орторомбической ячейкой с параметрами решетки  $a=5.4227(7)\text{\AA}$ ,  $b=5.4248(8)\text{\AA}$  and  $c=18.600(3)\text{\AA}$ .



**Рисунок 2.28.** Дифракционные картины плоскостей обратного пространства (a)  $(hk0)$ , (b)  $(hk1)$  и (c)  $(hkl)$  для кристалла  $^{242}\text{Fe}$ . Прецессионные рентгенограммы  $\text{Vi-}^{242}(\text{Fe})$ ; излучение  $\text{CuK}_\alpha$ ,  $\text{Ni}$  фильтр. Наличие сателлитов показано на рисунке а и b, которые представляют  $(hk0)$  и  $(hk1)$  net плоскости, соответственно. Для ясности на рисунке d представлен и индцирован фрагмент рисунка b [92].

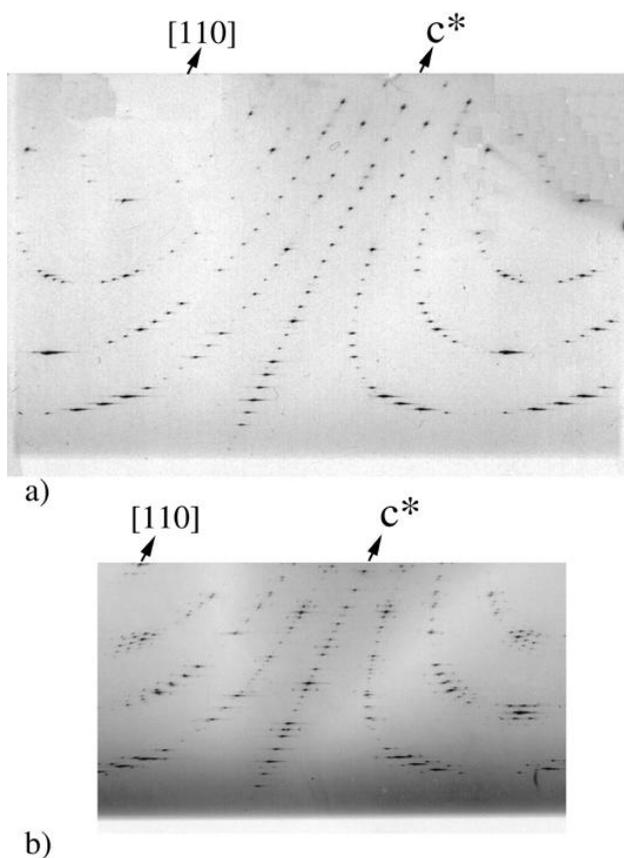
На дифракционных картинах (рисунок 2.28 а,б,д) наблюдаются сателлиты первого и второго порядка вдоль направления  $\mathbf{a}^*$  и  $\mathbf{b}^*$  с интервалами  $(1/4.97)\mathbf{b}^*$  и  $(2/4.97)\mathbf{b}^*$  от основных рефлексов. Распределение сателлитных пятен можно объяснить существованием в реальной структуре  $90^\circ$  закрученных (twist) доменов, у которых орторомбические оси  $a$  и  $b$  взаимно меняются. Такого рода домены в  $\text{Vi-ВТСП}$  были описаны в работах [93,94] Chen *et al.* (1988) и Scheck *et al.*(1989). Учитывая этот тип превращения, можно описать сателлитные пятна на рисунке 2.28 как образованные от сателлитов вдоль  $\mathbf{b}^*$ , т.е. предполагая, что кристалл  $\text{Vi-}^{242}\text{Fe}$  подобно другим  $\text{Vi}$  сверхпроводникам имеет структурную модуляцию

вдоль орторомбической  $b$  оси. В этом случае  $\mathbf{b}^*$ -сателлиты при повороте на  $90^\circ$  вокруг  $c$  оси в закрученных (twist) доменах дают сателлиты во взаимно перпендикулярном направлении  $\mathbf{a}^*$ , как показано на рисунке 2.28.

Twist домены приводят к появлению псевдотетрагональной симметрии на рентгенограммах. При индексировании дифракционных пятен, исходя из выбора орторомбической ячейки и учитывая twist домены, условия существования отражений определяются как:  $(hk0): h=2n$  and  $(h00): h=2n$ . Это соответствует примитивной ячейке симметрии  $Pmma$  /Пр.гр. No.51/. Наличие в наборе интенсивностей рефлексов слабых  $(hkl): h+k=2n+1$  и интенсивных  $(hkl): h+k=2n$  отражений показывает, что структура характеризуется небольшими отклонениями от идеальной базоцентрированной (например,  $Smma$ ). На дифракционных картинах рисунке 1 наблюдаются диффузные полосы и некоторые дополнительные пятна. Скорее всего, они связаны с несовершенством кристалла и возможной нерегулярностью границ  $90^\circ$  twist доменов.

Наличие относительно сильных сателлитов более высокого порядка, соответствующих гармоникам волнового вектора, говорит о несинусоидальном характере модуляции. Присутствие компоненты  $c$  в волновом векторе модуляции исследуемого соединения определено методом Вайсенберга. На рисунке 2.29 а и б показана одна и та же область осевой зоны  $[1-10]$ , полученная при использовании узкой и широкой щелей [92]. Рисунок 2.29 а, полученный с узкой щелью, содержит основные рефлексы. Использование широкой щели позволяет наблюдать наряду с основными рефлексами сателлиты, расположенные на расстоянии  $(1/4.93)\mathbf{b}^*$  от основных пиков.

В отражении  $(00l)$  сателлиты позиционируются в  $1/2\mathbf{c}^*$ . Таким образом, волновой вектор модуляции  $(0,1; 4.93, 1; 2)$  соединения  $\text{Vi-242Fe}$  кроме несоразмерной компоненты вдоль  $b$ , волновой вектор которой  $\mathbf{q}=0.201\mathbf{b}^*+\mathbf{c}^*/2$ , имеет соразмерную компоненту вдоль  $c$ .

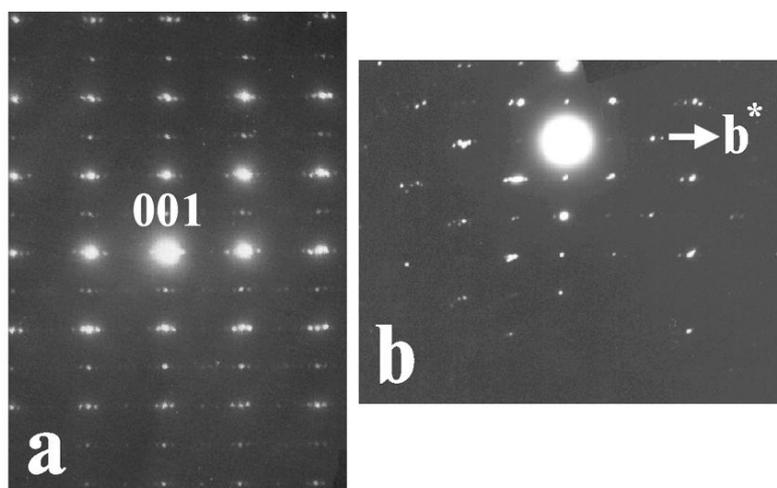


**Рисунок 2.29.** Половина рентгенограммы Вайсенберга монокристалла Bi-242Fe, установленного вдоль  $[1-10]$ : отражения ( $hkl$ ). Монохроматическое излучение  $\text{MoK}_\alpha$ : (а) полученной с узкой щели и представляющей основные отражения; (б) полученной с широкой щели, чтобы показать сателлиты вместе с основными отражениями [92].

Электронная микроскопия. Анализ полученных ТЕМ-изображений и электронограмм показывает, что исследуемые кристаллы имеют множество разнообразных ростовых дефектов. Кристаллы, как правило, состоят из сросшихся блоков, поэтому приходится выбирать наиболее совершенные участки для получения однозначно интерпретируемых снимков.

Среди полученного дифракционного материала наблюдается два типа электронограмм: электронограммы, на которых хорошо просматриваются сателлиты основных рефлексов, связанные с модуляцией вдоль направления  $\mathbf{b}^*$  (доля таких электронограмм составляет абсолютное большинство - приблизительно 95%); и электронограммы, на которых лишь на некоторых (на одном, иногда на двух) рефлексах (в основном высоких порядков) наблюдаются сателлиты вдоль направления  $\mathbf{a}^*$  (доля таких участков составляет около 5%). Нагревание до  $600^\circ\text{C}$  не меняет сколько-нибудь

существенно описанную картину. На рисунке 2.30 а и б приведены характерные электронограммы, полученные на одном и том же образце при комнатной температуре до и после нагревания до  $600^{\circ}\text{C}$  в колонне микроскопа ( $10^{-5}\div 10^{-6}\text{ torr}$ ). Сопоставление электронограмм показывает, что значительная часть рефлексов на рисунке 2.30 б после нагревания и последующего охлаждения до комнатной температуры состоит из нескольких отдельных близко расположенных пятен [92]. Это указывает на то, что кристалл, по-видимому, в процессе термообработки растрескивается на несколько блоков.



**Рисунок 2.30.** Электронограммы одного и того же участка образца, полученные при комнатной температуре. а) - до нагревания, б) - после нагревания до  $600^{\circ}\text{C}$  и последующего охлаждения до комнатной температуры в колонне микроскопа. (вакуум  $10^{-5}\div 10^{-6}\text{ torr}$ ) [92].

Такие домены на электронограммах могут проявляться в виде сателлитов во взаимно перпендикулярных направлениях. Поэтому возможно появление модуляции по  $\mathbf{a}^*$  и по  $\mathbf{b}^*$ .

В отличие от рентгеновских данных в электронной микроскопии область, облучаемая электронным пучком, составляет всего несколько сотен квадратных ангстрем, в то время как в рентгеновском эксперименте облучаемая область может составлять порядка  $0,5\text{ мм}^2$ , и поэтому в эту

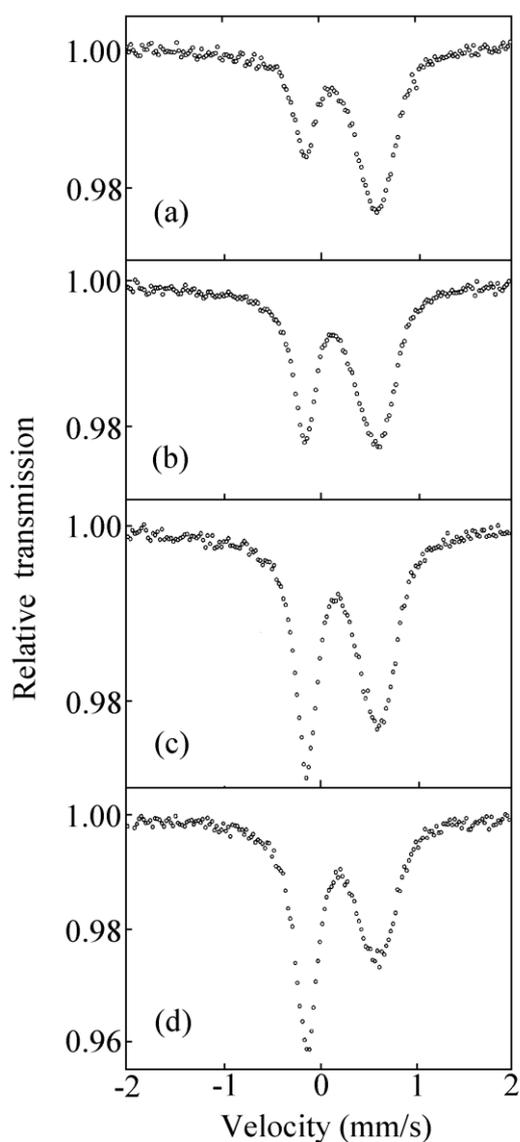
область может попадать значительное количество псевдодвойниковых доменов. Поэтому на рентгеновских дифракционных картинах возможность увидеть модуляционные рефлексы вдоль двух направлений более вероятна. Псевдодвойникование наблюдалось и ранее [95].

Полученные данные детального исследования прецессии с использованием рентгеновских дифракционных схем Вайсенберга, а также локальных методов электронной дифракции и электронной микроскопии допускают непротиворечивое толкование структуры как модулированной с волновым вектором  $\mathbf{q}=0.201\mathbf{b}^*+\mathbf{c}^*/2$ .

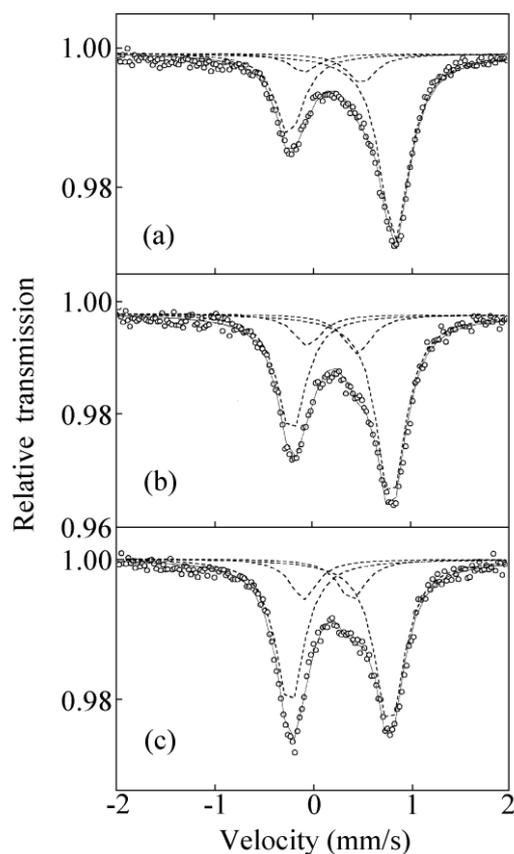
Из анализа данных следует, что в структуре могут существовать  $90^\circ$  twist домены (два типа ориентационных состояний, повернутых друг относительно друга на  $90^\circ$ ).

Мессбауэровские данные. Мессбауэровские спектры монокристаллического образца  $^{242}\text{Fe}$ , снятые при комнатной температуре, приведены на рисунке 2.31 для разной геометрии съемки [92]. Ниже будет проведено сравнение мессбауэровских данных соединения  $^{242}\text{Fe}$  с исследованным нами соединением  $^{232}\text{Fe}$ , который приведен на рисунке 2.32 [92]. Параметры мессбауэровских спектров для обоих соединений приведены в таблице 2.14 [92]. Из полученных данных следует, что главное отличие соединений заключается в том, что для соединения  $^{242}\text{Fe}$  вероятность эффекта Мессбауэра сильно меняется от угла между направлением гамма-квантов и кристаллографической осью  $c$ .

Следует отметить, что если мессбауэровские параметры  $\Delta$  и  $IS$   $^{57}\text{Fe}$  ферратов  $^{2212}\text{Fe}$  и  $^{232}\text{Fe}$  (замещение слоя Ca на слой Sr-O) очень близки, то спектры соединения  $^{242}\text{Fe}$  (введение дополнительного слоя Sr-O) существенно отличаются от вышеупомянутых:



**Рисунок 2.31.**  $^{57}\text{Fe}$  Мессбауэровские спектры, снятые при комнатной температуре, монокристаллического образца  $^{242}\text{Fe}$  для разных ориентаций монокристаллов; углы между осью  $c$  и направлением гамма-лучей: (a) –  $0^\circ$ , (b) –  $30^\circ$ , (c) –  $45^\circ$ , (d) –  $60^\circ$  [92].



**Рисунок 2.32.**  $^{57}\text{Fe}$  Мессбауэровские спектры, снятые при комнатной температуре, монокристаллического образца  $^{232}\text{Fe}$  для разных ориентаций монокристаллов; углы между осью  $c$  и направлением гамма-лучей: (a) –  $0^\circ$ , (b) –  $30^\circ$ , (c) –  $45^\circ$  [92].

первая линия дублета очень узкая, вторая - почти в два раза шире;  
 форма линий гладкая без каких-либо особенностей;  
 усредненное значение  $\Delta=0.73\text{mm/s}$  значительно меньше, чем у  $^{232}\text{Fe}$   
 для основного дублета,  $1.02\text{mm/s}$ .

**Таблица 2.14.**  $^{57}\text{Fe}$  мессбауэровские параметры, снятые при комнатной температуре, для монокристаллических образцов  $^{242}\text{Fe}$  и  $^{232}\text{Fe}$ . D, D-1 и D-2 - квадрупольно-расщепленные дублеты;  $\Delta$  – квадрупольное расщепление (mm/s); IS – изомерный сдвиг относительно ОЦК Fe при комнатной температуре (mm/s);  $\Gamma$  - ширина на половине высоты (FWHM) (mm/s); "+", "-" – правая и левая линии дублета, соответственно; I+/I- - усредненное отношение интенсивностей линий;  $\theta$  - угол между осью с и направлением гамма-лучей;  $f'(\theta)$  – вероятность эффекта Мессбауэра для разных ориентаций монокристаллов [92].

Sample	$\theta$	$f'(\theta)$	D-1				D-2				I+/I-
			$\Delta$	IS	$\Gamma^-$	$\Gamma^+$	$\Delta$	IS	$\Gamma^-$	$\Gamma^+$	
242Fe Single crystal	0	0.04	0.73	0.22	0.42						2.87
	30	0.04	0.73	0.23	0.42						1.87
	45	0.05	0.73	0.22	0.42						1.40
	60	0.06	0.73	0.22	0.42						1.03
232Fe Single crystal	0	0.06	1.02	0.31	0.36	0.36	0.47	0.18	0.32	0.32	
	30	0.07	1.02	0.31	0.36	0.36	0.47	0.20	0.32	0.32	
	45	0.06	1.02	0.31	0.36	0.36	0.47	0.18	0.32	0.32	
242Fe Polycryst	0	0.04	0.84	0.28	0.38	0.38	0.52	0.16	0.48	0.48	1.55
	60	0.03	0.85	0.29	0.38	0.38	0.52	0.16	0.48	0.48	1.66

Выше было показано из анализа мессбауэровских спектров, что в соединении  $^{232}\text{Fe}$  с модулированной структурой ( $\mathbf{q}=0.2\mathbf{b}^*+\mathbf{c}^*$ , пятикратное увеличение элементарной ячейки) железо образует две группы атомов со слабо и сильно искаженным окружением ( $\Delta(\text{D-1})=1.02\text{mm/s}$ ,  $\Delta(\text{D-2})=0.47\text{mm/s}$ , т.е. квадрупольные расщепления отличаются почти в два раза). Причем D-1 должен включать в себя 4 подспектра, для которых разброс в  $\Delta$  небольшой.

Из полученных нами рентгеновских данных для соединения  $^{242}\text{Fe}$  следует, что волновой вектор модуляции  $\mathbf{q}=0.201\mathbf{b}^*+\mathbf{c}^*/2$ , близок к волновому вектору модуляции соединения  $^{232}\text{Fe}$ . В первом приближении сверхячейку соединения  $^{242}\text{Fe}$  также можно рассматривать как пятикратное увеличение элементарной ячейки, т.е. в сверхячейке существует пять разных окружений атомов железа, котрым должны соответствовать пять подспектров.

Хотя из рентгеновских данных для  $^{242}\text{Fe}$  следует, что модуляция носит не синусоидальный характер, так же как и в  $^{232}\text{Fe}$  кристаллах, но в силу гораздо меньшей величины среднего квадрупольного расщепления и явной зависимости от угла эффекта Мессбауэра не удастся выделить две группы атомов железа, как в  $^{232}\text{Fe}$ . В случае монокристаллов одному локальному окружению должна соответствовать линия с узкой шириной, как у эталонного спектра. Для  $^{242}\text{Fe}$  из большой ширины правой линии спектра следует, что существует распределение квадрупольного расщепления, а наличие малой ширины левой линии, т.е. все левые линии подспектров имеют практически одинаковые позиции, свидетельствует также о распределении изомерного сдвига.

Угловое распределение интенсивности компонент дублета для монокристаллического образца с учетом зависимости вероятности эффекта от угла можно рассчитать по формуле [69]:

$$I_{\pi(\sigma)}(\theta) = f(\theta) \left[ \frac{1}{2} \pm \frac{3 \cos^2 \theta - 1}{8(1 + \eta^2/3)^{1/2}} \right]$$

где  $\eta = (V_{xx} - V_{yy})/V_{zz}$  - параметр асимметрии,  $f(\theta)$  - вероятность эффекта в зависимости от угла съемки образца.

Анализ полученных данных (таблица 2.14) показывает, что вероятность эффекта заметно зависит от угла съемки образца, тогда как такой эффект не наблюдается в пределах ошибки измерения для соединения  $^{232}\text{Fe}$ .

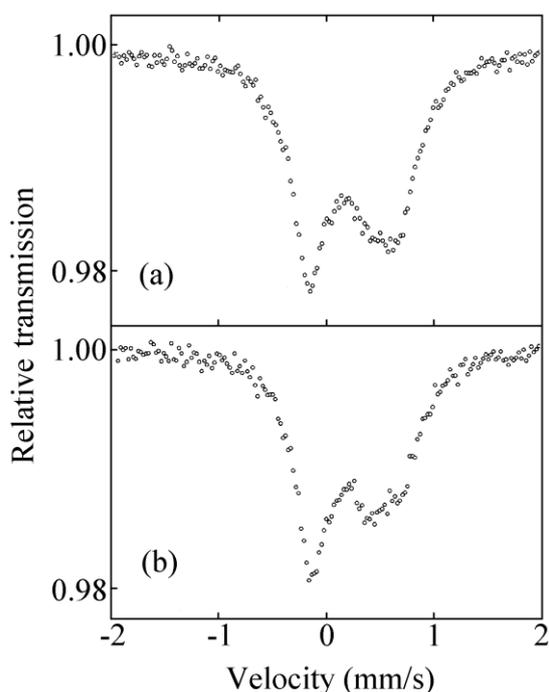
Это может быть связано, как отмечалось выше, с наличием анизотропии фактора Дебая-Валлера [96].

Анизотропия фактора Дебая-Валлера наблюдалась на поликристаллическом соединении  $\text{PbSr}_4\text{Fe}_2\text{O}_9$  в работах [97,98]. Авторами на основании порошковых нейтронографических данных были получены параметры сильных термических смещений вдоль направлений  $a$  и  $b$

( $U_{11}=U_{22}=0.0709\text{\AA}$ ,  $U_{33}=0.0277\text{\AA}$ ) [97]. Пространственная группа -  $I4/mmm$ , локальная симметрия атомов Fe -  $4mm$ .

Существует значительная разница между нашим  $^{242}\text{Fe}$  образцом и  $\text{PbSr}_4\text{Fe}_2\text{O}_9$  [97,98]. Для  $\text{PbSr}_4\text{Fe}_2\text{O}_9$  дифракционные данные показывают наличие срастания двух структур (сателлиты на дифрактограммах не наблюдаются), для  $^{242}\text{Fe}$ , как уже было сказано выше, структура модулированная (на дифрактограммах и электронограммах наблюдаются сателлиты основных рефлексов, связанные с модуляцией структуры).

Нами были проведены мессбауэровские измерения на порошке из монокристаллов соединения  $^{242}\text{Fe}$  для двух геометрий съемки (рисунок 2.33) [92]. Полученные спектры аналогичны спектру работы [97], наблюдается узкая левая линия спектра и существенно более широкая правая линия.



**Рисунок 2.33.**  $^{57}\text{Fe}$  Мессбауэровские спектры, снятые при комнатной температуре, на порошке из монокристаллов  $^{242}\text{Fe}$  для разных ориентаций образца; углы между осью  $c$  и направлением  $\gamma$ -излучения: (a)  $0^\circ$ , (b)  $60^\circ$  [92].

К уширению линий могут приводить релаксационные эффекты, но в этом случае уширение не должно зависеть от направления наблюдения. Анизотропия Дебая-Валлера вызывает уширение лишь тех линий, которые

соответствуют гамма-квантам, испускаемым в определенном направлении, а именно вдоль направления наиболее легкого безотдачного поглощения.

В работе [97] приведен спектр, аналогичный показанному, который аппроксимировался двумя дублетами, так как структура  $\text{PbSr}_4\text{Fe}_2\text{O}_9$  рассматривается как срастание двух структур, причем левые линии подспектров находятся практически в одинаковых позициях. Ширина линий второго дублета (0.22mm/s) значительно больше ширины линий первого дублета (0.34mm/s). В нашем случае структура соединения  $^{242}\text{Fe}$  модулированная, кроме того, исследуются монокристаллические образцы, и подобная обработка спектров была бы некорректной.

Сделанные нами оценки для двух геометрий съемки для порошка из монокристаллов  $^{242}\text{Fe}$  показали, что отношение усредненных интенсивностей линий слегка меняется в зависимости от угла съемки,  $I_+/I_- = 1.55$  для нулевого угла и  $I_+/I_- = 1.66$  для  $60^\circ$  (таблица 2.14).

Поскольку согласно рентгеновским данным в структуре существует пять симметрично неэквивалентных атомов железа, не исключено, что зависимость вероятности эффекта от угла для каждого атома может отличаться. Поэтому корректное разложение спектра в данной ситуации невозможно без учета всех вышеназванных факторов.

Таким образом, на основании полученных данных можно заключить, что в структуре  $\text{Bi-}^{242}\text{Fe}$  существует модуляция, волновой вектор которой  $\mathbf{q} = 0.201\mathbf{b}^* + \mathbf{c}^*/2$ . На основе данных рентгеновских и ТЕМ предполагается наличие в структуре  $90^\circ$  twist-доменов. Вероятно, структура  $\text{Bi-}^{242}\text{Fe}$  близка к  $\text{Bi-}^{2222}\text{Cu}$  с вектором модуляции  $(0, 1/4.5, 1/2)$  [54], но характеризуется большей длиной волны вдоль оси  $b$ . Более того, мы отмечаем, что пространственная группа усредненной структуры в  $\text{Bi-}^{242}\text{Fe}$  отличается от пространственной группы соединения  $\text{Bi-}^{2222}\text{Cu}$ , замещение железом вызывает потерю базового центрирования.

Повышение симметрии окружения при введении дополнительной Sr-O плоскости в решетку подтверждается также мессбауэровскими данными, усредненное значение  $\Delta=0.73\text{mm/s}$  значительно меньше, по сравнению с  $^{232}\text{Fe}$  для основного дублета,  $1.02\text{mm/s}$ , т.е. уменьшается искажение окружения атомов железа. На основании мессбауэровских данных предполагается появление анизотропии фактора Дебая-Валлера.

## 2.9. Об особенностях структурной модуляции в соединениях Bi-ферратов, изоструктурных $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ . Роль кислорода в структурной модуляции [99]

Как отмечалось выше, существует несколько вариантов трактовки структурной модуляции в висмутовых купратах, подробное изложение которых и их сравнение приведено в работе Зандбергена [5]. Из работы следует, что ни одна из существующих моделей не может в полной мере описать все экспериментальные данные. Наиболее разработанной и используемой принято считать модель с фактором избыточного кислорода [25,49], на основе которого удается описывать определенный набор экспериментальных данных для модулированных фаз. Тем не менее, значительная часть модуляционных параметров для купратов и их изоструктурных аналогов - висмутовых ферратов, не укладывается в рамки этой модели, к ним относятся и наши экспериментальные данные по висмутовым ферратам.

В этой связи имеет смысл проанализировать все полученные нами экспериментальные данные и произвести сравнительное рассмотрение экспериментальных характеристик указанных соединений для оценки роли двух основных факторов – избыточное содержание кислорода и катионное замещение [99].

Следует напомнить, что при описании усредненных структур элементарную ячейку для Bi соединений (как купратных, так и ферратных) можно представить в виде двух составляющих: внутренние блоки с перовскитной структурой, разделенные внешними  $(\text{BiO})_2$  слоями. Двойные  $(\text{BiO})_2$  слои вместе со слоями SrO из соседнего перовскитного блока образуют структуру типа каменной соли (рисунок 1.1) [5]. Внутрислоевые расстояния для двух блоков отличаются друг от друга. Из рисунка видно, что стронциевый слой является пограничным между двумя блоками.

В висмутовых купратах атомы меди присутствуют не только в двухвалентном, но и (частично) в трехвалентном состоянии. Этот катионный дисбаланс компенсируется избытком кислорода, который экспериментально зафиксирован при TGA измерениях. Несоответствие между перовскитным блоком и висмутовыми слоями приводит к искажению структуры и атомным смещениям металлических компонент. Модуляция структуры понижает это несоответствие. Согласно модели избыточного кислорода условием появления модуляции является избыточный кислород, который садится в висмутовые плоскости, причем, как считают авторы, периодически, изгибая их. Это приводит к модуляции структуры [25], которая схематически изображается, как синусоидальное искажение плоскостей Sr-Cu-Ca-Cu-Sr и висмутовых слоев (рисунок 1.2 из работы [25]).

Отметим, что применимость модели избыточного кислорода ограничивается соединениями стехиометрического состава. Поэтому представляет интерес рассмотреть эффекты изоморфных замещений, которые позволят оценить возможности более общих подходов.

Рассмотрим здесь монокристаллы двух висмутовых ферратов:  $2212\text{Fe}$  и  $232\text{Fe}$ . Оба соединения принадлежат к структурному семейству ВТСП базового состава  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$  ( $2212\text{Cu}$ ).

Роль атомов железа. Переход от висмутовых купратов к ферратам означает, что атомы двухвалентной меди замещаются на компоненту из группы переходных металлов – железо. Существенно, что согласно нашим мессбауэровским экспериментам атомы железа в ферратных соединениях находятся только в трехвалентном состоянии. Это противоречит предположениям, высказанным в работе [25] о смеси трехвалентного и четырехвалентного железа (по аналогии с двух/трех валентной медью в купратном соединении). Это означает, что избыточного катионного заряда ( $\text{Fe}^{4+}$ ), а значит и избыточного кислорода, в ферратных соединениях не должно быть (это первый фактор, который трудно описать в рамках модели

избыточного кислорода). Тем не менее, несмотря на то, что в висмутовых ферратах нет избыточного заряда, модуляция структуры существует. При таком катионном замещении в перовскитном блоке волновой вектор модуляции меняется от  $q=0.21$  для  $2212\text{Cu}$  до  $q=0.22$  для  $2212\text{Fe}$ .

Поскольку в рассматриваемых соединениях структура модулированная, то в сверхячейке будет несколько неэквивалентных позиций атомов железа в зависимости от параметра модуляции. Мессбауэровский метод позволил выявить, что в сверхрешетке все атомы железа в соответствии с искажением окружения группируются и образуют две группы атомов с сильно и слабо искаженным окружением. В мессбауэровском спектре это соответствует двум дублетам с основным большим и дополнительным малым квадрупольным расщеплением (рисунок 2.3).

В простейшем случае гармонического характера функции смещений атомов модуляцию можно описывать в первом приближении простой синусоидой. В этом варианте мессбауэровский спектр должен содержать один дублет, но с уширенными линиями. Такая суммарная картина спектра задается наложением серии дублетов со слегка отличными характеристиками квадрупольного расщепления. Это не согласуется с реальным мессбауэровским спектром.

Как показывает рентгендифракционный анализ, поля смещений атомов для ВТСП соединений на основе  $\text{Bi}$  и изоморфных им ферратных фазах имеют более сложный характер. На рентген- и электрон-дифракционных картинах этих соединений всегда наблюдаются достаточно сильные сателлитные рефлексы вплоть до четвертого-пятого порядка. Проведенный полнопрофильный анализ рентген-дифракционных спектров с учетом гармоник более высокого порядка показал, что смещения атомов в соединениях висмутовых ферратов описываются «псевдопрямоугольной» функцией, а не синусоидальной зависимостью (рисунок 2.11). За счет различия функций смещения атомов железа и кислорода происходит

изменение форм координационных полиэдров вдоль периода модуляции структуры. Это также позволяет в исследуемых структурах разделить атомы железа на две группы по степени искажения окружения. Такая же картина наблюдается и для других катионных атомов.

Таким образом, результаты полнопрофильного анализа рентгеновских данных подтверждают вывод из мессбауэровских данных о характере искажений в окружении атомов Fe в висмутовых ферратах с модулированной структурой.

Атомы щелочно-земельных элементов. Представленные в данной работе исследования показали, что полное замещение катионов одинаковой валентности ( $\text{Ca}^{2+}$  на  $\text{Sr}^{2+}$ ) в Bi-ферратах фазы  $2212\text{Fe}$  также приводит к изменению длины волны модуляции, причем несоразмерная модуляция ( $q=0.22b^*+c^*$ ) для  $2212\text{Fe}$  меняется на соразмерную ( $q=0.2b^*+c^*$ ) для соединения  $232\text{Fe}$ . Но в этом случае кислородная подсистема остается неизменной, и, таким образом, изменение модуляции связано только с катионным замещением. Это второй фактор, который не укладывается в рамки модели избыточного кислорода, поскольку такое замещение не затрагивает кислородную подсистему.

Варьирование содержания кислорода при отжиге. Предположение, что структурная модуляция контролируется только избыточным кислородом, который располагается в висмутовых слоях, допускает прямую экспериментальную проверку. Известно, что для удаления атомов кислорода с этих позиций можно использовать отжиг в вакууме. Соответствующие электронографические данные по Bi купратам свидетельствуют, что при высокотемпературном вакуумном отжиге модуляция в этих соединениях не исчезает вплоть до момента разрушения структуры [5,26].

Аналогичные исследования феррата  $232\text{Fe}$ , проведенные *in situ* в колонне микроскопа, показали, что интенсивность сверхструктурных рефлексов при вакуумном отжиге ( $10^{-5}$ – $10^{-6}$  torr в колонне микроскопа) вплоть

до  $600^{\circ}\text{C}$  не меняется, т.е. модуляция сохраняется (рисунок 2.21). Это позволяет сделать заключение, что модуляция в  $\text{Bi}$  соединениях мало чувствительна к возможным изменениям в кислородной подсистеме при вакуумной термообработке вопреки модели избыточного кислорода. Отсюда следует, что остается открытым вопрос о существовании и роли избыточного кислорода в решетке, необходимы дополнительные прямые методы его определения.

Отметим, что в работе [52] было исследовано влияние изменения содержания кислорода на структурную модуляцию в висмутовом купрате  $2212\text{Cu}$ . Авторами установлено, что при отжиге в аргоне волновой вектор модуляции уменьшается от  $q=0.212$  до  $q=0.21$  и растет до  $q=0.215$  при отжиге в атмосфере кислорода под давлением в  $100\text{bar}$ . Иными словами, для данного распределения катионов висмута и стронция в искаженных слоях типа каменной соли увеличение содержания кислорода ведет к увеличению волнового вектора модуляции.

Замещение  $\text{Bi}$  на  $\text{Pb}$ . Второй способ удаления избыточного кислорода - это частичное замещение трехвалентных атомов висмута на двухвалентные атомы свинца.

Электронографические исследования  $\text{Bi}$  феррата  $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_y$  показывают, что такое замещение увеличивает длину волны модуляции; при определенных концентрациях  $\text{Pb}$  модуляция практически исчезает [26,28,43]. Здесь следует отметить, что, как правило, исследования проводятся на поликристаллических образцах, в которых содержание свинца варьируется в широких пределах, до  $x=1.0$  и более.

Нами показано, что в монокристаллах предельное содержание свинца составляет  $x=0.2\div 0.25$  для различных  $\text{Bi}$ -соединений. Например, для монокристаллов  $232\text{Fe}$  концентрация свинца достигает  $x=0.25$ .

При электронографическом анализе монокристаллов соединения  $232\text{Fe}$  без примеси свинца дифракционная картина со всех исследуемых участков

образца содержит сателлиты, свидетельствующие о модуляции (рисунок 2.20 а). Как результат введения атомов Pb, в монокристаллах  $^{232}\text{Fe}$  наблюдается изменение параметров модуляции. Начиная с некоторой концентрации Pb ( $0.12 < x < 0.25$ ), в структуре возникают локальные нарушения дальнего порядка модуляционной волны, приводящие к образованию неоднородной структуры. Электрон-дифракционные данные показали, что модуляция сохраняется в локальных участках, а структура становится “островковой”, то есть сочетание областей с модуляцией и без таковой. Дифракционный эффект проявляется 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 сателлитных рефлексов на электронограммах. При дальнейшем увеличении содержания свинца модуляция структуры практически исчезает (рисунок 2.20 б).

Трактовка указанных изменений модулированной структуры при частичном замещении атомов трехвалентного висмута на двухвалентный свинец, возможна не только рамках модели избыточного кислорода. Ниже будут рассмотрены аргументы, допускающие альтернативную схему.

Вариации Bi/Sr. Во многих работах [5,33,34,52,90,91] обращают внимание, что при синтезе сверхпроводящих 2212 купратов, либо ферратов практически невозможно получить монокристаллы стехиометрического состава. Отмечается, что кристаллы всегда характеризуются “нескомпенсированными” отклонениями состава: по атомам Bi – избыток, а по Sr – более существенный недостаток. Так, в работе [52] в однофазном образце для номинальной композиции  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$  молярное отношение Bi:Sr:Ca отличается от 2:2:1; существующий избыток висмута локализован, по-видимому, на позициях дефицита по стронцию. Кроме того, показано, что для двух образцов, с существенно разным избытком кислорода ( $\delta=0.08$  и  $0.2$ ), длина волны модуляции сохраняет почти одинаковые значения (4.70 и 4.71, соответственно). Согласно нашим и литературным [52,90,91] данным,

монокристаллы соединений  $2212\text{Cu}$  и  $2212\text{Fe}$ , как правило, синтезируются с реальным составом типа  $\text{Bi}_{2.1}\text{Sr}_{1.8}\text{CaCu}$ (или  $\text{Fe})_2\text{O}_x$  при небольших вариациях по висмуту.

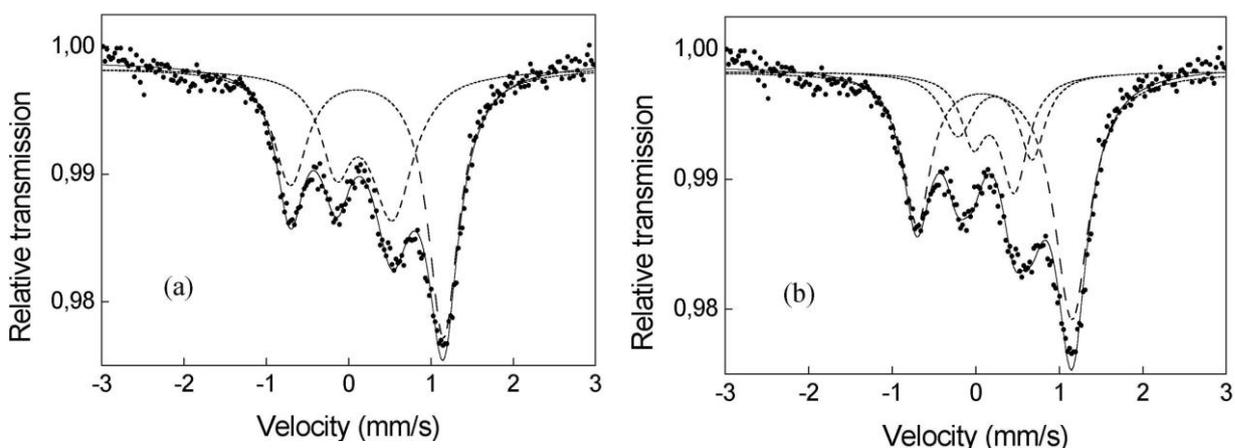
В данной работе были синтезированы монокристаллы  $232\text{Fe}$  с вариациями по избытку висмута, точнее, по соотношению  $\text{Bi}/\text{Sr}$ . Мессбауэровские эксперименты показали, что соединение характеризуется более высокой симметрией окружения, как правило, при оптимальном избытке висмута (композиция  $\text{Bi}_{2.4}\text{Sr}_{2.4}\text{Fe}_2\text{O}_x$ ). При этом искажения в окружении атомов минимальны, а волновой вектор соответствует соразмерной модуляции:  $q=0.2b^*+c^*$ . При отклонении содержания висмута от оптимального состава решетка становится моноклинной, растут объем ячейки  $V$  и параметры решетки  $b$  и  $c$  (рисунок 2.24). На мессбауэровских спектрах отклонение содержания висмута от оптимального содержания (по обе стороны) отображается в росте величины квадрупольного расщепления основного дублета (рисунок 2.27), что соответствует большему искажению симметрии окружения атомов железа. Увеличение содержания висмута относительно оптимального приводит к росту волнового вектора до значения  $q=0.215b^*+c^*$ , модуляция становится несоразмерной.

Экспериментально установлено, что соединение  $232\text{Fe}$  легче всего синтезируется с композицией  $\text{Bi}_{2.4}\text{Sr}_{2.4}\text{Fe}_2\text{O}_y$ , т.е. с оптимальным избытком висмута. Это подтверждается и литературными данными [5,33]. К сожалению, в литературе часто отсутствуют экспериментальные данные о точном составе соединений. Особенно это важно для монокристаллов. Отсутствие таких данных не позволяет пока систематически проследить взаимосвязь между параметром модуляции и избытком висмута в разных соединениях.

Существующие в литературе разночтения в значениях волнового вектора  $\mathbf{q}$  для соединения  $232\text{Fe}$  [25,33,34], по-видимому, связаны с неконтролируемыми вариациями соотношения  $\text{Bi}/\text{Sr}$ .

Приведенные в данной работе экспериментальные результаты по висмутовым соединениям указывают на определенные ограничения применимости модели избыточного кислорода. Это означает, что, вариация кислорода не является единственным и определяющим фактором, влияющим на параметры структурной модуляции в висмутовых соединениях.

О возможном местоположении избыточного кислорода. Для сравнения висмутовых ферратов с купратами были выращены монокристаллы соединения  $2212\text{Cu}$ , легированного железом (5%  $^{57}\text{Fe}$ ), мессбауэровский спектр которого приведен на рисунке 2.35. Для висмутовых купратов, где кроме двухвалентной меди существует небольшое количество трехвалентной меди, авторы известной модели располагают избыточный кислород, связанный с появлением трехвалентной меди, в висмутовом слое.



**Рисунок 2.35.**  $^{57}\text{Fe}$  мессбауэровские спектры, снятые при комнатной температуре, монокристаллических образцов  $2212\text{Cu}+\text{Fe}(5\%)$ . (а) Подгонка двумя дублетами; (б) подгонка тремя дублетами [99].

Наличие двух- и трехвалентной меди, а также наличие модуляции должно соответствовать в мессбауэровском спектре трем подспектрам. На первый взгляд спектр состоит из двух дублетов (рисунок 2.35 а) [99]. Но, во-первых, один из дублетов имеет очень широкие линии ( $\Gamma(\text{D-1})=0.37\text{mm/s}$ ,  $\Gamma(\text{D-2})=0.61\text{mm/s}$ ), которые не поддаются объяснению, и, во-вторых,

соотношение интенсивностей дублетов почти равное, что не согласуется с параметром модуляции ( $q^*=0.21b^*+c^*$ ), т.е. с вкладом от областей с сильно и слабо искаженным окружением.

Подгонка спектра тремя дублетами (рисунок 2.35 б), дает хорошее согласие между экспериментальным и расчетным спектрами и разумные параметры. Атомы  $\text{Cu}^{2+}$  в этом соединении имеют пирамидальное кислородное окружение, и мы приписываем максимальное значение  $\Delta$  дублета D-1, ( $\Delta(\text{D-1})=1.82\text{mm/s}$ ), атомам Fe с этим окружением. Значение  $\Delta(\text{D-2})=0.85\text{mm/s}$  для второго дублета близко к значению  $\Delta(\text{D-1})=1.02\text{mm/s}$  для соединения  $^{2212}\text{Fe}$ , где атомы  $\text{Fe}^{3+}$  имеют октаэдрическое кислородное окружение (в этом случае слой Ca заполнен кислородом). Поэтому мы приписываем значение  $\Delta(\text{D-2})=0.85\text{mm/s}$  атомам Fe в соединении  $^{2212}\text{Cu}$  с октаэдрическим кислородным окружением и связываем его с малым количеством  $\text{Cu}^{3+}$ . Наличие третьего дублета,  $\Delta(\text{D-3})=0.48\text{mm/s}$ , связано со структурной модуляцией, как и в соединении  $^{2212}\text{Fe}$ . Атомы железа во всех трех позициях имеют трехвалентное состояние (изомерные сдвиги  $\text{IS}(\text{D-1})=0.22\text{mm/s}$ ,  $\text{IS}(\text{D-2})=0.23\text{mm/s}$ ,  $\text{IS}(\text{D-3})=0.18\text{mm/s}$ ). Исходя из полученных данных, можно сделать заключение, что в висмутовом купрате избыточный кислород, связанный с наличием трехвалентной меди, скорее всего, располагается в кальциевом слое (появление третьего подспектра, соответствующего октаэдрическому окружению железа), а не в висмутовом, поскольку мессбауэровские параметры отражают, в основном, изменения ближайшего локального окружения. Избыточный кислород в принципе может присутствовать, поскольку избыточный висмут имеет трехвалентное состояние, т.е. появление избыточного заряда может вызвать появление дополнительного компенсирующего кислорода. При этом, как мы полагаем, избыточный кислород лишь дополняет влияние других факторов при возникновении модуляции структуры.

Модуляция, как эффект локального упорядочения атомов избыточного компонента. В предлагаемом нами объяснении структурной модуляции основной акцент сделан на роли перераспределения атомов металлических компонент. Как уже отмечалось выше, существует несоответствие между внутренним перовскитным блоком и внешним блоком типа каменной соли, поэтому структура искажена. Граничным слоем между этими блоками является стронциевый слой, который, по-видимому, и 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 (особенно в монокристаллах), может быть как раз тем необходимым условием, при котором появляется модуляция, при этом избыток висмута располагается на самых напряженных позициях - дефицита по стронцию. В силу наличия модуляции избыточные атомы висмута должны располагаться периодически в указанной группе позиций.

Из полученных экспериментальных данных следует, что в модулированной структуре висмутовых ферратов образуется две группы атомов железа, основная группа с сильным искажением локального окружения и малая группа со слабым искажением локального окружения. Тогда в месте появления избыточных атомов висмута искажение в решетке уменьшается, что соответствует группе атомов с минимально искаженным окружением. В местах, где отсутствуют избыточные атомы висмута, несоответствие и искажение в решетке максимальны (группа атомов с максимально искаженным окружением).

Предполагается, что количество избыточного висмута определяется степенью искажения в стронциевом слое, т.е. степенью несоответствия между перовскитным блоком и висмутовыми слоями. Тогда в разных

соединениях, где существует своя степень несоответствия и степень искажения стронциевого слоя, количество избыточного висмута должно быть разным и, соответственно, периоды модуляции должны отличаться. При катионных замещениях во внутреннем перовскитном блоке меняется степень несоответствия, что влечет изменение параметра модуляции.

Если выдвинутые нами предположения справедливы, то при вакуумном отжиге модуляция не должна меняться, что подтверждается нашими и литературными [5,26] данными.

В работе [5] показано, что чем “толще” перовскитный блок (чем больше в нем слоев), тем меньше смещения атомов, т.е. меньше решеточное несоответствие между двойным слоем  $(\text{BiO})_2$  и перовскитным слоем, и параметр модуляции должен уменьшаться. Такое поведение наблюдается в Bi-феррите  $242\text{Fe}$ , в который вводится дополнительный Sr слой ( $q=0.201$  для  $242\text{Fe}$  по сравнению с  $q=0.22$  для  $2212\text{Fe}$ ). При уменьшении количества слоев в перовскитном блоке решеточное несоответствие увеличивается, и должен расти параметр модуляции, это наблюдается в соединениях с  $n=0$  ( $q=0.25$  для  $2201\text{Cu}$  [5] по сравнению с  $q=0.21$  для  $2212\text{Cu}$ ).

Область существования по шкале концентраций. Полученные экспериментальные данные позволяют рассмотреть общие тенденции влияния отдельных компонент при образовании модулированных структур.

В таблице 2.15 для рассмотренных выше монокристаллических образцов соединения  $232\text{Fe}$  представлен состав в атомных процентах, отнесенный к сумме металлических компонент [99].

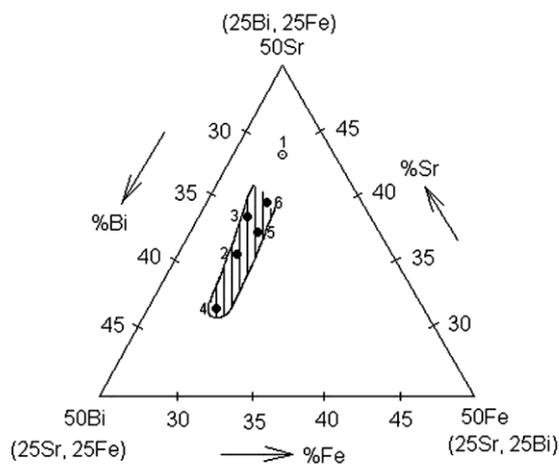
Для наглядности на рисунке 2.36 изображен фрагмент соответствующего концентрационного треугольника, на котором цифры около каждой точки обозначают соответствующий образец из таблицы [99]. Открытый кружок соответствует “идеально-стехиометрическому” составу. Здесь наглядно видно, что соединениям с модулированной структурой сопоставляется определенная фазовая область на треугольнике

концентраций. В этой области содержание атомов железа поддерживается вблизи некоторого стабильного уровня, а соотношение висмут/стронций в определенных рамках оказывается контролирующим параметром для модулированных фаз.

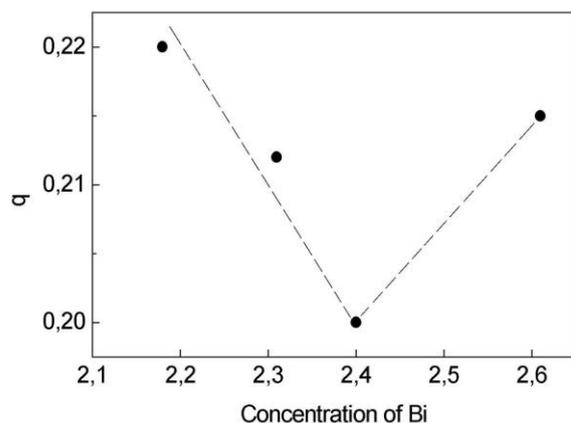
**Таблица 2.15.** Состав в атомных процентах, отнесенный к сумме металлических компонент, для монокристаллических образцов  $^{232}\text{Fe}$  [99]

N	Формула	Bi, %	Sr, %	Fe, %
1	$\text{Bi}_2\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_x$	28.6	42.8	28.6
2	$\text{Bi}_{2.4}\text{Sr}_{2.4}\text{Fe}_2\text{O}_x$	35.3	35.3	29.4
3	$\text{Bi}_{2.28}\text{Sr}_{2.5}\text{Fe}_2\text{O}_x$	33.6	36.9	29.5
4	$\text{Bi}_{2.61}\text{Sr}_{2.26}\text{Fe}_2\text{O}_x$	38.0	32.9	29.1
5	$\text{Bi}_{2.31}\text{Sr}_{2.66}\text{Fe}_2\text{O}_x$	33.1	38.2	28.7
6	$\text{Bi}_{2.18}\text{Sr}_{1.82}\text{Ca}_{0.91}\text{Fe}_2\text{O}_x$	31.6	39.5	28.9

Тенденцию влияния содержания висмута на модулированную структуру для соединений  $^{232}\text{Fe}$  можно проследить на рисунке 2.37 [99]. Здесь видно, что определенный состав ( $\text{Bi}_{2.4}\text{Sr}_{2.4}\text{Fe}_2\text{O}_x$ ) отвечает значению волнового вектора  $q=2.0$ , то есть соразмерной упорядоченной структуре. При отклонении содержания висмута (по обе стороны) от оптимального состава волновой вектор меняется, и модуляция становится несоразмерной.



**Рисунок 2.36.** Фрагмент концентрационного треугольника для соединения  $^{232}\text{Fe}$ . Сплошные кружки соответствуют синтезированным монокристаллам, открытый кружок – стехиометрический состав. Цифры около каждого кружка соответствуют номеру соединения, указанному в таблице. Для образца 6 атомные проценты Sr и Ca объединены [99].



**Рисунок 2.37.** Тенденция поведения параметра модуляции в соединении  $^{232}\text{Fe}$  в зависимости от содержания висмута [99].

Влияние свинца на структурную модуляцию. В этой схеме возможно рассмотреть и влияние изоморфного замещения  $\text{Bi}$  на  $\text{Pb}$ . При частичной замене атомов трехвалентного висмута на двухвалентный свинец учтем роль структурного несоответствия. Так, размещение атомов свинца в висмутовом слое должно понижать степень несоответствия и приводить к уменьшению параметра модуляции. Если же атомы свинца размещаются в позициях висмута в стронциевом слое, то это может приводить к локальному разрушению модуляции, так как нарушается периодичность расположения атомов висмута в стронциевом слое. Нами экспериментально наблюдался именно второй из указанных эффектов. Введение в соединение  $^{232}\text{Fe}$  примеси свинца способствует нарушению непрерывности модуляции по образцу и возникает необычная конфигурация островковой структуры, то есть возникают области с модуляцией и без таковой. Дальнейшее увеличение содержания свинца с определенного уровня сопровождается полным исчезновением модуляционной структуры.

Интересно, что в соединении  $2201(+\text{Pb})$ , согласно данным работы [44], было показано, что кристаллическое несоответствие приводит к модуляции вдоль оси  $b$  между  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  слоя  $\text{BiO}$  и перовскитным блоком. При этом параметр  $b$  уменьшается с ростом содержания  $\text{Pb}$ , по-видимому, за счет согласования на границах между слоями  $\text{BiO}$  и перовскитным блоком. Изменения вектора модуляции, вызванные легированием, в данном случае

возникают из-за изменения в степени несоответствия между слоем BiO и перовскитным блоком.

Анализ экспериментальных литературных данных по висмутовым купратам и наших данных по висмутовым ферратам позволяет предположить вполне определенную связь между избытком висмута, характерным для этих соединений, и структурной модуляцией. Здесь основное взаимодействие задано максимально искаженным стронциевым слоем, который является пограничным между внутренним перовскитным блоком и внешними висмутовыми слоями, и именно изменения, происходящие в этом слое, приводят к существенным изменениям модуляции структуры. Изменения, происходящие во внутреннем перовскитном блоке, вплоть до полного катионного замещения слоев, должны менять степень несоответствия и также приводить к изменению параметра модуляции. Замещения трехвалентных атомов висмута двухвалентным свинцом, особенно находящихся в стронциевом слое, должны приводить к постепенному разрушению модуляции, поскольку будет нарушаться периодичность расположения атомов висмута, вплоть до ее полного разрушения. По-видимому, в этом случае предельное содержание свинца должно соответствовать содержанию избыточного висмута.

В заключение подчеркнем, что в больших группах структурных семейств формирование и параметры структурной модуляции, как правило, контролируются температурой. Висмутовые ВТСП соединения и изоморфные им висмутовые ферраты являются в этом смысле “нетрадиционными”. В них параметр модуляции зависит от концентрации и типа металлических ионов.

## 2.10. Выводы по главе 2

1. Из мессбауэровских данных следует, что атомы железа в висмутовых ферратах находятся только в трехвалентном состоянии, т.е. избыточного кислорода нет, при этом структурная модуляция существует.

2. Обнаружено, что при полном замещении катионов одинаковой валентности ( $\text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{Sr}^{2+}$ ,  $^{221}\text{Fe} \rightarrow ^{232}\text{Fe}$ ) структурная модуляция меняется, хотя кислородная система остается неизменной.

3. Из мессбауэровских данных следует, что железо формируется в две группы атомов, одна группа имеет окружение с наименьшим октаэдрическим искажением, другая – со значительно большим искаженным окружением; предполагается, что волна модуляции создает свой "порядок": оставляя один атом железа в почти идеальном положении, остальные атомы сильно смещаются.

4. Результаты структурных исследований висмутовых ферратов показали, что представление атомного смещения в виде простой синусоидальной волны не позволяет удовлетворительно описать дифракционные картины. Используя метод рентгеновского полнопрофильного анализа показано, что поле смещений атомов имеет доменоподобный характер, когда на ограниченной длине периодичности существуют области идеальной или слегка искаженной атомной конфигурации, чередующиеся с сильно искаженными областями. Полученные результаты дают также основание утверждать, что волна модуляции не является малым возмущением.

5. В монокристаллах  $^{232}\text{Fe}$ , легированных Pb, с возрастанием концентрации Pb наблюдается изменение модуляционной структуры. При небольшой концентрации Pb структура перестает быть сплошной и становится "островковой", сочетающей области с модуляцией и без таковой. При концентрации Pb больше 25% модуляция пропадает.

6. Показано, что вакуумный отжиг соединения  $^{232}\text{Fe}$  не влияет на структурную модуляцию.

7. Из полученных экспериментальных данных можно сделать вывод, что монокристаллы  $^{232}\text{Fe}$  всегда синтезируются с избыточным содержанием висмута и недостатком стронция. Существует оптимальный избыток висмута, при котором соединение  $^{232}\text{Fe}$  синтезируется с более высокой симметрией окружения, при этом искажения окружения атомов минимальны и модуляция соразмерна,  $q=0.2$ . При отклонении содержания висмута от оптимального структура становится моноклинной, растут параметры решетки, растет параметр модуляции, модуляция становится несоразмерной. Происходит увеличение искажения окружения атомов железа.

8. Полученные экспериментальные данные позволяют заключить, что в структуре  $^{242}\text{Fe}$  существует модуляция, волновой вектор которой  $\mathbf{q}=0.201\mathbf{b}^*+\mathbf{c}^*/2$ . Введение дополнительного слоя Sr-O приводит к сближению параметров решетки  $a$  и  $b$ , к псевдотетрагональности, т.е. к повышению симметрии окружения, при этом уменьшается искажение окружения атомов железа.

9. Анализ всех полученных нами экспериментальных данных по исследованию монокристаллических Bi-соединений ( $^{2212}\text{Fe}$ ,  $^{232}\text{Fe}$  и  $^{2212}\text{Cu}$ , легированного железом) и сравнительное рассмотрение экспериментальных характеристик указанных соединений позволили сделать оценки роли двух основных факторов – избыточного содержания кислорода и катионного замещения, и предложить трактовку механизмов формирования структурной модуляции в висмутовых оксидах, которая принципиально отличается от общепринятой в литературе модели избыточного кислорода. Можно с уверенностью утверждать, что избыток атомов Bi занимает дефицитные места в стронциевом слое периодическим образом, понижая локально напряжения в решетке и создавая структурную модуляцию.

### ГЛАВА 3. Краткий обзор литературы по структурным исследованиям манганитов лантана

Система перовскито–подобных манганитов изучается достаточно давно, на протяжении почти 50 лет. В последние 15-20 лет произошел резкий рост интереса, связанный с открытием явления колоссального магнетосопротивления (КМС) в оксидных материалах на основе Mn (манганиты) с общей формулой  $\text{La}_{1-x}\text{Me}_x\text{MnO}_{3+\delta}$  (где Me=Ca, Sr и Ba) [100]. Активизация интереса к этим материалам и растущее число публикаций связаны с большими перспективами КСМ для практического использования (например, [6,8,101]).

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

Легированные манганиты лантана находят также применение в качестве катодных материалов топливной энергетики, где должна быть обеспечена возможность свободного вхождения и выхода кислорода, т.е. необходима большая подвижность кислорода – скорость обмена. Требуемому повышению подвижности анионов должны способствовать композиции с максимальным избытком кислорода. Кислород “решеточный” располагается в структурных позициях и имеет намного меньшую подвижность, чем избыточные кислородные анионы, внедренные в случайные дефекты основной упаковки. В связи с открывающейся возможностью широкого использования манганитов лантана начались интенсивные исследования в

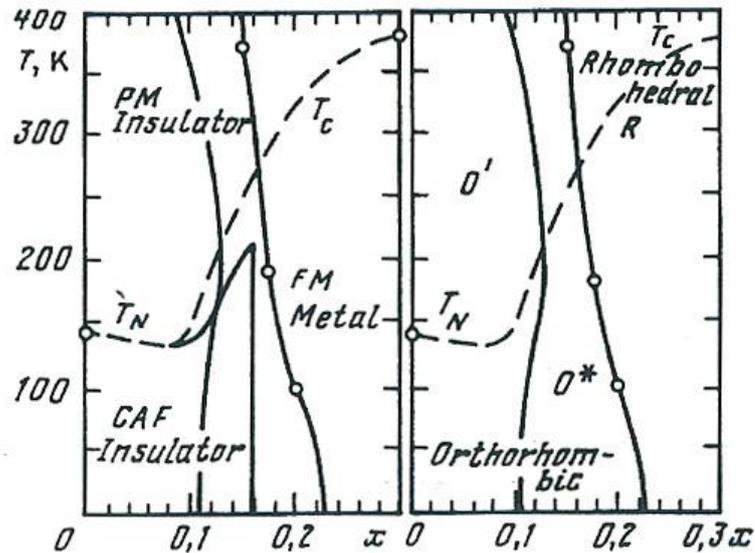
первую очередь их физических свойств (магнитных, транспортных) (например, [102-106]). Структурным исследованиям уделялось недостаточно внимания.

Согласно литературе основные черты КСМ описывает механизм двойного обмена, предложенный в [107] и развитый более детально в работах [108,109]. Однако, открытие изотопического эффекта [110] в КСМ показало, что важную роль в этом явлении играет решетка. Влияние решеточных эффектов на проводимость и магнетизм рассматриваемых манганитов подтверждают и нейтронно-дифракционные измерения [111]. В этой работе отмечается, что при переходе диэлектрик-металл происходит падение фактора Дебая-Валлера и наблюдаются заметные искажения октаэдра  $MnO_6$ . В работе [112] показано, что при температуре перехода парамагнетик-ферромагнетик скачком меняется угол связи Mn-O-Mn.

Фазовая (T, x)-диаграмма манганитов изучена лишь в общих чертах. Следует различать две фазовые диаграммы: одну – по электрическим и магнитным характеристикам, вторую – по кристаллической структуре фаз [113]. На рисунке 3.1 приведены фазовые диаграммы легированных манганитов, взятые из работы [114]. Многочисленные экспериментальные работы, выполненные на легированных кристаллах, представляют очень сложную (часто противоречивую) картину взаимодействия зарядового, орбитального, спинового упорядочения в манганитах, наблюдаются сильные решеточные эффекты.

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 и сильно зависят от методов и условий синтеза, параметров легирования и термической обработки. Обилие факторов, влияющих на свойства материалов, требует систематических комплексных исследований

при решении проблемы получения материалов с заданными структурными характеристиками.



**Рисунок 3.1** из работы [114]. Фазовые диаграммы легированных манганитов.

Чтобы понять поведение легированных систем, необходимо в первую очередь тщательно разобраться в структурных особенностях базового нелегированного соединения  $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ . Согласно имеющимся публикациям [115-117], в этом соединении установлен набор структурных состояний для фаз, существующих при комнатной температуре. Согласно литературным данным существует четыре структурные модификации: ромбоэдрическая (пространственная группа  $R\bar{3}c$ ), две орторомбические  $PnmaI$  и  $PnmaII$  (общая пространственная группа  $Pnma$ ) и моноклинная фазы. Что касается структурных данных по моноклинной фазе, в литературе существуют некие противоречия. На рисунках 3.2 и 3.3 показаны решетки двух фаз: орторомбической и ромбоэдрической [148,164]. Выбор орторомбической ячейки, ее ориентация по отношению к кубической перовскитной структуре для обеих орторомбических фаз одинаковый. Согласно численным значениям параметров решетки для обеих фаз, разница между ними только количественная.

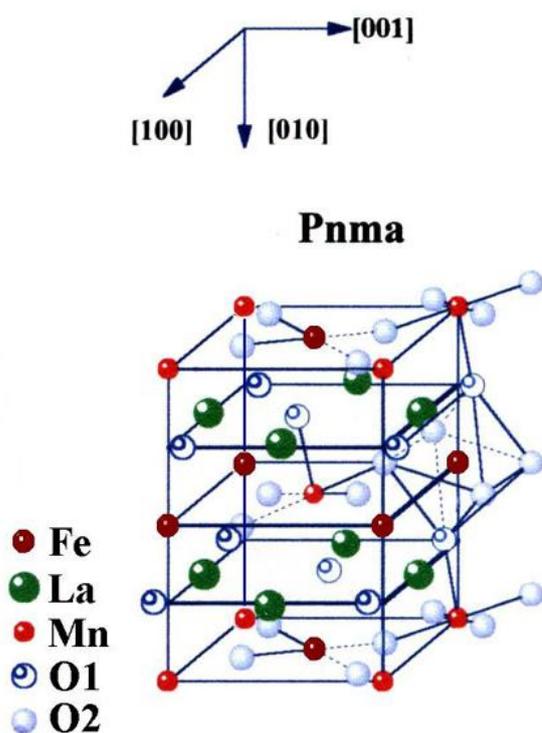


Рисунок 3.2. Кристаллическая решетка орторомбической структуры [148].

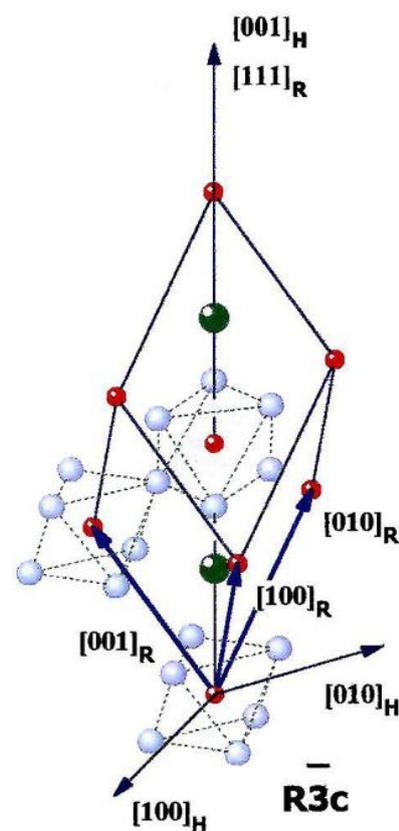


Рисунок 3.3. Кристаллическая решетка ромбоэдрической структуры [148,164].

При понижении температуры фазы ромбоэдрическая и  $PnmaI$  переходят в ферромагнитное состояние,  $PnmaII$  - в антиферромагнитное. Возникновение магнитного упорядочения в ромбоэдрической фазе сопровождается существенным падением сопротивления в точке перехода. Для фаз  $Pnma I$  и  $Pnma II$  сохраняется диэлектрический характер проводимости при переходах в ферро- и антиферромагнитное состояние.

Следует отметить, что в литературе нет устоявшегося единого обозначения орторомбических фаз. Часто просто пишется «орторомбическая фаза», без указания какая, или, например, «орторомбическая фаза соединения стехиометрического состава».

Важной особенностью нелегированного  $LaMnO_{3+\delta}$ , является влияние вариаций условий синтеза и термообработки на возникновение конкретной

атомно-структурной конфигурации, каждая из которых характеризуется специфическими особенностями транспортных и магнитных свойств.

При анализе существующих литературных данных по нелегированному соединению  $\text{LaMnO}_{3+\delta}$  приходится сталкиваться с рядом проблем, среди которых можно назвать отсутствие систематических структурных исследований, наличие некоторых противоречий в литературных данных. Кроме того, в литературе встречаются исследования на неоднородных образцах, что затрудняет интерпретацию данных.

Как правило, структура традиционно исследуется при помощи рентген-дифракционного анализа (XRD) и в меньшей мере (в силу его трудоемкости) нейтронно-дифракционными методами. В структурных исследованиях важную информацию о локальном изменении окружения атомов в пределах решетки в различных структурных состояниях может обеспечить мессбауэровская спектроскопия, дающая чрезвычайно тонкую и важную информацию о степени искажения и изменения локального окружения мессбауэровских атомов. Однако таких исследований чрезвычайно мало [118-123].

В легированных соединениях, когда замещаются, как ионы марганца, так и лантана, варьируя условия синтеза и содержание примеси, можно формировать ряд структурных модификаций (как и в нелегированном манганите лантана). Этот факт не всегда учитывается, и поэтому в литературе существуют разногласия по структуре для одного и того же состава соединения.

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

$Mn^{4+}$ , в орторомбической фазе  $PnmaI$  - от 10 до 20%  $Mn^{4+}$ , в ромбоэдрической фазе - от 20 до 30%  $Mn^{4+}$ ).

Ионы  $Mn^{3+}$  являются ян-теллеровскими (Jahn-Teller) ионами. Под эффектом Яна-Теллера (ЭЯТ) понимают круг явлений, связанных с взаимодействием вырожденных орбитальных состояний электронов и искажений поля кристаллической решетки, что приводит к снятию вырождения. При этом симметричная конфигурация атомов оказывается неустойчивой, в ряде случаев происходят структурные фазовые переходы с понижением симметрии кристалла, решетка сильно искажается. Всю совокупность явлений, обусловленных вырождением основного терма, принято называть эффектом Яна-Теллера [124].

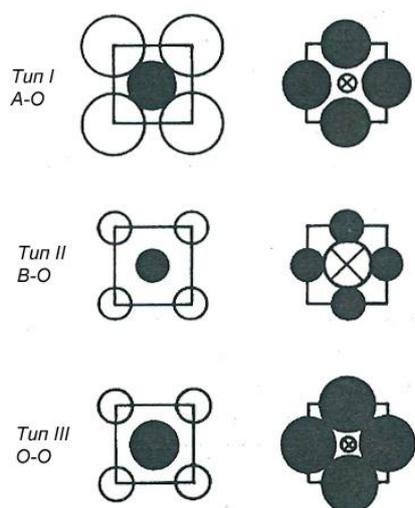
Главной особенностью семейства соединений манганитов лантана с ян-теллеровскими ионами является сильная корреляция между решеточной и электронной подсистемами [125], поэтому изменения в структуре приводят к значительным изменениям физических свойств (транспортных, магнитных). С одной стороны, в таких соединениях сильно проявляется эффект Яна-Теллера (эффекты орбитального порядка) [125]. С другой стороны, частичный переход ионов  $Mn^{3+}$  в не ян-теллеровские ионы  $Mn^{4+}$  приводит к разрушению орбитального порядка и появлению двойного обмена электронов между ферромагнитно связанными  $Mn^{3+}$  и  $Mn^{4+}$  ионами [107]. Легирование манганита лантана позволяет, во-первых, менять соотношение ионов  $Mn^{3+}/Mn^{4+}$  и, соответственно, структурную модификацию; во-вторых, существенно менять физические свойства за счет изменения состояния электронной подсистемы.

Разнообразие физических свойств манганитов лантана связаны с особенностями их кристаллического строения: видом искажения элементарной ячейки, длинами и углами связей в октаэдре  $MnO_6$ , орбитальным порядком или беспорядком электронов и т.д.

Исследование систем с ян-теллеровскими ионами представляет большой интерес, благодаря богатству разнообразия свойств: в них сочетаются эффекты, связанные со структурными перестройками (со всеми особенностями, характерными для структурных фазовых переходов), и нетривиальными физическими свойствами (магнитными и транспортными).

Модели кристаллических структур фаз манганитов лантана подробно представлены в работах Найша [114,126,127].

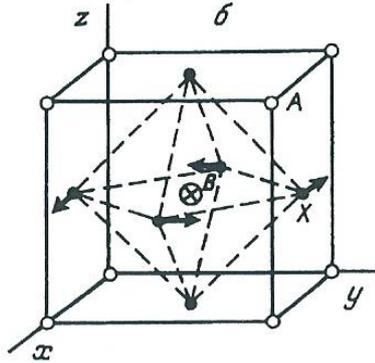
Согласно Найшу, если рассматривать образование перовскитной структуры как процесс сближения ионов А, В и О (общая формула перовскитной структуры  $ABO_3$ ) с их ионными радиусами, то в зависимости от конкретных значений радиусов, первыми могут прийти в контакт либо пары ионов А-О (Тип I), либо В-О (Тип II), либо О-О (Тип III) (рисунок 3.4 из [114]). В каждом типе часть ионов имеет касание, у остальных пар касания нет, т.е. между ионами образуется свободное пространство, в котором ионы А, В и О могут смещаться. Несоответствие между размером катионов и размером занимаемых ими пор приводит к искажениям решетки.



**Рисунок 3.4** из работы [114]. Три типа касания ионов в перовскитах. Слева – грань перовскитного куба, справа – его срединное сечение.

Каждый тип атомных смещений имеет свою моду. Согласно Найшу для манганитов лантана характерными и главными являются тилтинговые (tilting)

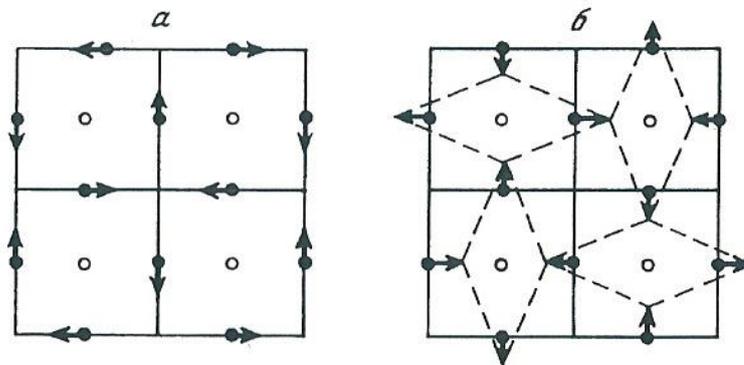
моды, т.е. повороты кислородных октаэдров вокруг осей  $x$ ,  $y$ ,  $z$ . Схема смещений ионов кислорода в одном октаэдре показана на рисунок 3.5 из работы [114]. На рисунке 3.6а показаны проекции тилтинговой моды на горизонтальную плоскость [114]. При таких поворотах сами октаэдры не искажаются.



**Рисунок 3.5** из работы [114].

Схема смещений ионов кислорода в одном октаэдре для перовскитов типа II.

Если присутствует ян-теллеровский ион В, то появляются ян-теллеровские моды, которые искажают октаэдр (рисунок 3.6б из работы [114]). Эти искажения вызваны тем, что ион  $Mn^{3+}$  в кубическом поле вырожден по d-орбиталям. Вырождение электронного терма снимается деформацией октаэдров  $MnO_6$ . Таким образом, при построении моделей структур необходимо рассматривать суперпозицию тилтинговых и ян-теллеровских мод.



**Рисунок 3.6** из работы [114]. Проекция тилтинговой моды (а) и ян-теллеровской моды (б) на горизонтальную плоскость.

Тилтинговый вклад является основным и обязательным. Ян-теллеровский вклад может быть большим или малым или вообще отсутствовать. В ромбоэдрической структуре ян-теллеровские моды не принимают участие. При фазовом переходе из  $PnmaII$  в  $PnmaI$  происходит количественное изменение ян-теллеровского вклада.

Согласно Найшу кроме количественного различия между фазами  $PnmaII$  и  $PnmaI$  есть еще топологическое различие, заключающееся в разных типах касания ионов. Для  $PnmaII$  характерно касание ионов А-О и В-О, большая степень орторомбичности, ян-теллеровские искажения вносят большой вклад в формирование этой орторомбической структуры и даже превосходят тилтинговый вклад. Для  $PnmaI$  характерно касание А-О и О-О, степень орторомбичности здесь на порядок меньше, в формировании этой структуры участвуют лишь тилтинговые моды.

Относительно наличия избыточного кислорода в манганитах лантана вопрос остается открытым, в литературе существует две точки зрения. Согласно одного подхода в манганитах лантана нет избыточного кислорода, принято рассматривать стехиометрические по кислороду композиции манганита с разным содержанием катионных вакансий для разных структурных модификаций (например, [120,128,129]). Следует отметить, что прямых экспериментальных доказательств отсутствия междузельного кислорода в литературе нет. Во втором подходе рассматриваются композиции с нарушенной стехиометрией с вариациями избыточного кислородного параметра (т.е. по формуле  $ABO_{3+\delta}$ ). Среди последних работ, придерживающихся этой точки зрения, можно назвать [103]. Во втором подходе для ромбоэдрической фазы, в которой максимальное количество ионов  $Mn^{4+}$ , концентрация избыточного кислорода максимальная. Орторомбическая фаза  $PnmaII$ , в которой присутствуют только ионы  $Mn^{3+}$ , имеет стехиометрический состав по кислороду. Проблема наличия или отсутствия избыточного кислорода чрезвычайно важна, поскольку трактовка

физических свойств манганитов будет существенным образом зависеть от того, какой точки зрения на кислород придерживаться.

При температурах ниже комнатной в манганитах лантана происходят как магнитные, так и структурные превращения. При понижении температуры в этих материалах обнаружены мартенситные превращения (бездиффузионные структурные превращения) – первого рода между высокотемпературной базовой фазой (аустенит) и низкотемпературной фазой с пониженной симметрией (мартенсит) [130]. Превращение идет через коллективное сдвиговое смещение атомов. Такая перестройка сопровождается самоорганизованным развитием фазово-расслоенного состояния в широкой температурной области, когда высоко- и низкотемпературные фазы, даже относящиеся к разным пространственным группам, сосуществуют. Мартенситное фазовое превращение было обнаружено и детально исследовано в работах [130,131] в манганите  $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_3$  при низких температурах и показано, что ниже комнатной температуры оно приводит к структурному фазово-расслоенному состоянию. Свойства таких соединений сильно зависят от предыстории материала и экспериментальных деталей [132,133]. Мартенситные превращения не так редко встречаются в природе, например, они существуют и в медных сверхпроводниках [134], и в манганитах с колоссальным магнитосопротивлением (КМС) [132,135-137]. Они обнаружены как в узкозонных, так и в широкозонных КМС манганитах [132,138,139]. В широкозонных КМС манганитах структурные превращения часто рассматриваются как вторичные эффекты, поэтому они малоизученны.

### 3.1. Выводы из обзора литературы и постановка задачи

В связи с вышесказанным одной из важнейших проблем в манганитах лантана является вопрос наличия или отсутствия избыточного кислорода в манганитах лантана. Эта проблема чрезвычайно важна, поскольку ее решение позволяет понять причину смешанной валентности марганца в манганитах лантана и возможность получения набора структурных модификаций. Для выяснения этого вопроса проведены тщательные структурные исследования базового соединения  $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ .

Исследованы фазовые превращения и подавление полиморфизма в соединении  $\text{LaMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3+\delta}$ .

В работе также исследованы общие особенности и различия структурных превращений в манганитах лантана, легированных двухвалентными элементами,  $\text{La}_{1-x}\text{Me}_x\text{MnO}_{3+\delta}$  ( $\text{Me}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ), в зависимости от типа и содержания примеси. Изучена роль кислорода в структурных перестройках в манганитах лантана.

Исследовано влияние условий синтеза (температуры, атмосферы, скорости охлаждения), метода синтеза (твердофазный и золь-гель), а также условий термообработки на структурные изменения в манганитах лантана.

Изучение этих явлений дает возможность глубже понять структурные особенности, связанные с ними особенности физических свойств (магнитных, транспортных) манганитов, а также позволяет прогнозировать создание соединений с заданными физическими свойствами.

## ГЛАВА 4. Структурные исследования базового манганита лантана

### $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ [117,147-149,162,164]

#### 4.1. Экспериментальная часть

##### 4.1.1. Приготовление образцов

Манганиты лантана получали как по классической керамической технологии (твердофазный синтез), так и по методу золь-гель. Для синтеза использовались оксиды, нитраты или карбонаты лантана и стронция (кальция, бария)  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Sr}(\text{Ca}$  или  $\text{Ba})(\text{NO}_3)_2$ , оксиды или ацетаты марганца  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , водный раствор нитрата мессбауэровского изотопа  $^{57}\text{Fe}$ . Все соли предварительно анализировались на содержание основных элементов.

При **твердофазном синтезе** исходные вещества в стехиометрическом соотношении измельчались в шаровой планетарной мельнице и предварительно кальцинировались при  $900^\circ\text{C}$  в течение 10 ч. Затем смесь повторно измельчалась. Основной синтез проводился на воздухе при температуре  $1100\text{-}1300^\circ\text{C}$  10-20 часов.

В **золь-гель** методе готовился водный раствор (2%) солей исходных металлов в необходимом стехиометрическом соотношении. К полученному раствору добавлялась лимонная кислота и 5% раствор поливинилового спирта до полного растворения образовавшихся осадков. Раствор осторожно выпаривался до получения однородной вязкой смеси, которая в температурном интервале  $200\text{-}300^\circ\text{C}$  разлагалась с образованием тонкого порошка. Далее проводился отжиг при температуре  $700\text{-}800^\circ\text{C}$  для удаления органических остатков. Основной синтез проходил на воздухе при  $850\text{-}1100^\circ\text{C}$  в течение 10-20 часов.

Порошкообразные поликристаллические образцы, получаемые методом твердофазного синтеза, как правило, состоят из достаточно крупных частиц (от одного до нескольких микрон). Одним из наиболее

распространенных методов получения нанокристаллических порошков является золь–гель синтез.

Соотношение валентных состояний марганца  $Mn^{3+}$  и  $Mn^{4+}$  определялось либо прямым весовым методом, либо титрованием иодидным калием. Ромбоэдрическая фаза базового соединения  $LaMnO_{3+\delta}$  с пространственной группой  $R\bar{3}c$  получалась при охлаждении образца от  $1100^{\circ}C$  со скоростью  $10^{\circ}/h$ . Состав образца с такой скоростью охлаждения -  $LaMn_{0.97}Fe_{0.03}O_{3.13}$  ( $Mn^{4+}$  - 29.5%,  $Mn^{3+}$  - 70.5%).

Выдержка образца при  $1100-1300^{\circ}C$  в течение 4-5 часов и последующее быстрое охлаждение (образец вынимался из печи и охлаждался на воздухе) приводили к образованию орторомбической фазы *Pnma I*. Состав образца -  $LaMnO_{3.08}$  ( $Mn^{4+}$  - 17%,  $Mn^{3+}$  - 83%).

Поскольку в манганитах лантана, как нами было выявлено, существуют обратимые фазовые переходы, то для получения необходимых модификаций образцы отжигались при  $T=650-700^{\circ}C$  в вакууме ( $\sim 10^{-3}$  Тор) или на воздухе в зависимости от экспериментальной задачи.

#### 4.1.2. Методы исследования

Мессбауэровские измерения проведены при комнатной температуре на керамических образцах на спектрометре СМ-1101 (Экспериментальный завод научного приборостроения - ЭЗНП РАН, Черноголовка), работающем в режиме постоянного ускорения. При стандартном анализе мессбауэровских спектров поглощения использовалось приближение тонкого поглотителя и для анализа спектров применен метод наименьших квадратов с использованием лоренцовского распределения.

Съемка дифрактограмм порошковых образцов проводилась на дифрактометре Siemens D-500 (Cu  $K\alpha_1$ , Fe  $K\alpha$  или Co  $K\alpha$  излучение). Расчет параметров решетки выполнен по программе PowderCell (Werner Kraus & Gert Nolze, BAM Berlin).

Электронно-микроскопические исследования образцов выполнены с помощью просвечивающего электронного микроскопа JEM 100CX (фирма JEOL).

#### **4.1.3. Обработка мессбауэровских спектров**

Когда линии мессбауэровского спектра уширены и их не удается описать достаточно малым дискретным набором парциальных спектров, или когда спектры гладкие, т.е. форма линий не проявляет каких-либо специфических особенностей, возникает задача восстановления (реставрации) распределений параметров спектра. Такая задача может быть решена с помощью одного из методов решения некорректных задач [140-142]. Программа DISTRI из комплекса программ MStools, разработанная в МГУ Русаковым В.С., позволяет восстанавливать одновременно несколько независимых распределений сверхтонких параметров парциальных спектров с разными ядрами. В основу метода положен так называемый обобщенный метод регуляризации в его итеративном варианте [143-145].

Отличительными особенностями реализованного в программе DISTRI алгоритма являются: (1) восстановление одновременно нескольких распределений параметров; (2) оценка ошибок и факторов корреляции всех искомым параметров и дискретных значений распределений; (3) возможность осуществлять неравномерную (выборочную) регуляризацию вдоль дискретных представлений распределений; (4) возможность ограничивать (в том числе и фиксировать) любые варьируемые параметры и дискретные значения распределений; (5) возможность использовать имеющуюся априорную информацию о распределениях.

## 4.2. Структурная иерархия и превращения в кристаллах семейства перовскита

Чтобы понять поведение легированных манганитов лантана, необходимо, прежде всего, понять структурные особенности базового нелегированного соединения  $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ . В четвертой главе представлены результаты исследования базового соединения  $\text{LaMnO}_{3+\delta}$  [146-149].

В манганитах лантана меняя условия синтеза (атмосфера, температура, скорость охлаждения) и термообработки, можно получать набор структурных фаз. Поэтому если в системе существует такая возможность, то необходимо знать, в том числе для прикладных целей, границы существования той или иной фазы, а также условия ее стабильности.

В данном разделе представлены результаты исследования структурных модификаций соединения  $\text{LaMnO}_{3+\delta}$  и исследуется возможность бездиффузионных фазовых превращений в высокотемпературной области [147].

Общие замечания. Терминология [147]. Область исследований, основанная на анализе свойств симметрии при бездиффузионном структурном превращении, включает в себя обширные и интересные современные направления в физическом материаловедении. Исторически, до расшифровки природы этих явлений, были известны эффекты из разряда технологии металлов, например, *закалка стали*, "*оловянная чума*" и т.п. Работы по расшифровке структуры закаленной стали привели к распространению термина - *мартенситные превращения*. Обобщенная характеристика структурных процессов содержится и в названии - *превращения кооперативного типа*. Имеется в виду, что новая структура возникает из предшествующей *прафазы* путем малых ориентированных смещений, сдвигов, поворотов целых атомных коллективов - плоскостей,

тетраэдров и т.п. Для данного изложения принципиально, что здесь не работает стандартный механизм зарождения и роста кристаллов новой фазы за счет диффузии. Такие *бездиффузионные фазовые превращения* имеют широкое распространение, особенно в низкотемпературном интервале, а также при воздействии высокого давления. Было обнаружено, что список веществ с такими переходами далеко не исчерпывается металлическими сплавами.

В исследовании фазовых переходов пара - сегнетоэлектрик весьма развиты дифракционные методы. В этих переходах объемные эффекты и реальные перемещения атомов, как правило, малы, но симметрия может испытывать значительные изменения, включая утрату центра инверсии и изменение типа решетки Браве. События прошедшего десятилетия показали, что "передовые отряды" высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП), а также кристаллов с колоссальным магнетосопротивлением во многом унаследовали структурную проблематику родственных семейств сегнетоэлектрических кристаллов. Особую важность приобретает обоснование структурных моделей и учет иерархии симметрий - поиск возможных путей преобразования данной точечной группы в подгруппу, анализ экспериментально найденных расщеплений дифракционных максимумов.

В экспериментальных задачах этого рода плодотворным является использование принципа сохранения обобщенной симметрии (*макросимметрии полисинтетических двойников*), выдвинутого И.С.Желудевым [150] и Л.А.Шуваловым [151].

В терминах структурной кристаллографии важным оказывается понятие о свойствах дискретного набора *трансформационных доменов (ориентационных состояний)* новой фазы. Пусть при некоторой температуре должно происходить преобразование исходной структуры путем конкретных атомных подвижек в определенных кристаллографических направлениях.

Свойства симметрии позволяют “размножить” этот процесс; получается серия возможных эквивалентных деформационных маршрутов, число которых связано с групповой алгеброй исходной *прафазы*. Таким образом, мы приходим к процессу формирования новой фазы в виде заданного набора *ориентационных состояний* (ОС). В этом описании, согласно указанному принципу, симметрия совокупного обратного пространства для полного набора ОС *диссимметричной* фазы воспроизводит симметрию  $F^2$  – тела исходной структуры.

Исследования кристаллов семейства перовскита демонстрируют различные аспекты указанного принципа. Так, важные особенности проявляются в последовательности нескольких структурных превращений. Известна цепь переходов для титаната бария при понижении температуры: из расплава кристаллизуется модификация  $C$  (кубическая,  $Pm\bar{3}m$ ), при  $T=393\text{K}$   $C \rightarrow T$  (тетрагональная,  $P4mm$ ), при  $T=273\text{K}$   $C \rightarrow O$  (орторомбическая,  $Bmm2$ ), при  $T=183\text{K}$   $C \rightarrow R$  (ромбоэдрическая,  $R\bar{3}c$ ). Формально, каждая последующая “стрелка” могла бы скачком увеличивать общее число ориентационных состояний за счет новой перестройки уже имеющейся доменной системы с заданной кратностью. В реальных экспериментах такое “лавинообразное” размножение числа ориентационных состояний не реализуется. Это означает, что “память” о решетке кубической прафазы оказывается существенным фактором, влияющим на механизм физического процесса структурной перестройки. Согласно опубликованным данным, в этой “цепочке” процессов, взаимная ориентация доменов и число ОС в каждой новой фазе определяются трансформацией из прафазы, то есть:  $C \rightarrow T$ ,  $C \rightarrow O$ ,  $C \rightarrow R$ . Иначе говоря, в данной модели каждый новый фазовый переход (например,  $T \rightarrow O$ ) требует возвращения (*виртуального*) к прафазе  $K$  и новая доменная система строится на координатной сетке кубической фазы:

$$C$$

$$T \Downarrow \Leftrightarrow O$$

Сходная логика должна использоваться при анализе процессов взаимного переключения доменов диссимметричной фазы, например при переполяризации сегнетоэлектрических доменов, условно обозначаемых, как  $T_1, T_2, T_3, T_4 \dots$  и т.п.

Схематически, это можно представить, как

$$C$$

$$T_2 \Downarrow \Leftrightarrow T_3 \text{ и т.п.}$$

Иначе говоря, процесс переключения также содержит (виртуально) этап возвращения к координатным осям кристаллической решетки кубической прафазы.

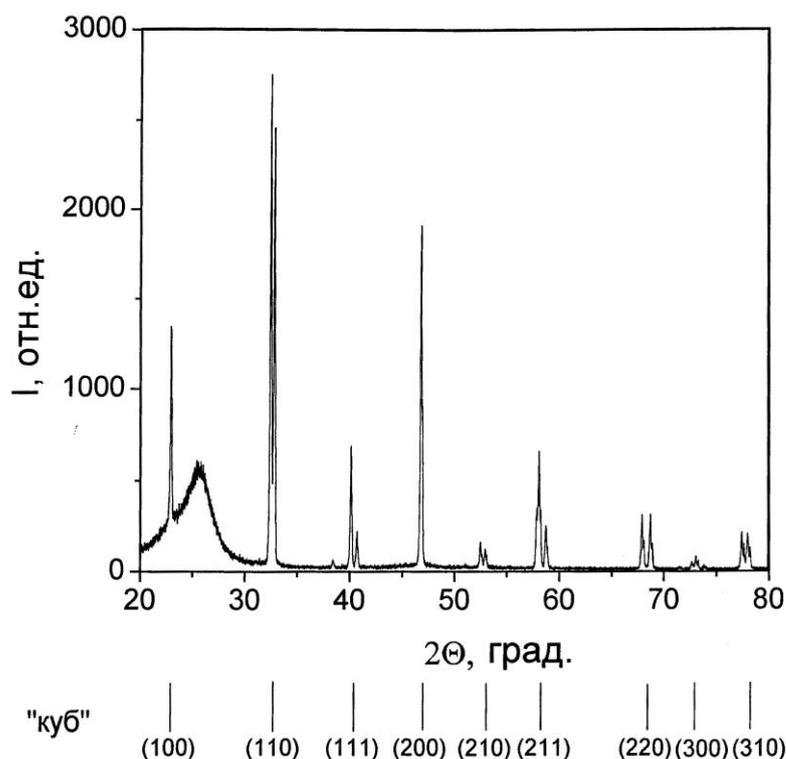
Ясно, что подобный подход демонстрирует лишь общие особенности процессов. В конкретных экспериментальных задачах использование данной логики способствует расшифровке процессов структурных перестроек.

Структурные превращения манганита лантана [147]. В работах [115,116] приводятся данные о нескольких структурных модификациях  $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ : ромбоэдрической  $R\bar{3}c$ , двух орторомбических  $PnmaI$  и  $PnmaII$ , а также моноклинной  $P112_1/a$ .

Существенно, что, согласно известной иерархии кристаллографических групп, точечная группа орторомбических модификаций ( $mmm$ ) не является подгруппой для ромбоэдрической модификации (группа  $3m$ ). В то же время, все указанные выше группы входят в систему подчинения кубической симметрии  $m\bar{3}m$ , характерной для перовскита. Отметим также, что параметры модификации  $R\bar{3}c$ ,  $a=5.46\text{\AA}\approx 3.86\sqrt{2}$ ,  $\alpha=60.63^\circ$ , близки к известному представлению кубической решетки через  $60^\circ$ -ный ромбоэдр.

Обоснованной поэтому представляется модель взаимных превращений через промежуточный этап воспроизведения кубической конфигурации, что

иллюстрируется на дифракционных спектрах. На рисунке 4.1 представлена дифрактограмма образца манганита (ромбоэдрическая структура), полученная при комнатной температуре [147].



**Рисунок 4.1.** Дифрактограмма манганита при комнатной температуре, ромбоэдрическая фаза [147].

Первое, на что можно обратить внимание – сравнительная простота расположения линий и близкое сходство с дифракционной картиной для примитивной кубической решетки. В общей грубой оценке данный спектр аппроксимируется позициями простейшего набора линий (100), (110), (111), (200), (210), (211), (220), (300), (310), как и для титаната бария. Приняв эту модель, из значений дифракционных углов получаем параметр  $a \approx 3.86 \text{ \AA}$  для гипотетической кубической решетки.

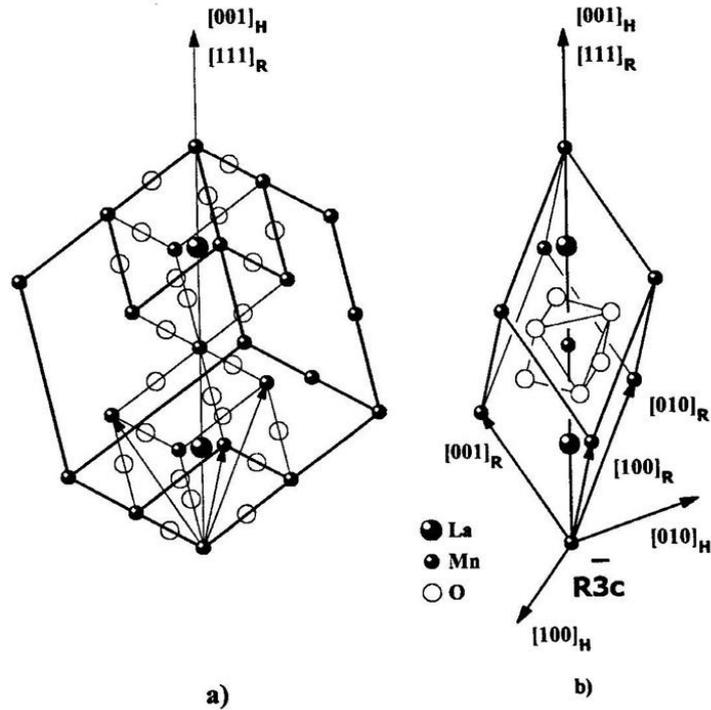
Следовательно, конфигурация дебаевской картины также указывает, что в топологической модели перестройки  $R\bar{3}c \rightarrow Pnma$  целесообразно использовать цепочку  $3m \rightarrow m3m \rightarrow mmm$  через возвращение к осям

кубической супергруппы. В работе [117] отмечалось, что этот путь представляется оправданным.

Рассмотрим возможные маршруты структурной перестройки  $R\bar{3}c \rightarrow Pnma$  подробнее. Сразу следует отметить, что полезно провести сравнение с переходом *куб-ортормб*, известным для  $BaTiO_3$ . В титанате бария ячейка  $Pm\bar{3}m$ ,  $a = 4.03 \text{ \AA}$  содержит одну формульную единицу; базовая конфигурация из четырех кубических ячеек путем сдвиговой деформации формирует базоцентрированную ортормбическую структуру  $Bmm2$ , с параметрами  $a=5.66 \text{ \AA}$ ,  $b=3.99 \text{ \AA}$ ,  $c=5.68 \text{ \AA}$  и двумя формульными единицами.

В рассматриваемом случае манганита конечная структура описывается, как примитивная ортормбическая решетка:  $PnmaI$ ,  $a=5.514 \text{ \AA}$ ,  $b=7.795 \text{ \AA}$ ,  $c=5.531 \text{ \AA}$ , либо  $PnmaII$ ,  $a=5.715 \text{ \AA}$ ,  $b=7.715 \text{ \AA}$ ,  $c=5.536 \text{ \AA}$ . В каждом из вариантов элементарная ячейка включает четыре формульные единицы. Таким образом, необходима модификация известных для перовскита схем. Базовым фрагментом, испытывающим однородный сдвиг на малый угол, здесь следует принять прототипный комплекс из восьми кубических ячеек прафазы (рисунок 4.2) [147]. Известно [152], что такого рода конфигурация характерна для кристаллов  $Sr_2FeMoO_6$  и некоторых других представителей перовскитного семейства.

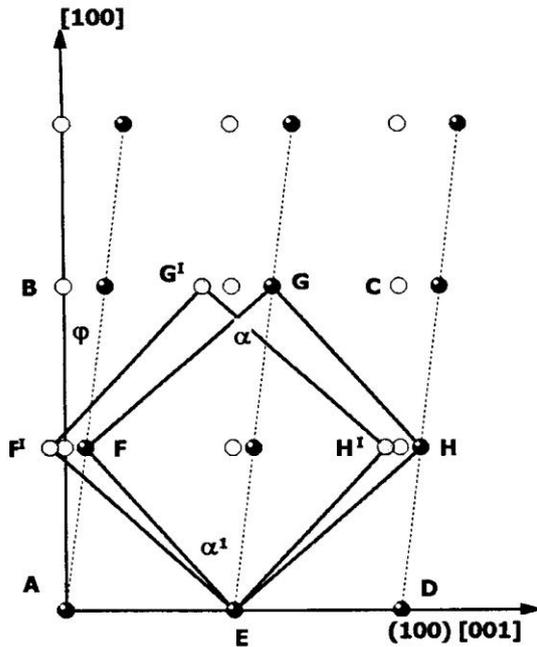
Далее, для иллюстрации используем наглядную схему рисунка 4.3 [147]. Здесь показано, как путем наклона сторон “большой” ячейки ABCD на малый угол  $\varphi$  исходная квадратная решетка может быть преобразована в прямоугольную с элементарной ячейкой EFGH. В таком варианте двойникового сдвига исходная структура  $Pm\bar{3}m$  переключается в примитивную ортормбическую решетку  $PnmaII$  с заданными увеличенными периодами решетки  $a$ ,  $c$ . В этой схеме принимается параметр  $b_{\text{орт}} \approx 2a_{\text{куб}}$ . Схема на рисунке 4.4 иллюстрирует ориентационные соотношения ортормбической элементарной ячейки с осями куба [147].



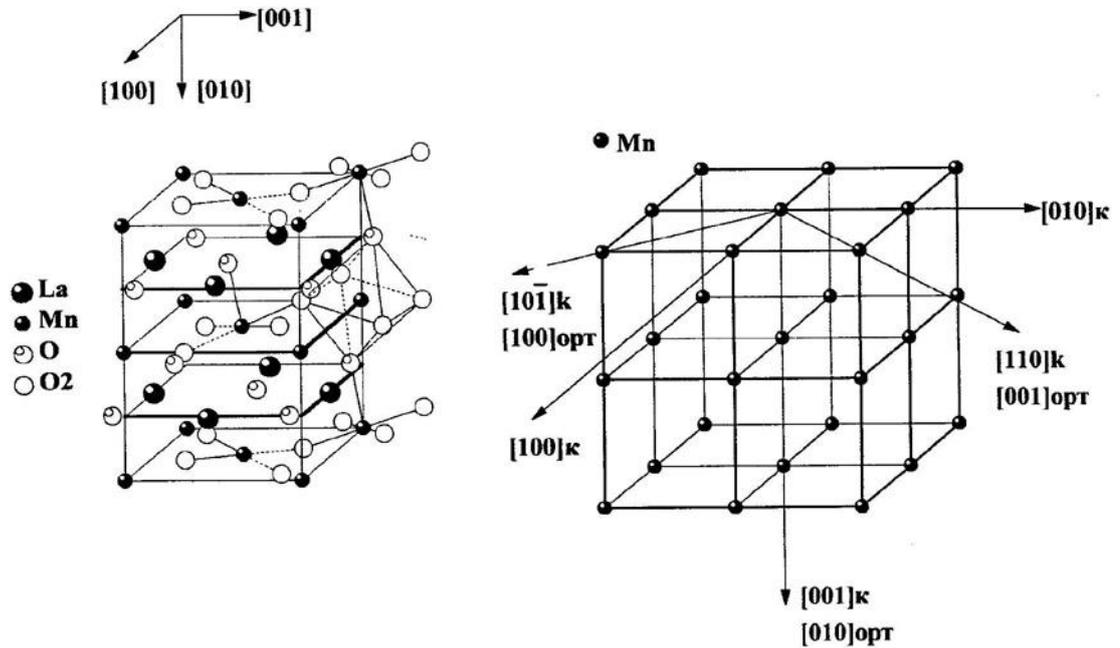
**Рисунок 4.2.** Схема, поясняющая ориентационные соотношения ромбоэдрической элементарной ячейки  $R\bar{3}c$  манганита лантана с прототипным комплексом прафазы из восьми кубических ячеек перовскита [147].

Согласно схеме рисунок 4.3 экспериментальные данные о периодах орторомбической решетки  $EF=a$ ,  $FG=c$  позволяют определить постоянную решетки кубической прафазы, и угол двойникования  $\varphi$ , из выражений  $a_{\text{куб}}=1/2\sqrt{(a^2+c^2)}$ ,  $\sin(45+\varphi)=a/a_{\text{куб}}$ ,  $\sin(45-\varphi)=c/a_{\text{куб}}$ . Для указанных выше параметров решетки угол наклона при двойниковом сдвиге, оценивается (из приближенной тригонометрической задачи) на уровне  $\varphi \approx -0.1^\circ$  (для  $PnmaI$ ),  $\varphi \approx +0.9^\circ$  (для  $PnmaII$ ),  $a_{\text{куб}}=3.905\text{\AA}$ .

Следует заметить, что неравенства  $a < c$  или  $a > c$ , отличающие I и II варианты орторомбической структуры, проявляются в данной схеме в противоположных знаках угла наклона при сдвиге. Тогда важным последствием становится и возможная схема взаимных превращений  $PnmaI \Leftrightarrow PnmaII$ .



**Рисунок 4.3.** Модель двойникового сдвига, переводящего прототипный кубический комплекс в орторомбическую решетку. Плоскость сдвига (010); плоскость двойникового (100); направление двойникового [001]. ABCD квадратная грань прототипного комплекса; EFGH грань  $a/c$  орторомбической ячейки  $PnmaII$ ,  $E^1F^1G^1H^1$  грань  $a/c$   $PnmaI$ ;  $\varphi$  угол поворота при двойниковании [147].

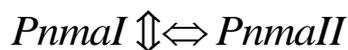


**Рисунок 4.4.** Схема, поясняющая ориентационные соотношения орторомбической элементарной ячейки  $Pnma$  с координатными осями кубической пазфазы [147].

Из простейшего чертежа рисунка 4.3 можно заключить, что реальным этапом такого перехода также должно быть возвращение (виртуальное) к

решетке прафазы, а затем решетка “опрокидывается” в другую сторону от координатной оси

C



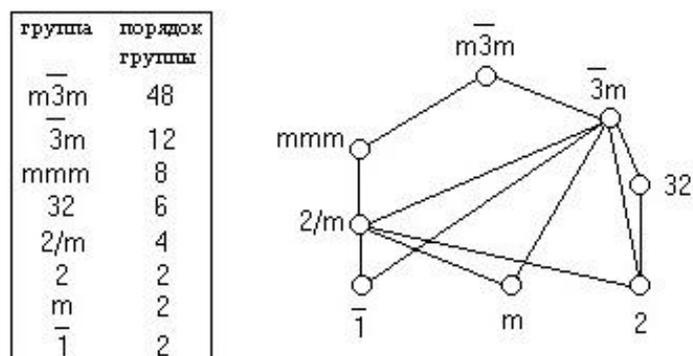
Двухступенчатые схемы структурных превращений [148].

Полученные в данной работе результаты рентгендифракционного анализа *in situ* и сравнение с полным набором кристаллических модификаций можно использовать в сводной картине структурных процессов для нелегированного манганита.

С учетом данных, рассмотренных выше, используем представление всех известных модификаций манганита как производных кубической (пра-) фазы с перовскитной ячейкой виртуального куба. В логической цепи рассуждений считаем исходной конфигурацией ячейку в ромбоэдрических осях. Этим параметрам сопоставляем виртуальную перовскитную ячейку с периодом  $a_{\text{куб}} \approx 3.870 \text{ \AA}$ . Принимается, что период ромбоэдрической ячейки  $a_{\text{р}} = a_{\text{куб}} \sqrt{2}$ , т.е. воспроизводит длину диагонали кубической ячейки. Кубический блок из восьми таких ячеек будет иметь постоянную решетки  $2a_{\text{куб}} = 7.740 \text{ \AA}$ .

Приведенная расстановка позволяет дать последовательно обоснованную систему структурных переходов на базе однородных деформаций указанного перовскитного блока с удвоенным параметром решетки. В этой схеме реконструкция кубической ячейки определяется дилатацией вдоль пространственной диагонали ромбоэдрической ячейки. Период повторяемости  $(I_{111})_{\text{ромб}} = 13.287 \text{ \AA}$  должен возрасти на  $\approx 0.9\%$  до значения  $13.406 \text{ \AA}$  для пространственных диагоналей куба  $2(I_{111})_{\text{куб}}$ . Эта деформация задает и уменьшение угла между ребрами ромбоэдра  $\alpha = 60.74^\circ \Rightarrow 60^\circ$ , т.е. до значения угла между направлениями типа  $[101]$ ,  $[011]$ ,  $[110]$ , характерного для кубической ячейки.

В этом режиме можно представить повышение симметрии от точечной группы  $\bar{3}m$  к ее супергруппе  $m\bar{3}m$ , как первый этап взаимных фазовых переходов в данной системе. Предлагаемое рассмотрение иллюстрируется представленной на рисунке 4.5 [148] иерархической схемой взаимного подчинения кристаллографических точечных групп.



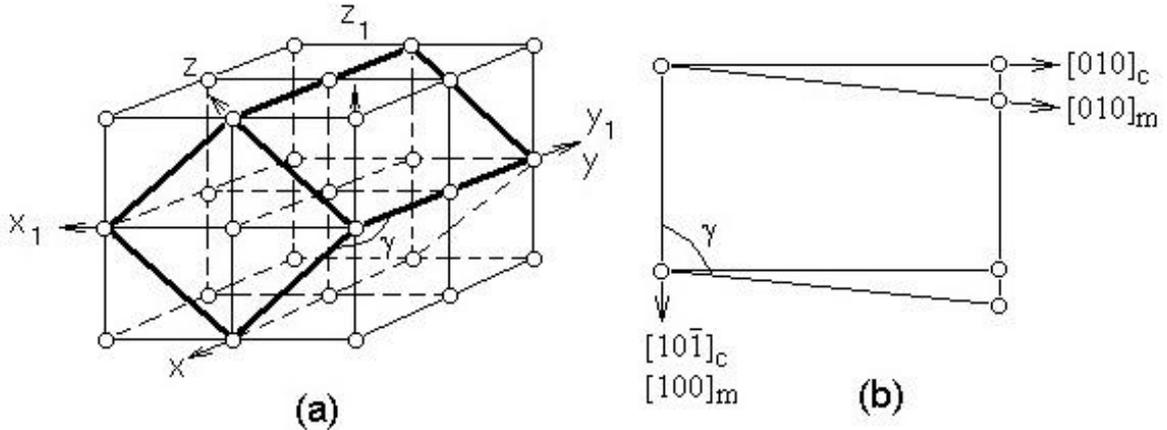
**Рисунок 4.5.** Иерархия симметрий кристаллографических точечных групп [148].

Выше была рассмотрена геометрическая схема перехода в орторомбическую фазу. В этой обобщенной модели в режиме возвращения к осям пра-фазы и последующего двойникования формируется точечная группа, которая является подгруппой кубической, но не исходной ромбоэдрической фазы. Как уже отмечалось, для возникновения орторомбических фаз  $PnmaI$  и  $PnmaII$  модель предполагает двойникование виртуальной перовскитной ячейки по системе  $(100)/[011]$  на заданные характерные углы.

Чтобы распространить модель на переход в моноклинную модификацию, используем схему  $\bar{3}m \rightarrow m\bar{3}m \rightarrow 2/m$ , в которой симметрия конечной фазы является общей подгруппой для групп  $m\bar{3}m$  и  $\bar{3}m$ . Для количественной оценки полезно сопоставить значения постоянных решетки  $a_{\text{мон}} \approx c_{\text{мон}} \approx (I_{101})_{\text{куб}}$ ;  $b_{\text{мон}} \approx 2a_{\text{куб}}$ ;  $\gamma = 90.56^\circ$ .

Согласно рисунку 4.6 [148] можно предположить соответствие базисных векторов для моноклинной и кубической решеток:

$[101]_{\text{куб}} \Rightarrow [001]_{\text{мон}}$ ;  $[10\bar{1}]_{\text{куб}} \Rightarrow [100]_{\text{мон}}$ ;  $[010]_{\text{куб}} \Rightarrow [010]_{\text{мон}}$ . В таком рассмотрении принимается следующая система двойникования в осях кубической решетки: инвариантная плоскость  $(101)_{\text{куб}}$ , направление сдвига  $[10\bar{1}]_{\text{куб}}$ , угол двойникования  $0.56^\circ$ .



**Рисунок 4.6.** (а) Взаимная ориентация координатных осей кубической ячейки и моноклинной ячейки; (б) направления сдвиговых деформаций при переходе  $\text{куб} \Rightarrow \text{моноклин}$  [148].

Преобразование симметрии атомных позиций [148]. Следует отметить, что переход от виртуального куба к реально наблюдаемым фазам можно охарактеризовать и через такой параметр, как число атомов в элементарной ячейке. Данные дифракционных расшифровок (см. например [117]), представленные в таблице 4.1, позволяют записать структурные формулы для всего ряда модификаций:  $\text{LaMnO}_3$  ( $Pm\bar{3}m$ ),  $\text{La}_2\text{Mn}_2\text{O}_6$  ( $R\bar{3}c$ ),  $\text{La}_4\text{Mn}_4\text{O}_{12}$  ( $Pnma$  либо  $P112_1/a$ ) [148].

Увеличение числа формульных единиц в ячейке сопровождается изменениями ближайшего окружения и симметрии атомных позиций. Так, заметно меняется симметрия положения атомов марганца. В *ромбоэдрической ячейке* два эквивалентных атома – в вершине и в центре ячейки, симметрия частной позиции - инверсионная ось 3-го порядка. В *орторомбической ячейке* - четыре эквивалентных атома Mn располагаются в серединах ребер  $a$  и  $c$ , а также в центрах граней  $Oyz$  и  $xu0$ , симметрия позиции

– центр инверсии. В моноклинной ячейке - численные значения координат формально совпадают с предыдущим вариантом, симметрия каждой позиции – центр инверсии; при этом четыре атома Mn разделены между двумя частными двукратными позициями; в одной из позиций атом расположен на винтовой оси второго порядка, в другой – на плоскости скользящего отражения.

**Таблица 4.1.** Размещение атомов в элементарной ячейке для модификаций манганита [148]

Группа	Элемент	Позиция	Симметрия точки	Координаты
$R\bar{3}c$	La	2(a)	32	1/4,1/4,1/4
	Mn	2(b)	$\bar{3}$	0,0,0
	O	6(e)	2	x, 1/2-x,1/4
$Pnma$	La	4(c)	$m$	x, 1/4, z
	Mn	4(b)	$\bar{1}$	0, 0, 1/2
	O(1)	4(c)	$m$	x, 1/4, z
	O(2)	8(d)	1	x,y,z
$P11\ 2_1/a$	La	4(e)	1	x,y,z
	Mn(1)	2 (c)	$\bar{1}$	0,0,1/2
	Mn(2)	2(d)	$\bar{1}$	1/2, 0, 1/2
	O(1)	4(e)	1	x,y,z
	O(2)	4(e)	1	x,y,z
	O(3)	4(e)	1	x,y,z

Для атомов другого металлического компонента – лантана, в цепочке модификаций характерно изменение симметрии от 32 (ромбоэдрическая ячейка) до  $m$  (орт ромбическая ячейка); при образовании моноклинной ячейки четыре атома La находятся в одной общей позиции (симметрия 1)

Для атомов кислорода фиксируются значительные изменения симметрии позиций при структурных переходах. В ромбоэдрической ячейке они располагаются на оси второго порядка. В орт ромбической ячейке для

них появляется частная позиция с симметрией  $m$ , а в *моноклинной ячейке* все атомы кислорода оказываются в трех позициях общего положения.

Отметим, что только позиции атомов марганца во всех переходах приобретают симметрию подгруппы исходной ромбоэдрической модификации. В отличие от этого симметрия ( $m$ ) позиций атомов лантана и кислорода не описывается (в соответствии с иерархической схемой рисунка 4.5) как переход из  $R\bar{3}c$  в подгруппу. Таким образом, оказывается, что анализ симметрии атомных позиций также может быть аргументом в пользу двухэтапных маршрутов фазовых переходов. В этом аспекте кажется естественной и предлагаемая модель виртуального возвращения в общую супергруппу кубической прафазы как реального этапа фазового перехода кооперативного типа.

В заключение отметим, что характерные примеры, приведенные выше, подчеркивают важность учета индивидуальных особенностей конкретного структурного семейства. Можно сослаться на подобные примеры для других кристаллических состояний. Так, в системах с плотнейшей упаковкой и в алмазоподобном семействе важную роль играют дефекты упаковки и возникновение политипной конфигурации. Для металлических соединений известна решающая функция процессов упорядочения. В материалах ВТСП имеет значение распределение кислорода по позициям и явления несоразмерной модуляции. В этих терминах манганиты, обладающие важными свойствами магнетосопротивления, склонны к фиксированной цепочке переходов, контролируемых вариациями состава или температурным параметром. Представленный подход, основанный на учете “патриархальной” схемы семейства с привлечением принципов сохранения макросимметрии и топологии кубической прафазы должен позволить более последовательно анализировать влияние структурных процессов на фундаментальные физические характеристики.

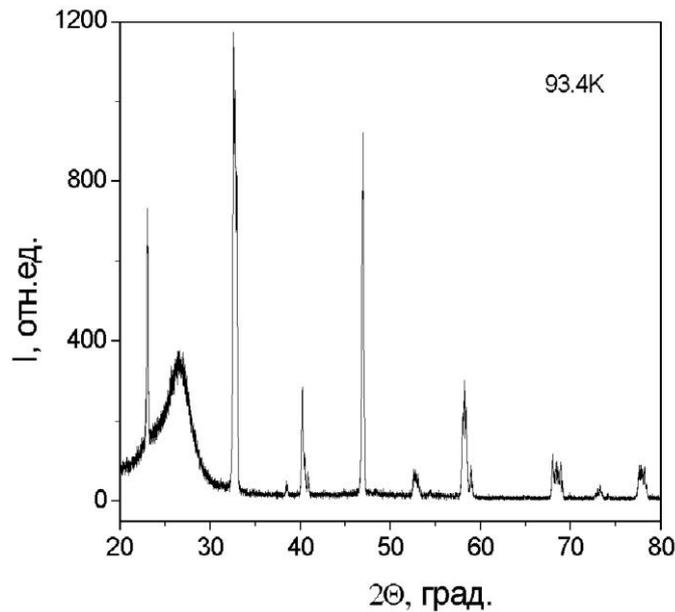
### 4.3. Структурные переходы в манганите лантана при низких температурах [148]

При понижении температуры в манганитах могут происходить структурные переходы.

С этой целью на дифрактометре с низкотемпературной приставкой изучалось *in situ* влияние температуры на структурные состояния манганита с ромбоэдрической базовой структурой [148].

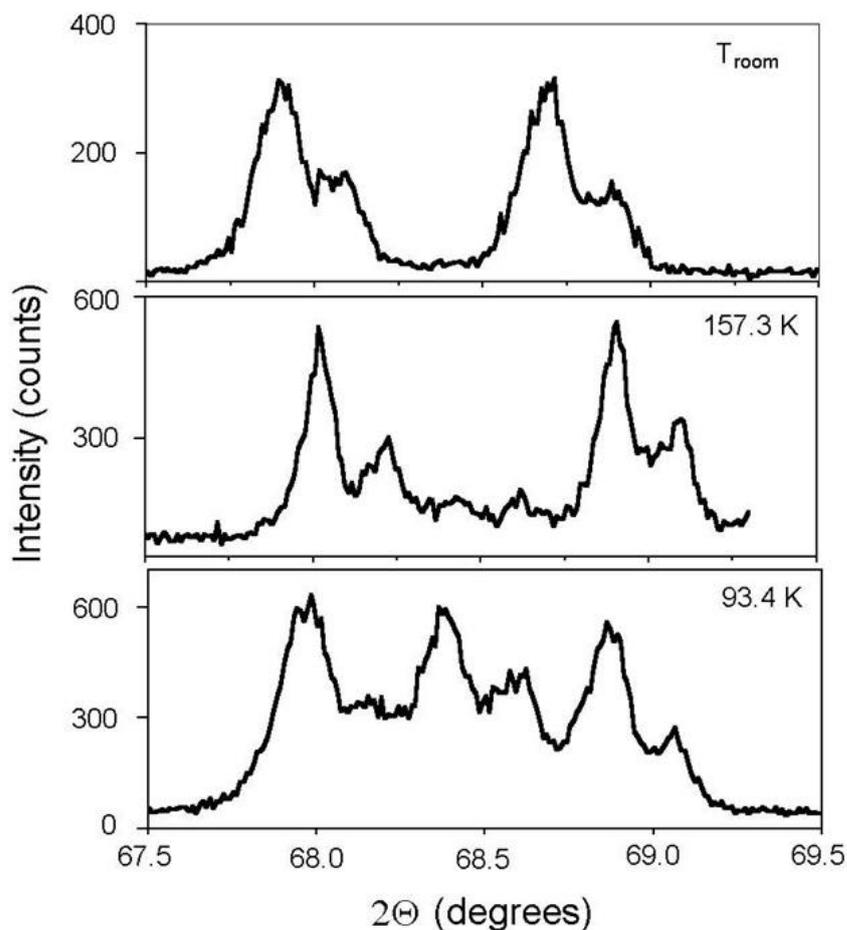
*Методика эксперимента.* Температурные измерения параметров решетки проводились в проточном гелиевом криостате, сконструированном и изготовленном в Институте физики твердого тела РАН. Конструкция криостата обеспечивает прецизионные измерения дифракционного спектра в широком угловом интервале. Доступная температурная область 4.2-300К; скорость охлаждения образцов может варьироваться в заданном уровне значений; термостабилизация заданной температуры с точностью не хуже 0.1 К [154,155]. Криостат устанавливался на гониометре рентгеновского дифрактометра. Держатель с образцом крепился на шток, который устанавливался в шахту криостата. В рабочей кювете порошковый образец для сохранения плоской поверхности поджимался с помощью тонкой полиэтиленовой пленки. (Наличие указанной аморфной пленки является причиной появления галообразного рефлекса при  $2\theta \approx 25^\circ$  на дифрактограммах рисунков 4.1 и 4.7) [148]. Путем пошагового изменения температуры достигалась заданная температурная точка; далее проводилась регистрация дифрактограммы с термостабилизацией образца в процессе записи.

Дифракционные эксперименты проводились в области температур 93.4-300К в режиме охлаждения; прибор позволял при необходимости использовать режимы отогрева либо термического циклирования.



**Рисунок 4.7.** Дифракционный спектр порошка  $\text{LaMnO}_{3+\delta}$  при нижней термостабилизируемой температуре, равной 93.4 К [148].

*Результаты и обсуждение.* Дифракционный спектр порошка  $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ , снятый при комнатной температуре, показан на рисунке 4.1. Анализ показывает, что дифракционные линии при комнатной температуре соответствуют ромбоэдрической фазе с параметрами решетки  $a_p=5.455\text{\AA}$ ;  $\alpha=60.74^\circ$ . Дифракционная картина при температуре 93.4К показана на рисунке 4.7. Были обнаружены изменения дифракционной картины при охлаждении образца. Так, начиная с  $T\approx 200\text{K}$  в середине углового интервала между (110) и (104) ромбоэдрической фазы наблюдается появление новой линии, интенсивность которой заметно возрастает с понижением температуры (рисунок 4.8) [148]. По угловой позиции вновь возникающей линии определяется  $d=2.734\text{\AA}$  при 93.4К. Это значение находится в близком соответствии с  $d(110)$  кубической фазы при указанном выше значении  $a_{\text{куб}}$ . При этом исходный набор дифракционных линий сохраняет свои положения. Дополнительное расщепление некоторых линий (начиная с 200К) свидетельствует о понижении симметрии кристаллической структуры при фазовом переходе.



**Рисунок 4.8.** Преобразования линий  $(2\bar{2}0)_{\text{ромб}}$ ,  $(422)_{\text{ромб}} \Rightarrow (004)_{\text{мон}}$ ,  $(\bar{2}42)_{\text{мон}}$ ,  $(400)_{\text{мон}}$ , зарегистрированных в процессе охлаждения от комнатной температуры до 93.4К [148].

Наиболее характерные изменения картины наблюдались в интервалах вблизи  $2\theta=32.5^\circ$ , а также  $2\theta=68-69^\circ$ . На рисунке 4.8 для примера показано, что между пиками  $(2\bar{2}0)$  и  $(422)$  появляется дополнительное отражение, интенсивность которого возрастает по мере понижения температуры. Скорее всего между 200÷150К начинается фазовое превращение, которое не завершается при достигнутом уровне температур. Отогрев образца приводил к исчезновению указанной линии и восстановлению исходного спектра. После многократного циклирования в данном температурном интервале также сохраняется система линий. Это свидетельствует о протекании в кристаллах манганита лантана обратимого низкотемпературного фазового перехода.

В таблице 4.2 приведены экспериментальные и расчетные данные о характерных группах линий на дифрактограммах, зарегистрированных в двух температурных точках, в соответствии с рисунками 4.1 и 4.7 [148].

**Таблица 4.2.** Сводные данные  $d_{\text{расч}}$ ,  $d_{\text{эксп}}$  (в Å),  $I_{\text{эксп}}$  (в %) для дифрактограмм ромбоэдрической  $R\bar{3}c$  и моноклинной  $P112_1/a$  модификаций в сравнении с виртуальной кубической ( $Pm\bar{3}m$ ) фазой [148]

$(Pm\bar{3}m)$		$R\bar{3}c$				$P112_1/a$			
hkl	$d_{\text{расч}}$	hkl	$d_{\text{расч}}$	$d_{\text{эксп}}$	$I_{\text{эксп}}$	hkl	$d_{\text{расч}}$	$d_{\text{эксп}}$	$I_{\text{эксп}}$
(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	(10)
100	3.870	110	3.879	3.871	38	101 020	3.865 3.860	3.861	44
110	2.737	$\bar{1}10$ 211	2.758 2.727	2.753 2.724	100 96	002 $\bar{1}21$ 200	2.752 2.741 2.715	2.749 2.734 2.717	100 70 60
111	2.234	200 222	2.248 2.215	2.245 2.215	27 7	112 022 $\bar{2}20$ 220	2.336 2.241 2.231 2.210	2.337 2.241 2.229 2.208	2 24 9 5
200	1.935	220	1.939	1.938	77	202 040	1.933 1.930	1.935	73
210	1.731	$\bar{2}11$ 321	1.742 1.727	1.742 1.728	5 4	103 $\bar{1}41$ 141	1.738 1.732 1.724	1.740 1.731 1.723	5 3 3
211	1.580	$\bar{2}11$ 310 $2\bar{2}1$	1.592 1.586 1.569	1.593 1.587 1.570	14 23 11	$\bar{1}23$ 042 $3\bar{2}1$ 240	1.587 1.580 1.576 1.566	1.589 1.583 1.578 1.565	14 14 11 6
220	1.368	$\bar{2}20$ 422	1.379 1.366	1.379 1.365	14 14	004 $\bar{2}42$ 400	1.376 1.371 1.357	1.378 1.369 1.362	10 8 8

Чтобы представлять генетику кристаллических модификаций, оказалось полезным внести в таблицу расчетные позиции линий кубической “виртуальной” фазы ( $Pm\bar{3}m$ ). Постоянные решетки этой перовскитной конфигурации вычислены из реальных экспериментальных данных о структурах других модификаций.

Данные таблицы 4.2 позволяют на количественном уровне охарактеризовать низкотемпературную модификацию нелегированного манганита как моноклинную фазу. Полученные постоянные моноклинной решетки ( $a=5.430\text{\AA}$ ,  $b=7.721\text{\AA}$ ,  $c=5.504\text{\AA}$ ,  $\gamma=90.56^\circ$ ) находятся в достаточном согласии с известными литературными данными [115].

Существенным результатом, характеризующим природу обнаруженного фазового перехода, является его обратимость в температурных циклах 93.4К и 300К. Учитывая, что процесс предполагает сохранение постоянной концентрации кислорода, главным фактором оказывается влияние температуры на структурные характеристики нелегированного манганита лантана. В такой интерпретации структурные изменения при высоких температурах в большей степени определяются возможными отклонениями от стехиометрии по кислороду.

#### 4.4. Рентгеновские и мессбауэровские исследования структурных модификаций соединения $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ [146]

Как отмечалось выше, в соединении  $\text{LaMnO}_{3+\delta}$  согласно имеющимся публикациям [115-117,156], установлены следующие модификации для фаз, существующих при комнатной температуре: ромбоэдрическая  $R\bar{3}c$ , орторомбические  $PnmaI$  и  $PnmaII$  и моноклинная  $P112_1/a$  фазы. Все указанные группы симметрии являются центросимметричными. В этой системе установлены также специальные магнитные переходы в орторомбических фазах: для  $PnmaI$  при понижении температуры известен переход в ферромагнитное (FM) состояние; для  $PnmaII$  характерен переход в антиферромагнитное (AFM) состояние. Перестройки перечисленных структур определенным образом контролируются значением  $\delta$ , т.е. относительно малым параметром избыточной концентрации кислорода. Для манганита лантана при соответствующих термообработках одного и того же образца фазы могут преобразовываться друг в друга. Так, при длительных отжигах на воздухе, илием в кислороде, по мере насыщения образца кислородом фаза  $PnmaII$  (AFM) переходит в фазу  $PnmaI$  (FM), а затем в фазу  $R\bar{3}c$  [129]. Авторы отмечают область двухфазности для  $0.05 > \delta > 0.1$ , где наблюдаются фазы  $PnmaI + R\bar{3}c$ . Следует обратить внимание, что и область концентраций  $0.005 > \delta > 0.05$  также является двухфазной:  $PnmaI$  (FM) +  $PnmaII$  (AFM). Только в крайних положениях области  $0 > \delta > 0.05$  имеем чистый однофазный образец: для  $PnmaII$  (AFM) фазы при  $0 > \delta > 0.005$  и для  $PnmaI$  (FM) фазы при  $\delta \approx 0.05$ . При промежуточных значениях  $\delta$  образцы двухфазные.

Незначительное изменение содержания кислорода приводит к кардинальным фазовым изменениям. Чтобы разобраться в природе превращений, необходимо дополнить структурную информацию теми

экспериментальными методами, которые чувствительны к изменениям во взаимных позициях соседних атомов при переходе от одной фазы к другой. В связи с этим кроме стандартных рентгеноструктурных методов была привлечена мессбауэровская спектроскопия, которая дает важную информацию о ближайшем локальном окружении внутри решетки. Необходимо также было установить связь параметров мессбауэровских спектров с переходом от одной структуры к другой [117,147,149].

Важным методическим требованием в такой постановке является получение однофазных образцов, необходимых для надежной интерпретации мессбауэровских спектров.

Изучение однофазных образцов  $\text{LaMnO}_{3+\delta}$  важно также при анализе роли локального окружения для эволюции магнитных свойств орторомбических модификаций  $PnmaI$  и  $PnmaII$ , поскольку эти фазы при понижении температуры имеют разный магнитный порядок.

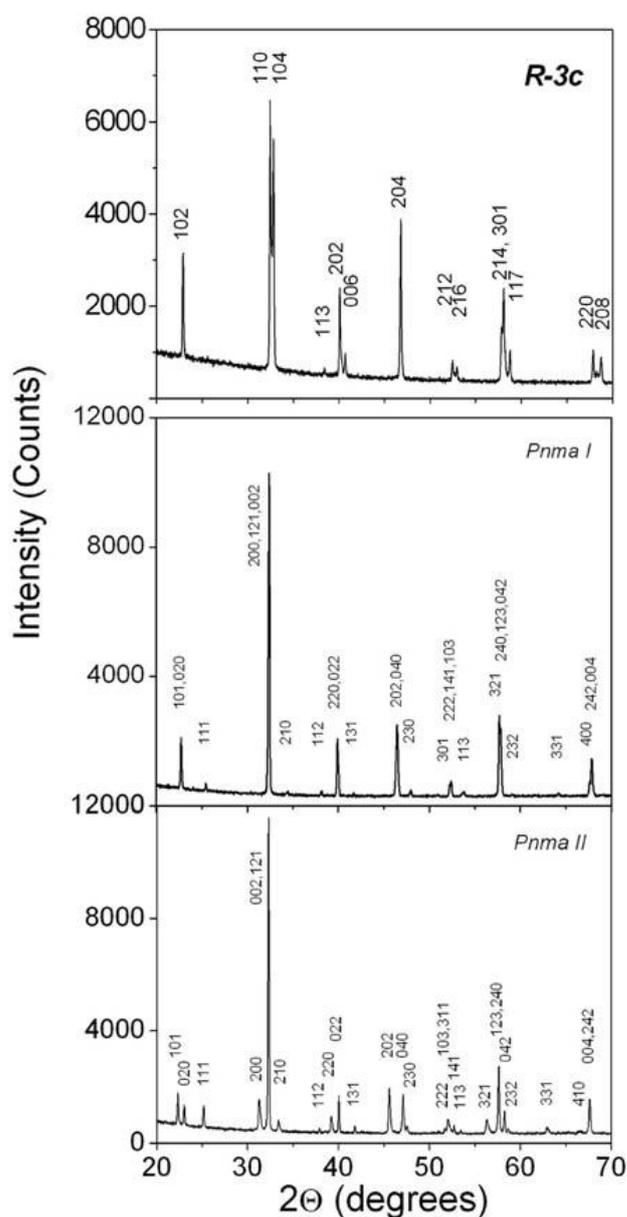
Концентрационный полиморфизм и симметрия атомных позиций соединения  $\text{LaMnO}_{3+\delta}$  [146]. Значения параметров решетки для исследуемых фаз, полученные из рентгендифракционных измерений, приведены в таблице 4.3 [146]. Рентгеновские спектры для всех трех фаз показаны на рисунке 4.9. Рентгеновские данные свидетельствуют, что все три образца однофазные.

Следует отметить, что обе орторомбические фазы относятся к одной пространственной группе  $Pnma$ . Разница между ними состоит, во-первых, в разной степени искажения решетки. Фаза  $PnmaII$  имеет сильно искаженную решетку из-за эффекта Яна-Теллера, поскольку в ней присутствуют только ян-теллеровские ионы  $\text{Mn}^{3+}$ ; в фазе  $PnmaI$  кроме ионов  $\text{Mn}^{3+}$  имеются не ян-теллеровские ионы  $\text{Mn}^{4+}$ , которые разрушают орбитальный порядок, поэтому фаза  $PnmaI$  имеет более высокую симметрию окружения по сравнению с  $PnmaII$ . Это хорошо проявляется на дифрактограммах (рисунок 4.9), часть рефлексов дифрактограммы фазы  $PnmaII$  расщеплены. Во-вторых, параметр

решетки  $a$  орторомбических фаз существенно отличается примерно на  $0.2\text{\AA}$  (таблица 4.3).

**Таблица 4.3.** Значения параметров решетки для исследуемых нами фаз  $R\bar{3}c$ ,  $PnmaI$  и  $PnmaII$ , и моноклинной фазы  $P112_1/c$  [115] при комнатной температуре [146]

Пространственная группа	$a$ (Å)	$b$ (Å)	$c$ (Å)	$\gamma$ (°)	$V$ (Å) <sup>3</sup>
Тригональная $R\bar{3}c$	5.52090		13.30838		405.6
Орторомбическая $PnmaI$	5.51433	7.79553	5.53145		237.8
Орторомбическая $PnmaII$	5.71466	7.71531	5.53654		244.1
Моноклинная $P112_1/c$	5.462	7.751	5.522	90.97	



**Рисунок 4.9.** Рентгеновские дифрактограммы однофазных образцов фаз  $R\bar{3}c$ ,  $PnmaI$ ,  $PnmaII$

Рассмотрим теперь ромбоэдрическую  $R\bar{3}c$  фазу, данные для которой приведены в таблице 4.3 в гексагональной установке. В ромбоэдрических осях эта решетка имеет параметры  $a=5.472 \text{ \AA}$ ,  $\gamma=60.68^\circ$ . Происхождение этого ромбоэдра можно связать с конфигурацией “большого (виртуального) куба”, составленного из восьми элементарных ячеек кубического перовскита. В таком кубе выделяется ромбоэдр, ребра которого соответствуют половине диагонали грани, а характерный угол  $\gamma$  отвечает идеальному значению  $60^\circ$  (рисунок 4.2).

Будем считать, что ромбоэдрическая фаза соответствует небольшому сжатию идеального ромбоэдра вдоль главной пространственной диагонали. Тогда приближенная оценка (умножение на  $\sqrt{2}$ ) дает для параметра большого куба значение  $a=7.737 \text{ \AA}$ . Это означает, что гипотетическая элементарная ячейка кубического манганита имела бы параметр  $3.869 \text{ \AA}$  (для сравнения, у титаната бария  $a=4.0 \text{ \AA}$ ).

Возникновение орторомбических модификаций в этих терминах соответствует устранению дилатации вдоль пространственной диагонали, и последующему двойникованию виртуального куба на заданный угол по одной из координатных плоскостей.

Предлагаемые деформационные механизмы в принципе способны обеспечить обратимые бездиффузионные превращения в данной системе. Анализ симметрии атомных позиций позволяет получить также некоторые суждения об особенностях размещения атомов в элементарной ячейке (таблица 4.1).

Как отмечалось выше, согласно таблице единственный элемент, который во всех вариантах занимает позицию высшей симметрии без параметров это – марганец. Для лантана понижение симметрии в ряду ромбоэдрическая – орторомбическая – моноклинная сопровождается снятием вырождения с двух, а затем со всех трех координат.

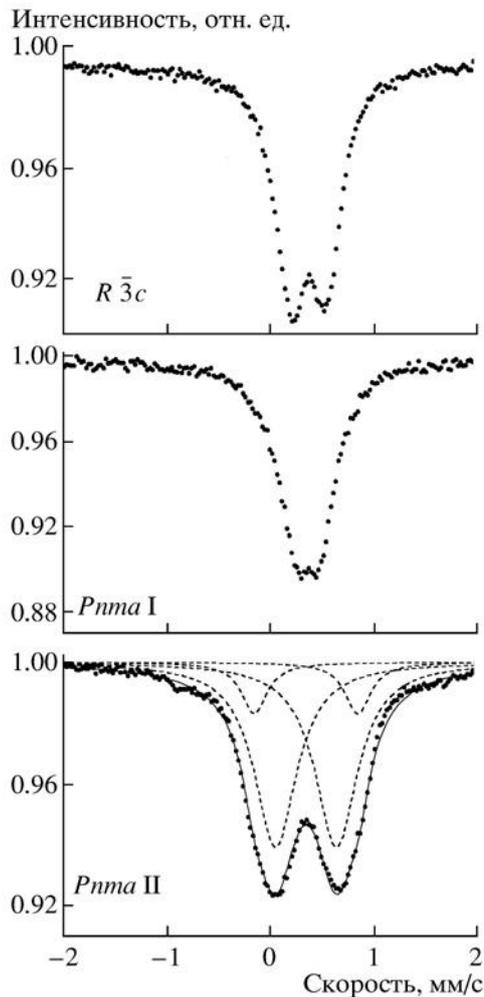
Для атомов кислорода в том же ряду сначала варьируется одна из координат; затем позиции расщеплены на две – одну частную и одну общую орбиту; далее в моноклинной фазе фиксируются три позиции общего положения.

Следует еще раз отметить, что при всех структурных переходах позиция марганца совпадает с центром инверсии ячейки. Также может быть существенно, что при переходе от ромбоэдрической фазы к орторомбической кардинально меняются и как бы ”согласовываются” симметрии положений атомов лантана и кислорода: вместо осевой симметрии каждая приобретает зеркальную симметрию. Уместно здесь подчеркнуть, что точечная группа  $mmm$  не является подгруппой  $3m$  и, следовательно, переход от ромбоэдрической фазы к орторомбической не является переходом в подгруппу.

Мессбауэровская спектроскопия структурных модификаций соединения  $LaMnO_{3+\delta}$  [146]. Для мессбауэровских исследований в манганит лантана был введен мессбауэровский изотоп  $^{57}\text{Fe}$  (3%). Ионы железа замещают трехвалентный марганец. Поскольку ионные радиусы марганца и железа близки, то железо не вносит заметных искажений в решетку. Мессбауэровские спектры керамических образцов  $LaMn_{0.97}Fe_{0.03}O_{3+\delta}$  для разных фаз, снятые при комнатной температуре, приведены на рисунке 4.10 [146].

Полученные параметры мессбауэровских спектров для всех фаз приведены в таблице 4.4 [146]. В таблице приводятся обозначения только основных фаз. При комнатной температуре все три фазы являются парамагнитными диэлектриками. Как видно из таблицы, изомерные сдвиги для всех фаз практически одинаковые. Из величин изомерных сдвигов можно сделать вывод, что железо во всех фазах находится в трехвалентном

состоянии. Спектры фаз обрабатывались одним или несколькими подспектрами.



**Рисунок 4.10.** Мессбауэровские спектры фаз:  $R\bar{3}c$ ,  $PnmaI$  (FM), смеси двух фаз:  $PnmaII$  + дополнительная [146].

Следует отметить, что если в образце существует две и более фаз, а железо является примесью с очень малым содержанием (в нашем случае 3%), то в силу вероятности неравномерного распределения  $^{57}\text{Fe}$  не корректно на основании мессбауэровских данных из соотношения интенсивности подспектров говорить о соотношении фаз. Кроме того, могут существовать предпочтительные для железа фазы, не обязательно являющиеся основными, которые оно будет занимать в первую очередь [157]. В этом случае наличие дополнительных подспектров может говорить только о присутствии

дополнительных фаз в образце, но при этом количественную оценку сделать корректно невозможно.

**Таблица 4.4.** Параметры мессбауэровских спектров, снятых при комнатной температуре, для трех исследуемых фаз. D-1 и D-2 - дублеты.  $\Delta$ , IS,  $\Gamma$  - величины квадрупольного расщепления, изомерного сдвига и ширины линии на половине высоты, соответственно, в мм/с, A - относительный вклад подспектра в %. Изомерный сдвиг относительно оцк Fe при комнатной температуре [146]

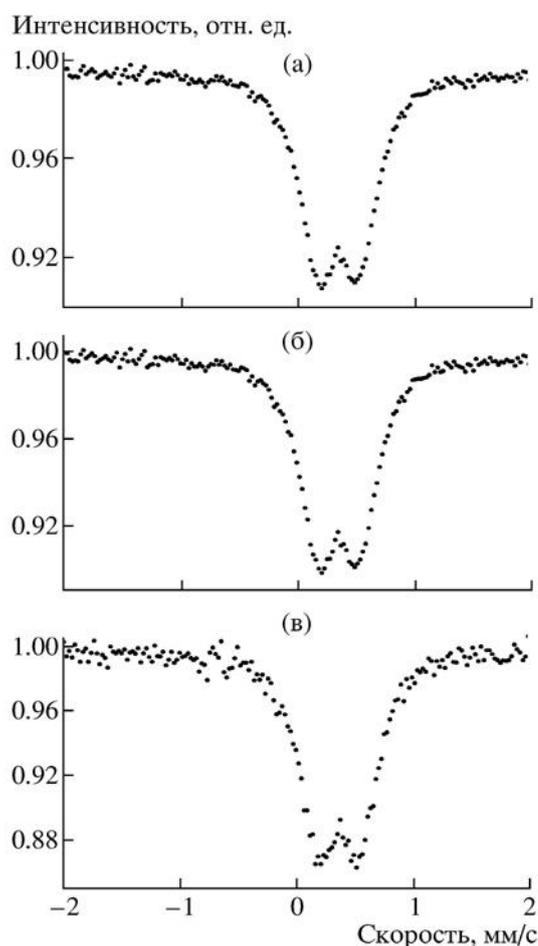
Простр. группа	D-1				D-2			
	$\Delta$	IS	A,%	$\Gamma$	$\Delta$	IS	A,%	$\Gamma$
$R\bar{3}c$	0.33	0.36		0.33				
$PnmaI$	0.24	0.37		0.35				
$PnmaI$	0.28	0.37		0.35				
$PnmaII+\text{дон.}$	1.04	0.37	14	0.32	0.58	0.37	86	0.47

Спектр фазы  $R\bar{3}c$  (рисунок 4.11а) представляет собой слегка асимметричный дублет, что может быть обусловлено несколькими причинами: 1. текстура, 2. наличие дополнительной фазы с несколько отличным изомерным сдвигом (в данном случае подгонка дает хороший результат при наличии монолинии с изомерным сдвигом, характерным для четырехвалентного железа) [146]. В силу высокой симметрии этой фазы маловероятно, что асимметрия спектра связана с асимметрией фактора Дебая-Валлера, т.е. с эффектом Карягина [158].

Результаты по титрованию свидетельствуют, что в фазе  $R\bar{3}c$  присутствует большое количество четырехвалентного марганца (~30%).

Была проведена серия дополнительных отжигов: при 600<sup>0</sup>С в течение суток на воздухе для гомогенизации образца, последующий вакуумный отжиг при 600<sup>0</sup>С 2 ч. для небольшого уменьшения содержания кислорода в пределах данной фазы. Мессбауэровские данные показали, что отжиги не приводят к каким-либо заметным изменениям в спектре (рисунок 4.11б).

Рентгеновские данные для всех случаев отжига показывают однофазный образец.



**Рисунок 4.11.** Мессбауэровские спектры фазы  $R\bar{3}c$ : (а) исходная, (б) после вакуумного отжига при  $T=600^{\circ}\text{C}$ , 2 ч., (в) поворот образца на  $45^{\circ}$  относительно направления гамма-квантов [146].

Если предположить наличие дополнительной фазы, то появляющаяся монолиния, которая отвечает кубической локальной симметрии, должна быть связана с этой фазой. Кроме того, изомерный сдвиг этой монолинии соответствует четырехвалентному железу. Однако известно, что железо в манганит лантана входит только в трехвалентном состоянии и замещает трехвалентный марганец. Наличие четырехвалентного железа в манганитах лантана никем ранее не было обнаружено.

При наличии в образце текстуры должна наблюдаться угловая зависимость интенсивности линий спектра. Спектр фазы  $R\bar{3}c$  для поворота

образца на  $45^{\circ}$  относительно направления гамма-квантов (рисунок 4.11в) показал, что при повороте образца спектр становится симметричным.

Таким образом, можно сделать вывод, что в образце фазы  $R\bar{3}c$  имеется небольшая текстура.

В обеих орторомбических фазах, а также в фазе  $R\bar{3}c$  атом Mn локализуется на одной симметрично неэквивалентной позиции, следовательно, мессбауэровский спектр для каждой фазы должен быть простой и представлять собой один дублет. Можно предположить, что  $PnmaII$  (AFM) фаза в силу сильно искаженного октаэдра будет иметь гораздо большее значение квадрупольного расщепления, чем фаза  $PnmaI$  (FM). Для двухфазных образцов спектры должны состоять как минимум из двух подспектров с разным квадрупольным расщеплением.

Спектр фазы  $PnmaI$  представляет собой симметричный дублет, описываемый одним подспектром. В зависимости от условий синтеза величина квадрупольного расщепления для фазы  $PnmaI$  может отличаться от образца к образцу:  $0.23\text{mm/s} \div 0.29\text{mm/s}$ . Это, скорее всего, связано с тем, что фаза  $PnmaI$  существует в некотором интервале избытка кислорода ( $0.005 > \delta > 0.05$ ) и изменение количества кислорода в пределах этой фазы, приводящее к изменению длин связей, будет приводить к изменению величины квадрупольного расщепления.

Заметим, что в случае фазы  $PnmaI$  (FM) расстояния Mn-O у разных авторов заметно различаются [115,116,159,160], поэтому небольшой разброс величины квадрупольного расщепления для разных образцов этой фазы возможен.

Если спектр фазы  $PnmaI$  (FM) имеет симметричный вид, то для фазы  $PnmaII$  (AFM), наблюдается небольшая асимметрия спектра.

Кроме того, линии спектра для образцов  $PnmaII$ , которые с точки зрения рентгеновского анализа являются однофазными, заметно уширены по

сравнению со спектром фазы *PnmaI*, что может быть обусловлено наличием нескольких подспектров со слегка меняющимся изомерным сдвигом. Спектр фазы *PnmaII* был обработан двумя подспектрами, что может быть обусловлено наличием небольшого количества дополнительной фазы. Следует подчеркнуть, что рентгеновский анализ для этого образца дает чистую фазу *PnmaII*. Причины наличия двух или более подспектров и возможность появления второй фазы будут подробно исследованы ниже.

Несоответствие между рентгеновскими и мессбауэровскими данными можно объяснить тем, что поскольку предел чувствительности рентгеновского метода составляет в лучшем случае  $\sim 5\%$ , то он может не почувствовать наличие очень небольшого количества дополнительной фазы, тогда как в мессбауэровских спектрах она проявляется.

Как показывают наши экспериментальные данные, изменение содержания кислорода в образце в пределах одной фазы и при переходе от одной фазы к другой очень чувствительно к термообработке, поэтому достаточно трудно подобрать режимы термообработки, чтобы получить фазы в чистом виде с точки зрения мессбауэровских исследований.

Манганит лантана чрезвычайно чувствителен к содержанию кислорода в решетке, его количество может зависеть от температуры синтеза, газовой атмосферы, скорости охлаждения образцов. В данной работе было исследовано влияние скорости охлаждения образца после твердофазного синтеза при  $1100^\circ\text{C}$  на структурные параметры.

В таблице 4.5 приведены параметры решетки, количество ионов  $\text{Mn}^{4+}$  и избыточного кислорода в  $\text{LaMnO}_{3+\delta}$  для разных скоростей охлаждения. Из таблицы следует, что количество  $\text{Mn}^{4+}$  и избыточного кислорода заметно убывает с ростом скорости охлаждения. Когда количество  $\text{Mn}^{4+}$  становится меньше 20% (при высокой скорости охлаждения) формируется не ромбоэдрическая, а орторомбическая фаза *PnmaI*. То есть при одном и том же методе синтеза, одной и той же температуре синтеза можно получать не

только разное содержание кислорода в пределах одной фазы, но также ту или иную фазу, меняя только скорость охлаждения.

**Таблица 4.5.** Количество ионов  $Mn^{4+}$ , избыточного кислорода и параметры решетки для  $LaMnO_{3+\delta}$  при разных скоростях охлаждения после синтеза.

	$Mn^{4+}, \%$	$\delta$	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	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	$PnmaI$

На структурные изменения может влиять также метод синтеза. Например, в  $La_{1-x}Ba_xMnO_3$  при золь-гель синтезе формировалась согласно работы [161] кубическая перовскитная структура, сильно зависящая от кислородных вакансий, тогда как при твердофазном синтезе в работе [130] наблюдали сосуществование орторомбической и ромбоэдрической фаз при комнатной температуре.

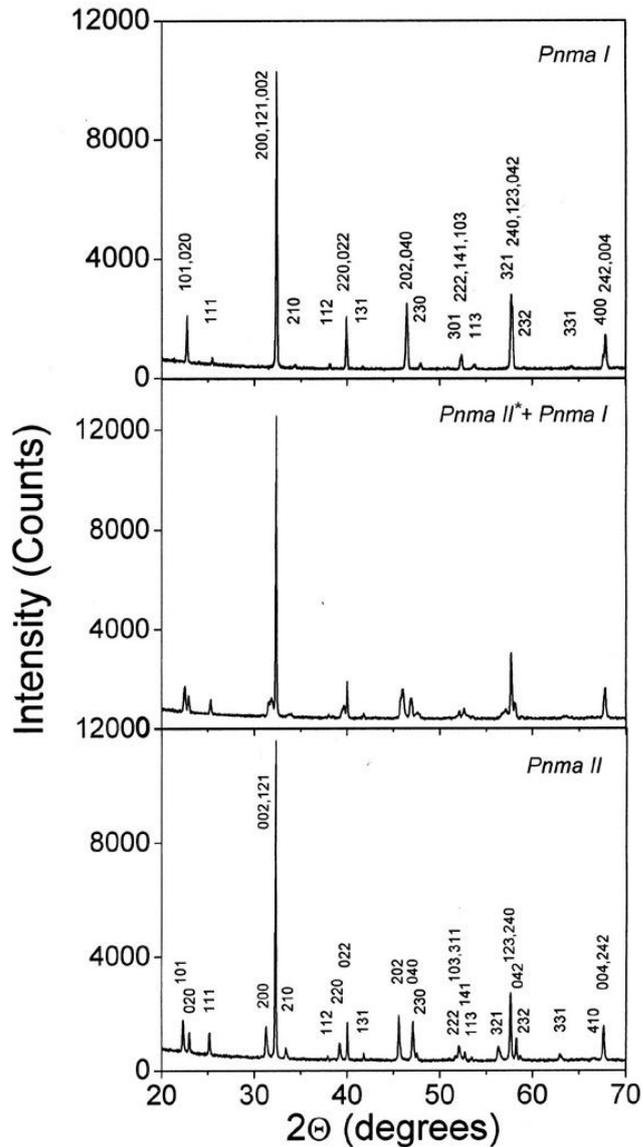
#### 4.5. Фазовый переход из $PnmaI$ в $PnmaII$ в соединении $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ , легированном $^{57}\text{Fe}$ [162]

Каждая структурная модификация соединения  $\text{LaMnO}_{3+\delta}$  имеет, как было отмечено выше, определенный интервал концентраций  $\text{Mn}^{4+}$ . Однако область перехода от  $PnmaI$  к  $PnmaII$  остается не до конца ясной. Из литературных данных [129] следует, что при переходе от фазы  $PnmaI$  в  $PnmaII$  параметр решетки  $a$  меняется монотонно.

В этом разделе представлены результаты исследования фазового перехода из  $PnmaI$  в  $PnmaII$  в соединении  $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ , легированном  $^{57}\text{Fe}$ , рентгенодифракционным методом и мессбауэровской спектроскопией [162].

Исходный синтезированный образец имел орторомбическую фазу  $PnmaI$ . Переход от  $PnmaI$  к  $PnmaII$  получен вакуумным отжигом ( $650^\circ\text{C}$ ) при разной длительности отжига.

На рисунке 4.12 приведены дифрактограммы образцов  $\text{LaMn}_{0.97}\text{Fe}_{0.03}\text{O}_{3+\delta}$  для различной длительности вакуумного отжига [149]. Дифрактограмма образца, содержащего исходную фазу  $PnmaI$ , показана на рисунке 4.12 (верхний спектр), нижний спектр описывает конечную структуру, когда образец содержит только фазу  $PnmaII$ . Промежуточный случай приведен на рисунке 4.12 (средний спектр), где в образцах содержится смесь орторомбических фаз. Наиболее сильные линии обеих фаз совпадают. Структурные параметры фазовых составляющих приведены в таблице 4.6 [162].



**Рисунок 4.12.** Рентгеновские дифрактограммы образцов  $\text{LaMnO}_{3+\delta}$  (3%Fe): фазы *PnmaI*, смеси фаз *PnmaI* и *PnmaII*\* (вакуумный отжиг при  $T=650^\circ\text{C}$ ,  $t=8$  ч.), фазы *PnmaII* (вакуумный отжиг при  $T=650^\circ\text{C}$ ,  $t=10$  ч.) [162].

Полученные рентгеновские данные показывают, что фазовый переход из *PnmaI* в *PnmaII* при вакуумном отжиге идет через промежуточную фазу, названную нами *PnmaII*\*, которая не является самостоятельной и присутствует с фазой *PnmaI*. Согласно таблице 4.6 параметр решетки  $a$  промежуточной фазы *PnmaII*\* имеет промежуточное значение относительно фаз *PnmaII* и *PnmaI*, и разница параметра  $a$  по отношению к другим орторомбическим фазам составляет примерно  $0.1\text{\AA}$ . Значения параметров решетки для *PnmaI* в смеси орторомбических фаз приведены с менее высокой степенью точности, поскольку доля этой фазы в большинстве

образцов невелика. Из таблицы также следует, что при вариациях длительности вакуумного отжига изменяется только соотношение фаз  $PnmaI$  и  $PnmaII^*$ .

**Таблица 4.6.** Значения параметров решетки для фаз  $PnmaI$ ,  $PnmaII^*$  и  $PnmaII$  при комнатной температуре для образцов  $LaMnO_{3+\delta}$  (3%Fe), отожженных в вакууме ( $T$  650<sup>0</sup>C), длительность отжига -  $t$ , h – количество часов; A - % фазы  $PnmaII^*$  или  $PnmaII$  [162]

t, h	$PnmaII^*, PnmaII$				$PnmaI$		
	a, Å	b, Å	c, Å	A,%	a, Å	b, Å	c, Å
0				0	5.497	7.787	5.534
2	5.644	7.706	5.526	70.1	5.521	7.804	5.526
4	5.642	7.730	5.521	82.1	5.587	7.814	5.484
6	5.636	7.722	5.534	91.9	5.497	7.787	5.534
8	5.637	7.706	5.526	95.7	5.497	7.787	5.534
10	5.736	7.700	5.534	100			

Для того чтобы определить количественное соотношение указанных фаз и его изменение в процессе термообработки, нами было проведено компьютерное моделирование и сопоставление рассчитанных и экспериментальных дифрактограмм. Для этого использовалась программа PowderCell (Werner Kraus & Gert Nolze, BAM Berlin) и известные в литературе параметры решеток и положения атомов в каждой из решеток [112,115].

Согласно таблице 4.6, после двухчасового вакуумного отжига один из параметров решетки увеличивается до значения,  $a=5.6444\text{Å}$ , соответствующего промежуточной фазе  $PnmaII^*$  и практически не меняется в интервале длительности отжига 2-8 часов. В этом интервале сосуществуют две орторомбические фазы,  $PnmaI$  и  $PnmaII^*$ . При длительности 10 часов отжига параметр  $a$  заметно меняется ( $a=5.7363\text{Å}$ ), и соответствует фазе  $PnmaII$  стехиометрического состава. Дальнейший отжиг (до 22 часов) не приводит к изменениям параметра  $a$ . Остальные параметры решетки в пределах ошибки остаются практически неизменными.

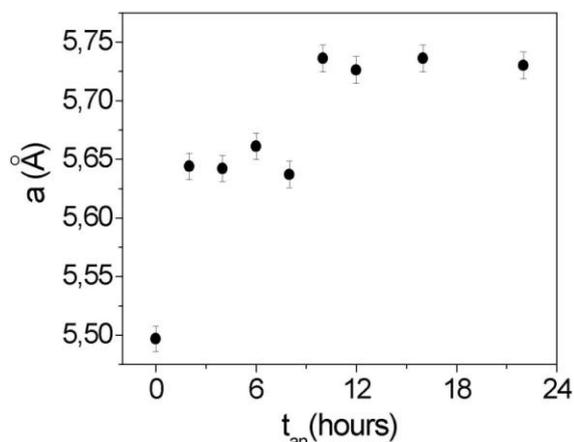
При расчете и анализе рассматривались возможные изменения, как параметров структуры, так и доли каждой из фаз в смеси. Результаты проведенного расчета интенсивностей отражений двух фаз приведены в таблице 4.7 [162]. Из таблицы видно, что для образца, прошедшего 8-часовой отжиг, основной вклад в дифракционную картину вносит фаза  $PnmaII^*$ , что касается фазы  $PnmaI$ , то присутствуют только самые сильные ее линии.

**Таблица 4.7.** Экспериментальные и расчетные данные интенсивности  $I_{\text{exper.}}$ ,  $I_{PnmaI}$ ,  $I_{PnmaII}$  и межплоскостных расстояний  $d$  для дифрактограмм образца, отожженного в вакууме в течение 8 часов [162]

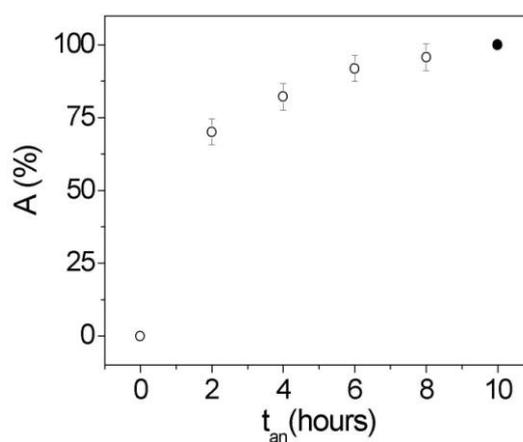
N	$d$ (Å)	$I_{\text{exper.}}$	hkl $Pnma I$	$I_{Pnma I}$	hkl $Pnma II$	$I_{Pnma II}$
1	3.9603	12			101	13
2	3.8663	10	020	1	200	10
3	3.5224	5			111	5
4	2.8358	9			200	10
5	2.7645	100	121	10	002,121	100
6	2.6574	2			210	3
7	2.2853	6			220	8
8	2.2504	13	022	2	022	11
9	2.1586	2			131	2
10	1.9803	15			202	17
11	1.9309	10			040	11
12	1.9180	3			212	3
13	1.7542	3			222	3
14	1.7358	4			311	4
15	1.7106	1			113	1
16	1.6237	7			321	8
17	1.5969	23	123	2	123	22
18	1.5837	8			042	9
19	1.4696	1			331	1
20	1.3823	10	004	1	004	7
21	1.2989	2			313	2
22	1.2439	3			323	4
23	1.2238	3			214	1

Изменение параметра решетки  $a$  с длительностью вакуумного отжига показано на рисунке 4.13 [162]. Из рисунка следует, что разница в параметре  $a$  для орторомбических фаз составляет примерно  $0.1\text{Å}$ . Изменение количества фазы  $PnmaII^*$  с длительностью вакуумного отжига приведено на рисунке 4.14 [162], из которого видно, что в начале отжига количество

промежуточной фазы резко растет до 70%, дальше рост замедляется, и при 10 часах образуется чистая фаза *PnmaII*.



**Рисунок 4.13.** Зависимость параметра решетки  $a$  от длительности вакуумного отжига ( $T=650^{\circ}\text{C}$ ) при переходе из *PnmaI* в *PnmaII* [162].



**Рисунок 4.14.** Зависимость количества фаз *PnmaII*\* (открытые кружки) и *PnmaII* (сплошной кружок) от длительности вакуумного отжига [162].

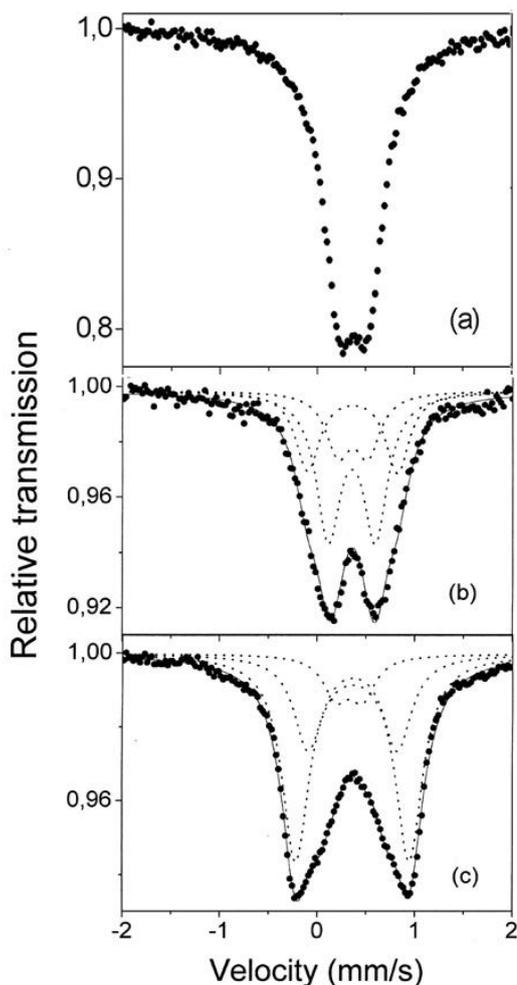
На полученных образцах были также проведены мессбауэровские исследования. Предварительно уместны следующие замечания.

(1) Результаты дифракционного анализа показывают, что использованные режимы термической обработки приводят к возникновению фазы, для которой объем элементарной ячейки больше, чем у исходной. Ячейка *PnmaI* характеризуется значением  $V=236.88\text{\AA}^3$ , а для *PnmaII*  $V=240.40\text{\AA}^3$ , т.е. объем ячейки возрастает на полтора процента. Поскольку нет свидетельств неустойчивости химического состава данных оксидов, этот результат подкрепляет необходимость топологического анализа мессбауэровским методом.

(2) Сразу отметим, что в стандартном кристаллографическом описании каждой из орторомбических фаз атом марганца располагается в одном частном эквивалентном положении. Соответственно, для атомов Fe в этих позициях следует ожидать простой мессбауэровский спектр.

(3) Свойства соединений, содержащих ян-теллеровские ионы, заметно отличаются от свойств материалов с «обычными» ионами: кристаллическая структура искажена, в них часто наблюдаются структурные фазовые переходы, более сложной оказывается и магнитная структура [125].

Мессбауэровские спектры поликристаллических образцов  $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ , легированных  $^{57}\text{Fe}$ , после разной длительности вакуумного отжига, снятые при комнатной температуре, приведены на рисунке 4.15 [162]. При комнатной температуре все образцы являются парамагнитными диэлектриками.



**Рисунок 4.15.** Мессбауэровские спектры образцов  $\text{LaMnO}_{3+\delta}$  (3% Fe) при комнатной температуре: (a) фазы  $PnmaI$ , и смеси фаз  $PnmaI$ ,  $PnmaII$  и  $PnmaII^*$  после вакуумного отжига ( $T=650^\circ\text{C}$ ): (b)  $t=8$  ч., (c)  $t=10$  ч. [162].

Мессбауэровский спектр фазы  $PnmaI$  представляет собой, как было сказано в предыдущем разделе, один симметричный дублет со слегка

уширенными линиями, 0.35mm/s (рисунок 4.15) [117]. Отметим, что в поликристаллических образцах небольшое отклонение от равномерного распределения кислорода может сопровождаться малыми изменениями величины квадрупольного расщепления и тем самым приводить к небольшому уширению линий спектра.

После серии вакуумных отжигов линии мессбауэровских спектров представляют собой слегка асимметричные сильно уширенные квадрупольно-расщепленные дублеты по сравнению со спектром фазы  $PnmaI$ , что может быть обусловлено наличием нескольких подспектров. Но поскольку спектры гладкие, то при обработке спектров возникает некоторая неопределенность, связанная с неопределенностью в выборе ширин линий. При обработке спектров за основу была взята ширина линии 0.35mm/s как у фазы  $PnmaI$ .

Мессбауэровские спектры образцов после вакуумных отжигов обрабатывались тремя дублетами: один дублет соответствует остатку фазы  $PnmaI$  ( $\Delta(D-1)=0.28\text{mm/s}$ ), два других дублета имеют большие значения  $\Delta$ , что отвечает сильному искажению окружения атомов железа. Это согласуется с известным из литературы сильным искажением структуры. При увеличении длительности вакуумного отжига количество областей с сильно искаженным окружением растет. При 10-часовом вакуумном отжиге, когда рентгеновский анализ дает чистую фазу  $PnmaII$ , мессбауэровский спектр продолжает сохранять три подспектра. Один дублет соответствует фазе  $PnmaI$ , а для двух других подспектров величины  $\Delta$  составляют:  $\Delta(D-2)=0.68\text{mm/s}$ ,  $\Delta(D-3)=1.15\text{mm/s}$ . Так как рентгеновский анализ дает для 10-часового вакуумного отжига однофазный состав, соответствующий фазе  $PnmaII$ , то мы приписываем два подспектра (вместо ожидаемого одного подспектра) с большими значениями  $\Delta$  фазам  $PnmaII$  и  $PnmaII^*$ . Поскольку предел чувствительности рентгеновского метода составляет в лучшем случае  $\sim 5\%$ , количество фазы  $PnmaI$  небольшое, а параметры решетки фаз  $PnmaII$  и

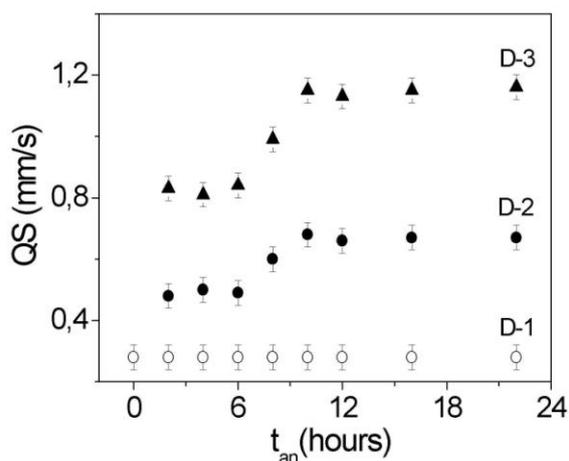
*PnmaII*\* очень близости, то в дифракционном эксперименте трудно разделить орторомбические фазы. Используя мессбауэровскую спектроскопию это можно сделать, поскольку искажения локального окружения орторомбических фаз существенно отличаются друг от друга. Большая величина квадрупольного расщепления второго и третьего дублета говорит о понижении симметрии окружения. Наличие небольшого вклада от двух дополнительных подспектров, соответствующих фазам *PnmaI* и *PnmaII*\*, можно объяснить следующим образом. Примесные ионы  $Fe^{3+}$  являются не ян-теллеровскими ионами, как и  $Mn^{4+}$ , поэтому в месте расположения ионов  $Fe^{3+}$  происходит локальное разрушение орбитального порядка, приводящее к небольшому количеству дополнительных орторомбических фаз кроме основной фазы *PnmaII*. Таким образом, использование мессбауэровской спектроскопии позволило четко выявить наличие еще одной орторомбической фазы *PnmaII*\*. Полученные параметры мессбауэровских спектров для всех фаз приведены в таблице 4.8 [162].

**Таблица 4.8.** Параметры мессбауэровских спектров, снятых при комнатной температуре, для образцов  $LaMnO_{3+\delta}$  (3%Fe), отожженных в вакууме при  $T = 650^{\circ}C$  с разной длительностью отжига.  $\Delta$ , IS, - величины квадрупольного расщепления и изомерного сдвига в mm/s для подспектров D-1, D-2 и D-3. A – относительный вклад подспектра, %. Изомерный сдвиг относительно ОЦК Fe при комнатной температуре [162]

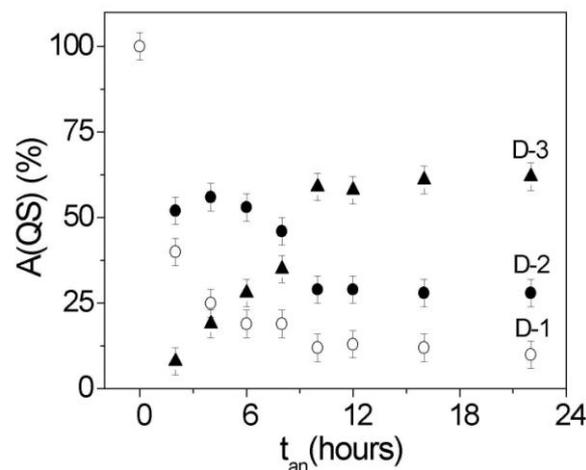
$t_{an}(h)$	$\Delta(1)$	IS(1)	A(1)	$\Delta(2)$	IS(2)	A(2)	$\Delta(3)$	IS(3)	A(3)
0( <i>PnmaI</i> )	0.28	0.38	100	-		-	-		-
2	0.28	0.37	40	0.48	0.38	52	0.83	0.37	8
4	0.30	0.37	38	0.51	0.38	53	0.81	0.37	19
6	0.32	0.37	25	0.49	0.38	45	0.84	0.37	30
8	0.33	0.37	25	0.63	0.38	42	0.99	0.37	33
10	0.31	0.36	13	0.68	0.37	28	1.15	0.37	59
12	0.31	0.36	14	0.68	0.37	28	1.13	0.37	58
22	0.31	0.36	12	0.68	0.37	27	1.16	0.37	61

Как отмечалось выше, примесь железа в манганите лантана может занимать предпочтительные места [157], поэтому количественную оценку из мессбауэровских данных для соединений, легированных мессбауэровским изотопом, надо делать осторожно.

Согласно рисунку 4.16 при двух часах отжига величины  $\Delta$  двух дублетов, отвечающих фазам  $PnmaII$  и  $PnmaII^*$ , резко возрастают, в промежутке от 2 до 8 часов отжига никаких изменений не наблюдается [162]. Затем величины  $\Delta$  опять резко растут, и с 10 часов отжига остаются постоянными. Здесь мы наблюдаем корреляцию рентгеновских и мессбауэровских данных. Полученные данные по резкому изменению параметра решетки  $a$  и величины квадрупольного расщепления при фазовом переходе  $PnmaI \rightarrow PnmaII^* \rightarrow PnmaII$  хорошо согласуются с предложенным нами ранее сдвиговым механизмом [147].



**Рисунок 4.16.** Зависимость величины  $\Delta$  мессбауэровских подспектров D-1, D-2 и D-3 от времени вакуумного отжига [162].



**Рисунок 4.17.** Зависимость вкладов мессбауэровских подспектров  $A(QS)$  от длительности вакуумного отжига [162].

На рисунке 4.17 показано изменение вкладов подспектров при увеличении длительности вакуумного отжига, из рисунка видно, что они заметно меняются [162].

Дальнейшее увеличение длительности вакуумного отжига (свыше 22 часов) или температуры приводит к разложению сложного оксида – фаза *RnmaII* стехиометрического состава начинает распадаться на два окисла  $\text{La}_2\text{O}_3$  и  $\text{MnO}$ .

#### 4.6. Обратимость структурных фазовых переходов в манганите

##### $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ при термообработке[149]

Структурный полиморфизм композиций на основе манганита лантана неоднократно обсуждался в литературе [115,117]. Своеобразие структурных процессов в оксидном семействе (в сравнении с обычными металлическими системами) заключается в совместном влиянии температуры и управляемого кислородного фактора на формирование конкретной модификации. Весьма существенно, что для системы лантан-марганец-кислород характерно и необычное «нарушение стехиометрии»: фазы  $R\bar{3}c$  и  $PnmaI$  синтезируются с вариациями избыточного кислородного параметра (т.е. по формуле  $\text{ABO}_{3+\delta}$ ).

Представляет интерес трактовка этих тонких вариаций состава. Одна из точек зрения в литературе – избыточный кислород отсутствует, но существуют катионные вакансии в позициях  $\text{La}^{3+}$  и  $\text{Mn}^{3+}$  [120,128]. В такой модели при переходе от фазы  $PnmaI$  к фазе  $R\bar{3}c$  концентрация ионов коррелирует с общим числом катионных вакансий. Заслуживает внимания и другая точка зрения, согласно которой в фазах  $PnmaI$  и  $R\bar{3}c$  возникновение ионов  $\text{Mn}^{4+}$  сочетается с наличием избыточного кислорода. В этом рассмотрении для ромбоэдрической фазы, в которой максимальное количество ионов  $\text{Mn}^{4+}$ , концентрация избыточного кислорода максимальная. В орторомбической фазе  $PnmaII$  стехиометрический состав определяет присутствие только ионов  $\text{Mn}^{3+}$ .

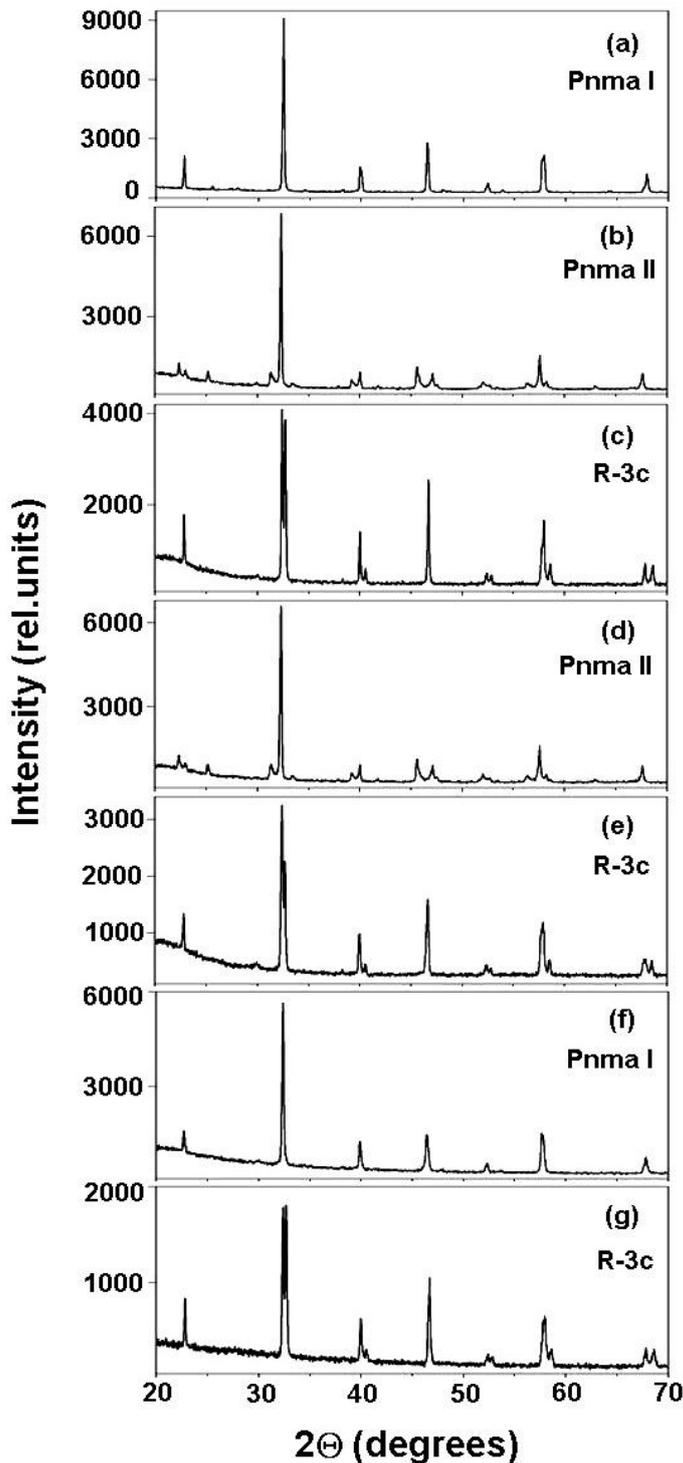
Для оценки реальной модели кристаллохимической упаковки проведены рентгеновские и мессбауэровские исследования, позволяющие установить влияние разных условий термической обработки на фазовые переходы между структурными модификациями  $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ , легированного  $^{57}\text{Fe}$  (4%) [162]. Рентгендифракционные измерения показывают, что при отжиге на воздухе,  $T = 650^\circ\text{C}$ , орторомбическая фаза  $PnmaI$  переходит в

ромбоэдрическую модификацию. Если отжиг проводится в вакууме при  $650^{\circ}\text{C}$ , фаза  $PnmaI$  переходит в  $PnmaII$ ; последующий отжиг на воздухе задает переход  $PnmaII \rightarrow PnmaI \rightarrow R\bar{3}c$ . Варьирование режимов отжига в вакууме и на воздухе определяет возможности взаимных переходов указанных фаз. На рисунке 4.18 приведены рентгеновские дифрактограммы различных фаз образца  $\text{LaMnO}_{3+\delta}$  после серии термообработок [149]. Полученные данные свидетельствуют о *полной обратимости фазовых переходов* при разных термообработках. В таблице 4.9 приведены параметры решетки исследуемых фаз [149].

Для лучшего понимания происходящих процессов были проведены мессбауэровские исследования, которые дают информацию о ближайшем окружении мессбауэровского атома в пределах решетки. В этих данных отображаются главным образом особенности именно кислородного окружения, так как мессбауэровские параметры наиболее сильным образом реагируют на ближайшее окружение. Отметим, что более удаленные от мессбауэровского атома катионные вакансии (если они есть) должны намного слабее влиять на величину  $\Delta$ .

На рисунке 4.19 приведены типичные мессбауэровские спектры образцов  $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ , легированных  $^{57}\text{Fe}$ , после серии отжигов в вакууме и на воздухе [149]. Разложение и анализ мессбауэровских спектров для разных фаз представлен выше. Из рисунка следует, что при разных термообработках воспроизводится эффект реверсивности структурных фазовых переходов. В таблице 4.10 приведены значения мессбауэровских параметров для различных фаз после серии отжигов в вакууме и на воздухе [149].

Приведенные результаты показывают полную корреляцию рентгеновских и мессбауэровских данных. Оба экспериментальных метода уверенно подтверждают обратимость фазовых переходов, циклически воспроизводимых в  $\text{LaMnO}_{3+\delta}$  при варьировании условий отжига.



**Рисунок 4.18.**

Дифрактограммы образца  $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ , легированного  $^{57}\text{Fe}(4\%)$ , после различных термообработок при  $T=650^\circ\text{C}$ : (a) исходный образец – фаза  $Pnma I$ ; (b) вакуумный отжиг – фаза  $Pnma II$ ; (c) отжиг на воздухе – фаза  $R\bar{3}c$ ; (d) вакуумный отжиг – фаза  $Pnma II$ ; (e) отжиг на воздухе – фаза  $R\bar{3}c$ ; (f) вакуумный отжиг – фаза  $Pnma I$ ; (g) отжиг на воздухе – фаза  $R\bar{3}c$  [149].

Исходя из полученных экспериментальных данных, рассмотрим, какая модель описания структуры манганита лантана является наиболее реальной: модель, где активную роль играют катионные вакансии, или модель с наличием и активной ролью избыточного кислорода.

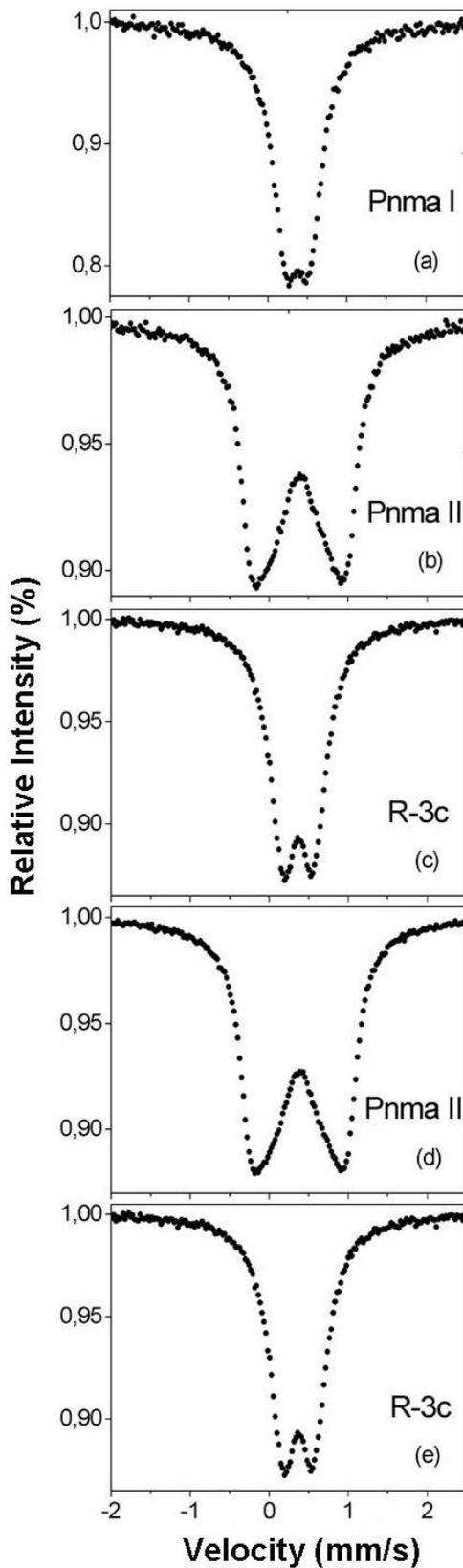
**Таблица 4.9.** Значения параметров решетки фаз  $PnmaI$ ,  $PnmaII$  и  $R\bar{3}c$  для образцов  $LaMnO_{3+\delta}$  (4%  $^{57}Fe$ ), полученных после серии последовательных термообработок при  $T=650^0C$  в вакууме и на воздухе:  $PnmaI \rightarrow PnmaII \rightarrow R\bar{3}c \rightarrow PnmaII \rightarrow R\bar{3}c \rightarrow PnmaI \rightarrow R\bar{3}c$ . Параметры решетки синтезированной фазы  $R\bar{3}c$  \* приведены для сравнения.  $V^*$  - объем ячейки для минимальной формульной единицы  $ABO_3$  [149]

	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$V, \text{Å}^3$	$V^*, \text{Å}^3$
$R\bar{3}c$ *	5.523		13.326	352.1	58.66
$PnmaI$	5.534	7.781	5.498	236.8	59.19
$PnmaII$	5.710	7.715	5.532	243.7	60.92
$R\bar{3}c$	5.519		13.328	351.6	58.63
$PnmaII$	5.707	7.713	5.536	243.7	60.92
$R\bar{3}c$	5.524		13.343	352.6	58.82
$PnmaI$	5.521	7.817	5.527	238.5	59.63
$R\bar{3}c$	5.520		13.333	351.8	58.69

Предположим, что действует изложенная в литературе схема, согласно которой соотношение металл/кислород компенсируется за счет набора катионных вакансий. В таком случае формула  $LaMnO_{3+\delta}$  условно заменяется на альтернативную  $La_{1-x}Mn_{1-y}O_3$ . Согласно такой модели (в классическом металловедении обозначается как «*твердый раствор вычитания*») определяющая активная роль принадлежит катионным вакансиям.

В такой логике постулируется динамичное и повторяющееся развитие процессов типа:

- возникновение вакансии (катион уходит в междоузлие?);
- уничтожение вакансии (катион диффундирует из стандартной позиции?).



**Рисунок 4.19.** Мессбауэровские спектры, снятые при комнатной температуре, образца  $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ , легированного  $^{57}\text{Fe}$  (4%), после различных термообработок при  $T=650^\circ\text{C}$ : (a) исходный образец – фаза  $PnmaI$ ; (b) вакуумный отжиг – фаза  $PnmaII$ ; (c) отжиг на воздухе – фаза  $R\bar{3}c$ ; (d) вакуумный отжиг – фаза  $PnmaII$ ; (e) отжиг на воздухе – фаза  $R\bar{3}c$  [149].

**Таблица 4.10.** Параметры мессбауэровских спектров, снятых при комнатной температуре, для образцов  $\text{LaMnO}_{3+\delta}$  (4%  $^{57}\text{Fe}$ ) после серии последовательных термообработок при  $T=650^\circ\text{C}$  в вакууме и на воздухе:  $PnmaI \rightarrow PnmaII \rightarrow R\bar{3}c \rightarrow PnmaII \rightarrow R\bar{3}c$ .  $\Delta$ , IS, A - величины квадрупольного расщепления и изомерного сдвига в mm/s для подспектров D-1, D-2 и D-3. A – относительный вклад подспектра, %. Изомерный сдвиг относительно ОЦК Fe при комнатной температуре [149]

	Doublet D-1			Doublet D-2			Doublet D-3		
	$\Delta$	IS	A	$\Delta$	IS	A	$\Delta$	IS	A
<i>PnmaI</i>	0.29	0.38							
<i>PnmaII</i>	0.31	0.36	18	0.71	0.38	30	1.17	0.37	52
$R\bar{3}c$	0.38	0.36							
<i>PnmaII</i>	0.30	0.36	17	0.73	0.38	30	1.18	0.37	53
$R\bar{3}c$	0.37	0.36							

Если реализуется такая модель, требуется, чтобы количество катионных вакансий различалось для конкретных фаз. Максимальное количество катионных вакансий должно быть в ромбоэдрической фазе. Соответственно, переход из одной фазы в другую должен определяться весьма активными процессами возникновения (исчезновения) катионных вакансий. Это равносильно условию, что металлические компоненты соединения, т.е. достаточно тяжелые элементы (атомные номера 25 и 57), обладают весьма заметной диффузионной активностью при сравнительно умеренных температурах отжига.

Таким образом, полученные экспериментальные результаты по обратимости структурных фазовых переходов ставят под сомнение контролируемую функцию катионных вакансий, и на передний план выдвигается активная роль кислорода при таких переходах. Здесь необходимо рассмотреть два возможных варианта. В первом варианте соединению приписывается формула  $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ . Тогда стехиометрический состав соответствует фазе *PnmaII*, а ромбоэдрическая фаза будет иметь максимальное количество избыточного кислорода. Второй вариант: соединение имеет формулу  $\text{LaMnO}_{3-\delta}$ . Тогда стехиометрический состав

соответствует ромбоэдрической фазе, а в орторомбических фазах будет дефицит кислорода.

Ромбоэдрическая фаза по сравнению с орторомбическими фазами является высокосимметричной модификацией оксида. И было бы справедливо ожидать, что она может характеризоваться наиболее симметричным кислородным окружением катионов. В этом случае мессбауэровский спектр должно представлять собой либо монолинию, либо дублет с очень малой величиной квадрупольного расщепления из-за наличия смешанной валентности марганца. Такая картина отвечает варианту, когда нет избыточных анионов кислорода (т.е. ромбоэдрическая фаза имеет стехиометрический состав), и вокруг атома марганца (железа) симметричное окружение кислорода. В действительности из мессбауэровского эксперимента следует, что для фазы  $R\bar{3}c$  величина  $\Delta$  значительно возрастает в сравнении с данными для  $PnmaI$ , т.е. степень искажения кислородного окружения атомов железа увеличивается. Полученный результат свидетельствует о том, что ромбоэдрическая фаза не характеризуется стехиометрическим составом. В первом варианте в фазе  $R\bar{3}c$  должен присутствовать избыток аниона кислорода. Этот дополнительный кислород, если он находится в ближайшем окружении ионов железа (марганца), может заметно менять картину локального окружения и приводить к искажению локального окружения и, следовательно, к увеличению  $\Delta$ . Так как величина  $\Delta$  для этой фазы значительно возрастает по сравнению с орторомбической фазой  $PnmaI$ , можно предположить, что избыточный кислород принадлежит к ближайшему окружению ионов железа. Именно в этой конфигурации существенно искажается локальная симметрия окружения катиона, приводящая к увеличению  $\Delta$ . На языке классического металловедения это означает, что к рассматриваемому оксиду не применяется термин «твердый раствор вычитания», а наблюдаемые процессы относятся к понятию «твердый раствор внедрения». Предположительно, в данной, хорошо

упакованной, структуре дополнительный объем для атомов внедрения может накапливаться за счет разницы в радиусах катионов. Известно, что ионный радиус  $\text{Mn}^{4+}$  меньше, чем у  $\text{Mn}^{3+}$ . В итоге симметрия кислородного окружения нарушается, величина  $\Delta$  растет, что и наблюдается в мессбауэровских спектрах. Отсюда следует, что из двух выше рассматриваемых вариантов наиболее реальным является первый, когда соединение имеет формулу  $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ .

В этом случае фаза *PnmaII* имеет строго стехиометрический состав, где присутствуют только ян-теллеровские ионы  $\text{Mn}^{3+}$  [125]. При этом данная модификация является самой искаженной по структуре. При переходе от *PnmaII* к *PnmaI* появление ионов  $\text{Mn}^{4+}$  разрушает орбитальный порядок и приводит к уменьшению искажения структуры. Мессбауэровские спектры, представленные на рисунке 4.19, отображают указанную выше тенденцию, поскольку четко наблюдается, что величина  $\Delta$  при переходе от *PnmaII* к *PnmaI* уменьшается.

Таким образом, анализ мессбауэровских данных свидетельствует, что в известных модификациях соединения  $\text{LaMnO}_{3+\delta}$  существуют искажения решетки. Напомним, что причина этих решеточных нарушений оказывается различной для разных фаз – в фазе *PnmaII* за счет эффекта Яна-Теллера, в фазах *PnmaI* и  $R\bar{3}c$  искажение кислородного окружения катионов связано с наличием избыточных ионов кислорода. Увеличение их количества приводит к увеличению искажения локального окружения, что как раз и проявляется в ромбоэдрической фазе, в которой максимальное количество избыточного кислорода.

Рассмотрим кристаллохимические особенности схемы, в которой избыточные ионы  $\text{O}^{2-}$  реально внедряются в элементарную ячейку, т.е. активная роль принадлежит более подвижной кислородной составляющей.

В данном подходе возможность реорганизации пространственной упаковки поддерживается за счет ионных преобразований в металлической

подсистеме, протекающих с отрицательным объемным эффектом. Существование таких преобразований определяется необходимостью согласования валентностей для приведенной формулы оксида. Имея в виду позиции металлических компонент в Периодической системе, для лантана принимается стандартная валентность  $\text{La}^{3+}$ , и избыток кислорода можно отнести только за счет возможности двух форм существования ионов марганца: либо  $\text{Mn}^{3+}$ , либо  $\text{Mn}^{4+}$ . Для иллюстрации запишем химический состав ромбоэдрической модификации  $\text{LaMnO}_{3.15}$  в виде формулы, отнесенной к 50 элементарным ячейкам:  $(\text{La}^{3+})_{100}(\text{Mn}^{3+})_{70}(\text{Mn}^{4+})_{30}(\text{O}^{2-})_{315}$ . Согласно табличным данным ионные радиусы и объемы ионов составляют:  $\text{Mn}^{3+}$  -  $R=0.72\text{\AA}$ ,  $V=1.56\text{\AA}^3$ ;  $\text{Mn}^{4+}$  -  $R=0.67\text{\AA}$ ,  $V=1.26\text{\AA}^3$ ;  $\text{O}^{2-}$  -  $R=1.26\text{\AA}$ ,  $V=8.38\text{\AA}^3$ . Отсюда можно оценить, что отрицательный объемный эффект при переходе одного иона  $\text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{4+}$  составляет  $0.3\text{\AA}^3$ , или около 20 % в данной позиции. Это позволяет рассматривать подсистему марганца в структуре, как своеобразный твердый раствор ионов разного радиуса. Такая конфигурация поддерживает возможность размещения сравнительно небольшого числа избыточных ионов кислорода в нестандартных позициях за счет существования неупорядоченных вариаций ионных объемов на позициях марганца. Следовательно, можно считать, что процессы *внедрение/удаление* избыточных ионов кислорода при термической обработке контролируют взаимные переходы известных структурных модификаций.

В заключение рассмотрим цепочку наблюдаемых переходов с учетом характеристик атомных упаковок. В качестве количественной характеристики примем вычисленное значение объема, который в элементарной ячейке отнесен к минимальной формульной единице  $\text{ABO}_3$  ( $\text{Me}_2\text{O}_3$  для бинарных окислов). Эти величины составляют для бинарных окислов:  $\text{La}_2\text{O}_3$  -  $V=82.35\text{\AA}^3$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  -  $V=52.08\text{\AA}^3$ . Для манганита  $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ , полученного в цепочке отжигов, значения объемов приведены в таблице 4.9.

Известно, что индекс избыточного кислорода заметно различается для этих чередующихся модификаций:  $0.10 < \delta < 0.15$  для  $R\bar{3}c$ ,  $0.05 < \delta < 0.10$  для  $PnmaI$ ,  $\delta=0$  для  $PnmaII$ . Из сопоставления указанных характеристик следует, что объем, отнесенный к формульной единице, возрастает при уменьшении концентрации избыточного кислорода. Данный результат (кажущийся парадоксальным), тем не менее, может служить и аргументом в пользу отмеченной выше модели “*твердый раствор внедрения*”. Для этого следует принять во внимание хорошо известную особенность другого важного представителя перовскитного семейства – ВТСП соединение 1-2-3. При анализе этих материалов состава  $YBa_2Cu_3O_{6+\delta}$  твердо установлен (и практически используется для рентгенодифракционной аттестации содержания кислорода) эффект сокращения параметра  $c$  орторомбической ячейки при возрастании содержания кислорода. Согласно [83] значение параметра  $c$  для  $YBa_2Cu_3O_{6+\delta}$  составляет  $11.68\text{\AA}$  при  $\delta=0.9$ ,  $11.70\text{\AA}$  при  $\delta=0.8$ ,  $11.75\text{\AA}$  при  $\delta=0.5$ . При  $\delta \leq 0.4$  орторомбическая модификация переходит в тетрагональную (не обладающую сверхпроводимостью).

В случае манганитов прослеживается конкретная аналогия:  $a=5.715\text{\AA}$  при  $\delta=0$  ( $PnmaII$ );  $a=5.514\text{\AA}$  при  $0.05 < \delta < 0.10$  ( $PnmaI$ );  $a=5.472\text{\AA}$  при  $0.1 < \delta < 0.15$  ( $R\bar{3}c$ ). Модификация  $R\bar{3}c$  в ромбоэдрических осях имеет  $\gamma=60.68^\circ$  [117], это означает, что вдоль главной пространственной диагонали существует небольшое сжатие идеального ромбоэдра. Иначе говоря, здесь также фиксируется возможность “стягивающей функции” избыточных ионов кислорода в металлической подрешетке сложного оксида.

Таким образом, проведенные рентгенодифракционные и мессбауэровские исследования соединения  $LaMnO_{3+\delta}$ , легированного  $^{57}\text{Fe}$  (4%), показали, что термообработка в вакууме и на воздухе приводит к удалению и введению дополнительного кислорода, а значит к изменению содержания ионов  $Mn^{4+}$  (или соотношения  $Mn^{3+}/Mn^{4+}$ ) и, таким образом,

обеспечивает обратимые фазовые переходы из одной структурной модификации в другую. Полученные экспериментальные данные свидетельствуют в пользу наличия избыточного содержания кислорода в решетке, занимающего межузельные позиции.

Кроме того в работе [103] показано, что как в нелегированном, так и в легированных манганитах лантана существует дополнительный кислород, который можно легко удалять или вводить соответствующими отжигами в разных атмосферах.

И наконец, в пользу существования избыточного межузельного кислорода говорит также тот факт, что манганиты лантана используются в качестве катодных материалов топливной энергетики, где должна быть обеспечена возможность свободного вхождения и выхода кислорода, т.е. необходима большая подвижность кислорода. Кислород “решеточный” располагается в структурных позициях и имеет намного меньшую подвижность, чем избыточные кислородные анионы, внедренные в случайные дефекты основной упаковки. Требуемому повышению подвижности анионов должны способствовать композиции с максимальным избытком кислорода.

## 4.7. Выводы по главе 4

1. Предложены деформационные механизмы, способные обеспечить обратимые бездиффузионные превращения в манганите лантана.
2. Проведено комплексное экспериментальное исследование манганита лантана  $\text{LaMnO}_{3+\delta}$  с помощью мессбауэровской спектроскопии и рентгеновских методов при изоморфном замещении атомов марганца малыми добавками мессбауэровского изотопа  $^{57}\text{Fe}$ . Проведена идентификация мессбауэровских параметров со структурными модификациями.
3. Убедительно доказано, что манганиты лантана могут иметь как стехиометрический состав по кислороду ( $\delta=0$ ), так и нестехиометрический ( $\delta>0$ ) с избытком кислорода, расположенным в межузельных позициях.
4. В манганите лантана марганец присутствует в двух валентных состояниях:  $\text{Mn}^{3+}$  (ян-теллеровский ион) и  $\text{Mn}^{4+}$  (не ян-теллеровский ион). Установлено, что каждой структурной фазе соответствует определенное количество ионов  $\text{Mn}^{4+}$  (или соотношения  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ ).
5. В зависимости от условий термообработки в манганите лантана существуют обратимые структурные переходы, за которые отвечает межузельный кислород.
6. В соединении  $\text{LaMnO}_{3+\delta}$  обнаружена новая орторомбическая фаза  $PnmaII^*$ , которая появляется при фазовом переходе из орторомбической фазы  $PnmaI$  в  $PnmaII$  в области  $0 < \text{Mn}^{4+} < 10\%$ . Она не является самостоятельной и сопровождается другой орторомбической фазой. Показано, что переходы из одной фазы в другую  $PnmaI \rightarrow PnmaII^* \rightarrow PnmaII$  происходят практически скачком.
7. Установлено, что в базовом оксиде  $\text{LaMnO}_{3+\delta}$  разные структурные модификации можно получать, варьируя условия синтеза и термообработки.

8. Показано, что незначительное изменение содержания кислорода, например, при изменении только скорости охлаждения образца при синтезе, приводит к заметному изменению параметров структуры и даже к переходу из одной фазы в другую. Поэтому при проведении исследований как структурных особенностей в манганитах лантана, так и физических свойств чрезвычайно важно знать предисторию образца.

## ГЛАВА 5. Структурные превращения в легированных манганитах лантана [166-168,172-175,181-186]

### 5.1. Фазовые превращения и подавление полиморфизма в соединении $\text{LaMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3+\delta}$ ( $x = 0.015 - 0.5$ ) [166-168]

Легирование в позициях катионных составляющих является активным приемом для воздействия на структуру и, соответственно, на основные физические свойства манганита, поскольку структурные и физические свойства в манганитах лантана коррелируют между собой.

Ярко выраженный структурный полиморфизм является важной особенностью манганита лантана с базовой формулой  $\text{LaMnO}_{3+\delta}$  для экспериментальной кристаллографии [115,117]. Превращения в этом случае, исходя из трактовки явления полиморфизма [163], относятся к разряду энантиотропных, так как при изменении температуры и атмосферных условий происходят обратимые превращения указанных модификаций. Ранее [147,148,162,164] основное внимание нами уделялось кристалл-геометрическим особенностям и роли атмосферных режимов при термообработке соединения  $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ .

В то же время в литературе появились работы, из которых следует, что уже при малой концентрации примеси железа в манганите лантана заметно меняются физические свойства, тогда как структура сохраняется. Например, для  $\text{La}_{0.47}\text{Ca}_{0.53}\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$  при  $y=0.037$  наблюдается ферромагнитная фаза, а при  $y=0.053$  - антиферромагнитная фаза [165]. Авторы утверждают, что структурных изменений, связанных с введением дополнительной легирующей примеси, они не наблюдали.

В настоящем разделе представлены экспериментальные данные по исследованию методами мессбауэровской спектроскопии и рентгеновской дифракции влияния примеси железа и его содержания на структурные

превращения и подавление полиморфизма в соединении  $\text{LaMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3+\delta}$  ( $x=0.015\div 0.5$ ) [166-168].

Рентгеновские данные. Рентгендифракционный анализ показал, что полученные образцы однофазные. Типичные рентгенограммы для формирующихся в исследуемых соединениях трех фаз (две орторомбические фазы  $PnmaI$  и  $PnmaII$  с общей пространственной группой  $Pnma$  и ромбоэдрическая фаза с пространственной группой  $R\bar{3}c$ ), приведены на рисунке 4.9. Из литературы следует, что железо в данной структуре замещает трехвалентный марганец и имеет трехвалентное состояние [165]. Ионные радиусы марганца и железа близки, поэтому примесь железа практически не приводит к искажению решетки. Параметры решетки для всех фаз в исследуемом концентрационном ряду примеси железа приведены в таблице 5.1 [167].

**Таблица 5.1.** Параметры решетки всех фаз соединения  $\text{LaMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3+\delta}$  для концентрационной области Fe  $x=0.015\div 0.5$  [167]

<i>PnmaII</i>					
x	a, Å	b, Å	c, Å	V, Å <sup>3</sup>	V*, Å <sup>3</sup>
0	5.717	7.712	5.540	244.2	61.0
0.015	5.725	7.703	5.536	244.2	61.0
0.03	5.715	7.715	5.536	244.1	61.0
0.04	5.710	7.715	5.532	243.7	60.9
0.05	5.693	7.727	5.533	243.4	60.8
<i>PnmaI</i>					
0	5.504	7.784	5.527	236.8	59.2
0.015	5.507	7.789	5.570	239.0	59.7
0.03	5.494	7.787	5.534	236.8	59.2
0.04	5.498	7.781	5.534	236.8	59.2
0.10*	5.526	7.811	5.561	240.0	60.0
0.30*	5.550	7.832	5.571	242.2	60.6
0.50	5.502	7.792	5.531	237.1	59.3
0.50*	5.525	7.818	5.545	239.5	59.9
<i>R<math>\bar{3}c</math></i>					
0	5.520		13.313	351.3	58.6
0.03	5.521		13.341	352.2	58.7
0.04	5.523		13.326	352.1	58.7
0.05	5.529		13.361	353.7	58.9
0.10	5.529		13.344	353.3	58.9
0.30**	5.521		13.339	352.2	58.7

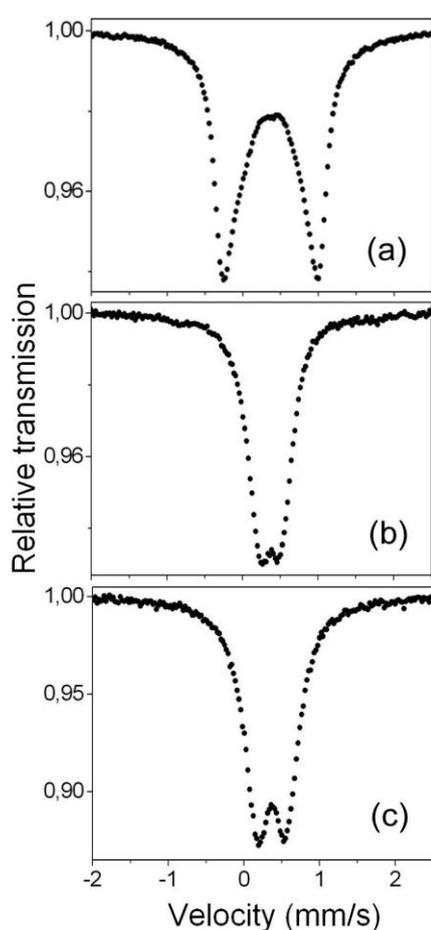
Мессбауэровские данные. Мессбауэровские спектры для всех трех фаз в широкой области содержания железа были измерены при комнатной температуре. Полученные параметры мессбауэровских спектров соединения  $\text{LaMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3+\delta}$  приведены в таблице 5.2 [167]. При комнатной температуре образцы являются парамагнитными диэлектриками. Из оценки величин изомерных сдвигов следует, что железо во всех образцах имеет трехвалентное состояние.

**Таблица 5.2.** Параметры мессбауэровских спектров, снятых при комнатной температуре, образцов  $\text{LaMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3+\delta}$  для концентраций Fe  $x = 0.015 \div 0.5$ .  $\Delta$ , IS,  $\Gamma$  - величины квадрупольного расщепления, изомерного сдвига и ширины линии в мм/с для подспектров D-1, D-2 и D-3. A – относительный вклад подспектра, %. Изомерный сдвиг относительно ОЦК Fe при комнатной температуре. 10\*, 30\*, 50\* - отжиг в вакууме, 30\*\* - отжиг на воздухе [167]

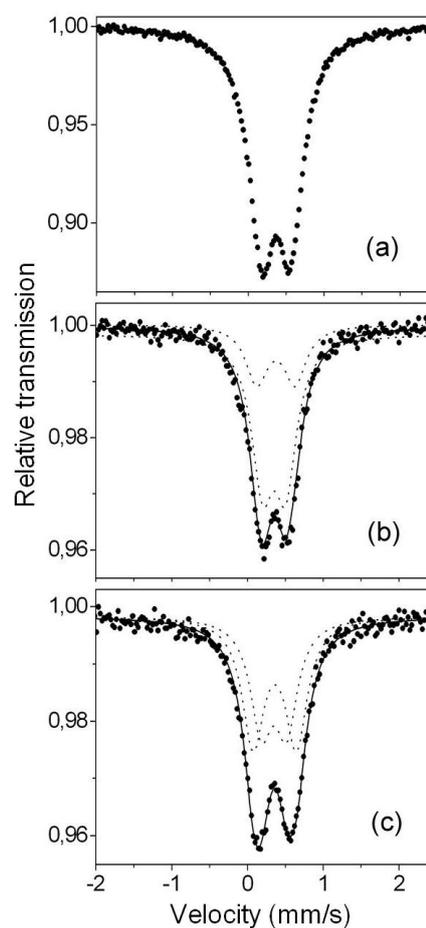
<i>PnmaII, PnmaII*, PnmaI</i>										
	Дублет D-1				Дублет D-2			Дублет D-3		
x	$\Delta$	IS	A	$\Gamma$	$\Delta$	IS	A	$\Delta$	IS	A
0.015	0.27	0.35	5		0.69	0.38	20	1.20	0.38	75
0.03	0.31	0.36	12		0.68	0.38	27	1.16	0.38	61
0.04	0.33	0.36	18		0.71	0.37	30	1.17	0.37	52
0.05	0.40	0.35	16		0.84	0.36	38	1.17	0.37	46
<i>PnmaI</i>										
0.015	0.28	0.37		0.35						
0.03	0.28	0.37		0.35						
0.04	0.28	0.36	87		0.60	0.37	13			
0.05	0.27	0.37	84		0.62	0.38	16			
0.10*	0.27	0.37	75		0.53	0.38	25			
0.30*	0.31	0.36	49		0.59	0.37	51			
0.50	0.29	0.36	37		0.56	0.37	63			
0.50*	0.33	0.37	42		0.61	0.38	58			
<i>R3c</i>										
0.015	0.33	0.36		0.35						
0.03	0.33	0.36		0.35						
0.04	0.33	0.36		0.35						
0.05	0.35	0.36		0.35						
0.10	0.32	0.36	73		0.43	0.37	27			
0.3**	0.34	0.36	47		0.56	0.37	53			

На рисунке 5.1 показаны мессбауэровские спектры для всех трех фаз образца с 1.5%Fe [167,168]. Из рисунка следует, что спектры фаз *PnmaI* и

ромбоэдрической представляют собой единственный дублет (ионы железа окружены только ионами Mn) с шириной линий  $0.35\text{mm/s}$  и с  $\Delta=0.28\text{mm/s}$  для фазы  $PnmaI$  и  $\Delta=0.33\text{mm/s}$  для ромбоэдрической фазы  $R\bar{3}c$ . Как отмечалось выше, в зависимости от условий синтеза величина  $\Delta$  для фазы  $PnmaI$  может отличаться от образца к образцу в пределах значений:  $0.23\text{mm/s} \div 0.28\text{mm/s}$ . Это связано с тем, что фаза  $PnmaI$  существует в некотором интервале избыточного кислорода. При увеличении количества избыточного кислорода в пределах этой фазы искажения решетки растут и, соответственно, растут величины  $\Delta$ .



**Рисунок 5.1.** Мессбауэровские спектры, снятые при комнатной температуре, для трех фаз соединения с концентрацией Fe  $x=0.015$  (a) –  $PnmaII$ , (b) –  $PnmaI$ , (c) –  $R\bar{3}c$  [167,168].



**Рисунок 5.2.** Мессбауэровские спектры фазы  $R\bar{3}c$  образцов  $\text{LaMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3+\delta}$ , снятые при комнатной температуре, для концентрации железа  $x$  (a) 0.04, (b) 0.10, (c) 0.30 [167,168].

**Ромбоэдрическая фаза  $R\bar{3}c$ .** Получаемая при синтезе фаза  $R\bar{3}c$  наблюдается при концентрациях железа до  $x=0.3$ . Как видно из таблицы 5.1, параметры решетки фазы  $R\bar{3}c$  с ростом концентрации железа меняются очень мало. При увеличении содержания железа, начиная примерно с  $x=0.1$ , линии дублета мессбауэровского спектра фазы  $R\bar{3}c$  уширяются. Спектры обрабатывались двумя дублетами (рисунок 5.2) [167,168]. Дублет с меньшей величиной  $\Delta$  мы приписываем случаю, когда ионы железа окружены только ионами Mn.

Появление второго дублета с большим  $\Delta$  можно связать с появлением смешанного окружения, состоящего из ионов марганца и железа, а также наличие избыточного кислорода, который приводит к искажению решетки. Такое окружение вызывает рост интенсивности второго дублета при увеличении содержания железа. Появляется также небольшая асимметрия линий дублета, которая связана с незначительной разницей в изомерных сдвигах для разного окружения железа.

При 30% железа синтезируется смесь фаз  $PnmaI$  и  $R\bar{3}c$ , которая переходит в чистую ромбоэдрическую фазу  $R\bar{3}c$  при отжиге на воздухе. При вакуумном отжиге в образцах с 10 и 30%Fe формируется фаза  $PnmaI$ . При концентрации железа 50% фаза  $R\bar{3}c$  не формируется. Механизмы, когда фазы  $R\bar{3}c$  и  $PnmaII$  перестают формироваться с увеличением содержания Fe, разные [167].

Как отмечалось выше, в нелегированном соединении  $LaMnO_{3+\delta}$  ромбоэдрическая фаза образуется, когда количество  $Mn^{4+}$  лежит в интервале 20% - 30% ( $0.1 < \delta < 0.15$ ). Если ионов  $Mn^{4+}$  меньше 20% на формульную единицу, фаза  $R\bar{3}c$  не образуется.

Для максимально возможного количества  $Mn^{4+}=30\%$  от полного количества Mn на формульную единицу ( $\delta=0.15$ ) в образцах с 10% и 30% Fe

будет 27%  $Mn^{4+}$  ( $\delta=0.135$ ) и 21%  $Mn^{4+}$  ( $\delta=0.105$ ), соответственно [167]. Это означает, что в этих образцах должны формироваться фазы  $R\bar{3}c$  и  $PnmaI$ , что и наблюдается в эксперименте. Фазовые переходы обратимые.

Для образца с 50% Fe на формульную единицу будет приходиться 15%  $Mn^{4+}$  ( $\delta=0.075$ ). Это означает, что в образце формируется только фаза  $PnmaI$ . Итак, с увеличением содержания железа уменьшается количество ионов  $Mn^{4+}$  и, когда их становится меньше 20% на формульную единицу, фаза  $R\bar{3}c$  не формируется [167].

**Орторомбическая фаза  $PnmaI$ .** Фаза  $PnmaI$  существует при всех концентрациях железа. При увеличении содержания железа параметры решетки меняются незначительно (таблица 5.1).

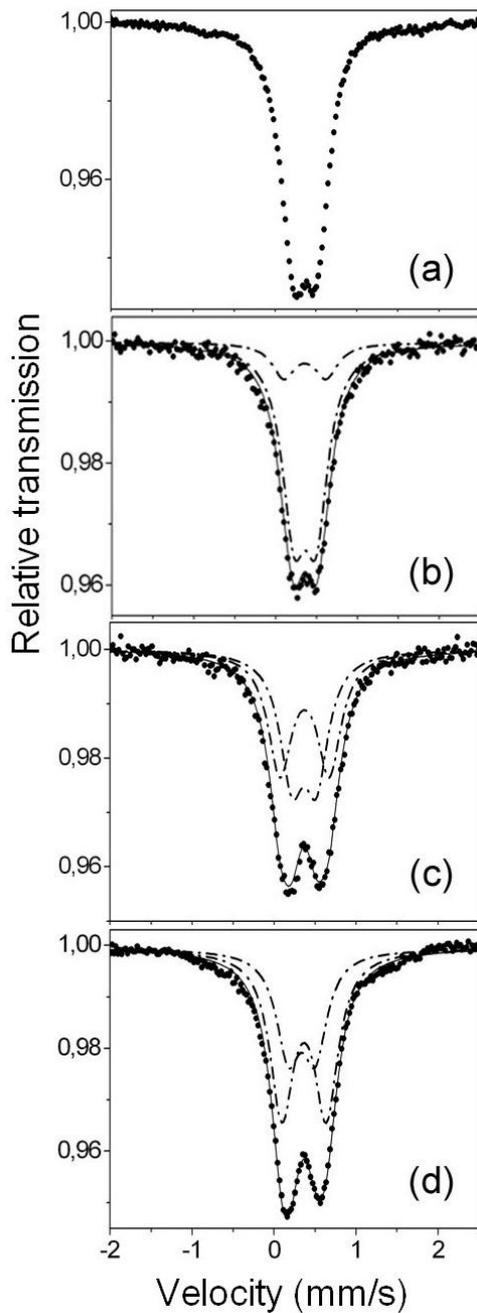
Линии дублета мессбауэровского спектра фазы  $PnmaI$  уширяются при увеличении содержания железа, начиная примерно с  $x=0.1$ , как и для фазы  $R\bar{3}c$ . Спектры также обрабатывались двумя дублетами (рисунок 5.3) [167].

Как и выше, можно предположить, что дублет с меньшей величиной квадрупольного расщепления соответствует случаю, когда ионы железа окружены только ионами Mn. Наличие второго дублета с большим  $\Delta$  при увеличении содержания железа можно приписать смешанному окружению, состоящему из ионов марганца и железа, а также наличию избыточного кислорода, приводящего к искажению решетки. Вклад этого дублета растет с ростом содержания железа (рисунок 5.4) [167].

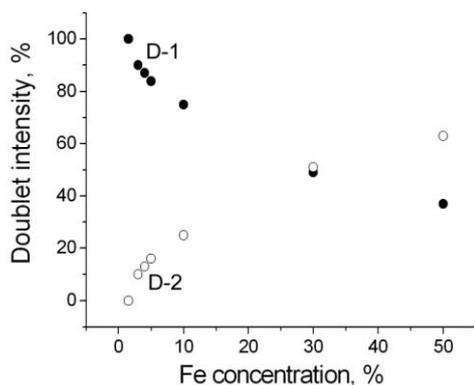
В соединении с эквиатомным соотношением Mn и Fe единственной, полученной при синтезе, структурной модификацией является  $PnmaI$ . Согласно результатам серии экспериментов, последующие отжиги в вакууме или на воздухе не приводят к появлению других модификаций, т.е. фаза  $PnmaI$  является устойчивой для этой концентрации Fe.

При отжиге в вакууме или на воздухе величина  $\Delta$  интегрального мессбауэровского спектра соответственно уменьшается или растет. При вакуумном отжиге избыточный кислород практически отсутствует, и,

соответственно, связанные с ним искажения решетки уменьшаются. При отжиге на воздухе увеличивается содержание избыточного кислорода, искажения окружения атомов Fe и Mn растут, приводя к росту величины  $\Delta$ . С увеличением содержания избыточного кислорода параметры решетки уменьшаются (таблица 5.1).



**Рисунок 5.3.** Мессбауэровские спектры фазы *Pnma1* образцов  $\text{LaMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3+\delta}$ , измеренные при комнатной температуре, для концентраций железа  $x$  (a) – 0.015, (b) – 0.04, (c) – 0.30, (d) – 0.50 [167].



**Рисунок 5.4.** Зависимость интенсивности дублетов фазы *PnmaI* от концентрации Fe [167].

Как отмечалось выше, по аналогии с ВТСП соединением  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$  [83] можно предположить, что избыточный кислород играет роль стягивающего фактора [164]. Таким образом, на примере одной фазы и одного состава убедительно показано влияние только избыточного кислорода на искажения решетки и изменение ее параметров.

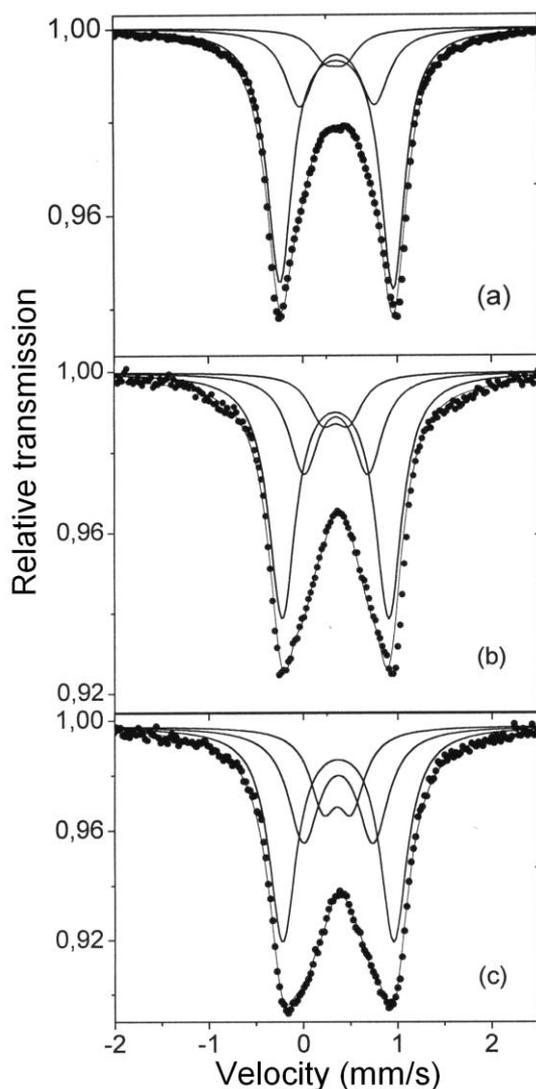
**Орторомбическая фаза *PnmaII*.** Согласно рентгеновским данным, фаза *PnmaII* в  $\text{LaMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3+\delta}$  формируется при  $x < 0.1$ . Параметры решетки при введении железа и увеличении его содержания до  $x < 0.1$  практически не меняются (таблица 5.1).

На рисунке 5.5 приведены мессбауэровские спектры, измеренные при комнатной температуре, для образцов с малым содержанием железа [166].

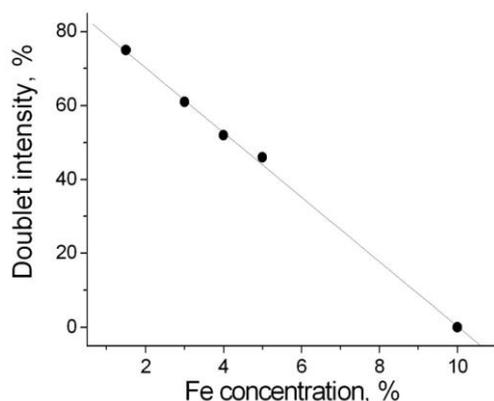
Мессбауэровский спектр фазы *PnmaII* (согласно рентгеновским данным) представляет собой дублет с уширенными линиями. При обработке спектров фиксировалась ширина линии 0.35mm/s, которая является одинаковой для фаз *PnmaI* и  $R\bar{3}c$  образца с 1.5%Fe, обрабатываемых одним дублетом. Мессбауэровские спектры фазы *PnmaII* обрабатывались тремя дублетами. В Таблице 4.12 приведены полученные параметры спектров. Дублет D-3 соответствует фазе *PnmaII*, дублет D-1 - фазе *PnmaI* по параметру  $\Delta$ . Дублет D-2 можно приписать промежуточной орторомбической фазе *PnmaII*\*. Таким образом, вместо чистой фазы *PnmaII*, формируется смесь трех орторомбических фаз с преобладанием фазы *PnmaII*.

В отличие от мессбауэровских данных рентгеновский анализ фиксирует только фазу  $PnmaII$ . Это может означать, что количество остальных орторомбических фаз достаточно мало и рентгеновская дифракционная картина их не отображает.

При увеличении концентрации железа интенсивность дублетов D-2 и D-3 падает (рисунок 5.6) (уменьшается вклад фаз  $PnmaII^*$  и  $PnmaII$ ), растет интенсивность дублета D-1 (растет количество фазы  $PnmaI$ ) [166]. Для концентрации железа 10% после вакуумного отжига наблюдается только фаза  $PnmaI$ .



**Рисунок 5.5.** Мессбауэровские спектры фазы  $PnmaII$  образцов  $LaMn_{1-x}Fe_xO_{3+\delta}$ , снятые при комнатной температуре, для концентраций железа  $x=0.015$  (a),  $0.03$  (b),  $0.04$  (c) [166].



**Рисунок 5.6.** Зависимость интенсивности дублета D-3 с максимальной величиной квадрупольного расщепления для фазы *PnmaII* от концентрации Fe [166].

Поскольку ион  $\text{Fe}^{3+}$  не ян-теллеровский, как и ион  $\text{Mn}^{4+}$ , то можно с уверенностью предположить, что он ведет себя аналогично иону  $\text{Mn}^{4+}$ , а именно локально разрушает орбитальный порядок и приводит к локальному формированию фазы *PnmaI*, соответствующей дублету D-1.

Таким образом, можно сделать вывод, что частичное замещение марганца на не ян-теллеровский ион  $\text{Fe}^{3+}$  приводит к подавлению эффекта Яна-Теллера. При содержании ионов железа  $\text{Fe}^{3+}$  порядка 10% фаза *PnmaII* уже не формируется.

## 5.2. Формирование наночастиц в манганитах лантана [172-175]

В последние годы существенно возрос интерес к проблеме получения тонкодисперсных порошков для конструкционной керамики. Всеобщая тенденция к максимальному увеличению дисперсности порошкового сырья продиктована стремлением понизить температуру спекания, благодаря высокой степени активности мелкодисперсного порошка при спекании, и реализовать в структуре полученного материала сверхмелкий размер зерна. Уменьшение размеров кристаллитов ниже некоторой величины обуславливает повышенную ударную вязкость, прочность и твердость керамики, композитов и потенциально позволяет достичь параметров «керамической стали». В функциональной нанокерамике (пьезо-, сегнето-, диэлектрической, сверхпроводящей и др.) улучшаются электрофизические, магнитные и другие свойства. Такие эффекты проявляются, когда средний размер кристаллических зерен не превышает 100nm, но они становятся наиболее отчетливы, когда размер зерен порядка 10nm [6,169,170]. Изменение размера зерна также может приводить как к структурным изменениям, так и к изменениям физических свойств. Например, в оксидах  $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$  с уменьшением размера зерна растет угол связи Mn-O-Mn, уменьшается длина связи Mn-O; при этом за счет усиления влияния границ зерен растет намагниченность, температура Кюри  $T_c$ , электросопротивление [171].

В данном разделе представлены результаты исследования наноструктурирования манганита лантана  $\text{LaMnO}_{3+\delta}$  при фазовом переходе и его особенности (монодисперсность и полидисперсность), а также формирования наночастиц соединения  $\text{LaMn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_3$ , синтезированного методом золь-гель [172-175].

### 5.2.1. Наноструктурирование манганита лантана $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ при фазовом переходе (твердофазный синтез) [172-175]

Огромный интерес для научных исследований и практического применения представляет манганит лантана и твердые растворы на его основе. Как уже отмечалось, в этом семействе перовскитных соединений можно получать серию структурных модификаций, которые могут при соответствующей термообработке обратимо преобразовываться друг в друга [117,164,176]. Следует отметить, что работы, посвященные таким исследованиям, обычно не содержат развернутых данных о дисперсности полученного порошка.

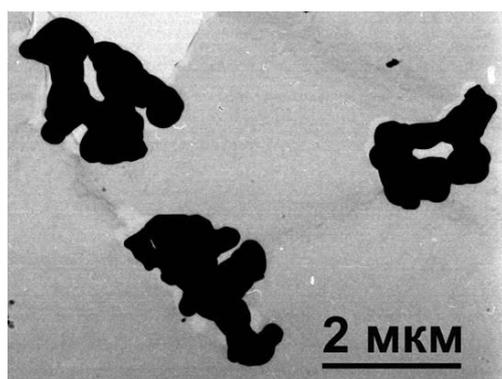
Традиционно манганит лантана  $\text{LaMnO}_{3+\delta}$  получают методом твердофазного синтеза. Возможно также использование других технологий, в частности, золь-гель метода, который может менять размер частиц. В настоящей работе методами просвечивающей электронной микроскопии и рентгеновского анализа исследовано влияние условий синтеза и последующей термообработки в контролируемой атмосфере на микроструктуру манганита лантана (форму, размер зерна, распределение частиц по размерам).

Образцы  $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ , синтезированные твердофазным методом, являлись однофазными и имели структуру орторомбической фазы  $PnmaI$ .

При вакуумном отжиге ( $650^{\circ}\text{C}$  8 часов) произошел фазовый переход из фазы  $PnmaI$  в  $PnmaII$ . Параметры решетки для исследуемых фаз при комнатной температуре приведены в таблице 4.3.

Чтобы понять, что представляют собой кристаллические зерна полученного манганита лантана и определить их размер, были проведены электронно-микроскопические исследования образцов, которые показали, что порошок  $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ , полученный методом твердофазного синтеза (фаза  $PnmaI$ ), состоит из частиц неправильной формы, размер которых в некоторых

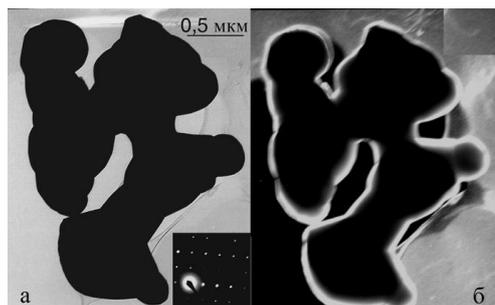
направлениях достигает нескольких микрон (рисунок 5.7) [175]. На рисунке 5.8 показано изображение (светлопольное и темнопольное) отдельной частицы порошка  $\text{LaMnO}_{3+\delta}$  в рефлексе (10Г). Поскольку на темнопольном изображении выявляются только те участки образца, отражение от которых формирует частный дифрагированный пучок, методика позволяет определить точки возникновения любого дифрагированного пучка.



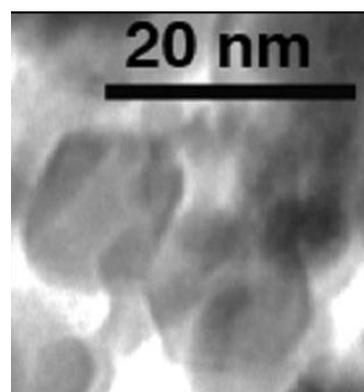
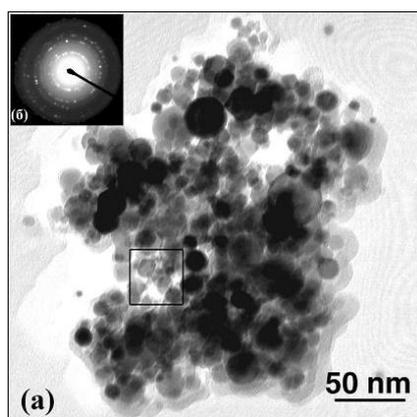
**Рисунок 5.7.** Электронно-микроскопическое изображение частиц порошка  $\text{LaMnO}_{3+\delta}$  [175].

Темнопольный метод дает возможность получения надежных данных об очень малых участках непосредственно прилегающих к границе кристаллов. Достижение наиболее яркого темнопольного изображения означает, что на данном микроучастке образца данное семейство плоскостей (hkl) находится в точном брэгговском положении [177]. Сопоставление светлопольного и темнопольного изображений на рисунке 5.8 позволяет сделать вывод о том, что показанная частица, несмотря на свою причудливую форму, является монокристаллом [173].

Фазовый переход  $PnmaI \rightarrow PnmaII$  в результате термической обработки приводит к значительным изменениям в структуре. Частицы образовавшейся фазы приобретают наноразмеры: минимальный размер частиц - 4nm, средний размер - 14nm. На рисунке 5.9 показано электронно-микроскопическое изображение (а) и электронограмма (б) от наночастиц  $\text{LaMnO}_3$  (фаза  $PnmaII$ ) [173].



**Рисунок 5.8.** Отдельная частица порошка  $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ : а – светлопольное изображение, б – темнопольное изображение в рефлексе (10Т) [173].

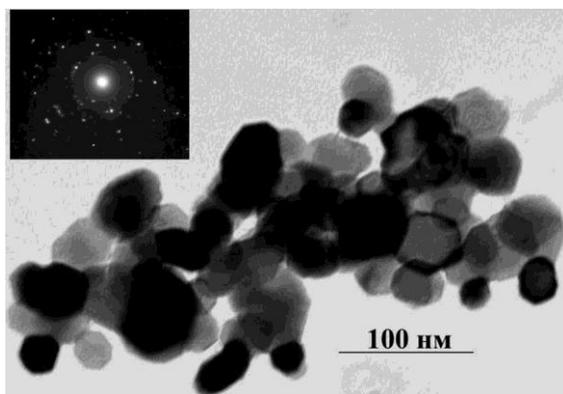


**Рисунок 5.9.** Электронно-микроскопическое изображение (а) и электронограмма (б) от наночастиц  $\text{LaMnO}_3$  (Фаза  $PnmaII$ ). Минимальный размер частиц – 4nm, средний размер – 14nm [173].

Как неоднократно отмечалось в литературе (например, [172,178]), метод золь-гель является перспективным для синтеза высокодисперсных однофазных порошковых материалов. Получив такой значительный размерный эффект при фазовом превращении  $PnmaI \rightarrow PnmaII$  для образцов, выращенных методом твердофазного синтеза, естественно было ожидать, что подобный фазовый переход, когда исходные образцы получены методом золь-гель, должен привести к получению порошка с высокой дисперсностью и узким распределением частиц по размерам.

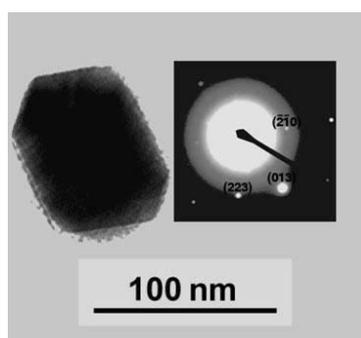
Образцы  $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ , синтезированные методом золь-гель, являлись однофазными и имели структуру ромбоэдрической фазы. Переход к фазе  $PnmaII$  осуществлялся путем вакуумного отжига при  $650^\circ\text{C}$ . Рентгенограммы всех трех фаз, полученных золь-гель методом, аналогичны рентгенограммам образцов, полученных твердофазным синтезом (рисунок 4.9).

Электронно-микроскопическое изображение частиц манганита  $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ , синтезированного золь – гель методом, и соответствующая электронограмма показаны на рисунке 5.10 [173]. Установлено, что частицы порошка имеют выраженную огранку со средним размером 80nm.



**Рисунок 5.10.** Электронно-микроскопическое изображение и электронограмма от частицы манганита  $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ , выращенного методом золь – гель [173].

На рисунке 5.11 представлено изображение отдельной частицы [175].

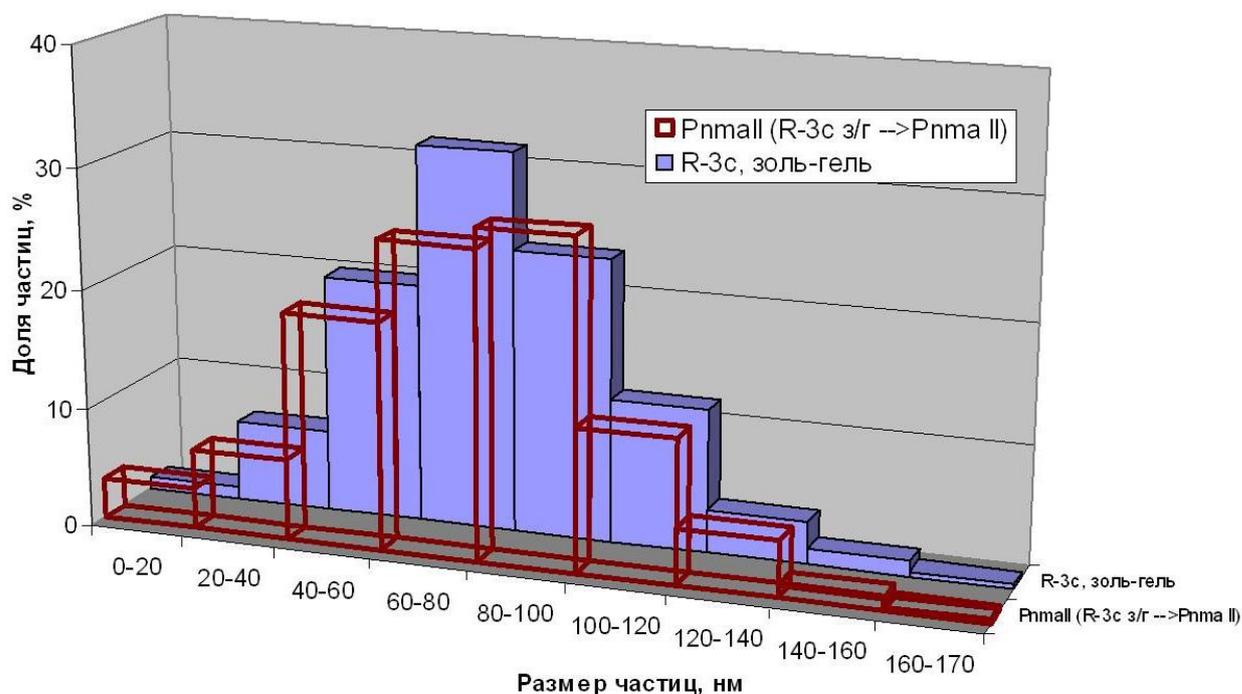


**Рисунок 5.11.** Электронно-микроскопическое изображение и электронограмма от частицы манганита  $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ , выращенного золь – гель методом. Индексы рефлексов приведены в ромбоэдрической установке [175].

Фазовый переход  $R\bar{3}c \rightarrow PnmaI \rightarrow PnmaII$  приводит к образованию частиц со средним размером 76nm, т.е. в результате фазового превращения манганита лантана, выращенного методом золь-гель, размер частиц порошка не изменился! Этот вывод иллюстрируется рисунком 5.12, на котором показаны гистограммы распределения частиц по размерам для  $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ , выращенного методом золь – гель (фаза  $R\bar{3}c$ ), а также частиц  $\text{LaMnO}_3$  фазы  $PnmaII$  [175]. На рисунке 5.13 представлены гистограммы распределения по размерам частиц фазы  $PnmaII$ , полученных при фазовом переходе манганита  $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ , синтезированного методом твердофазного синтеза и

синтезированного золь-гель методом [175]. Гистограммы построены на основании 300 измерений.

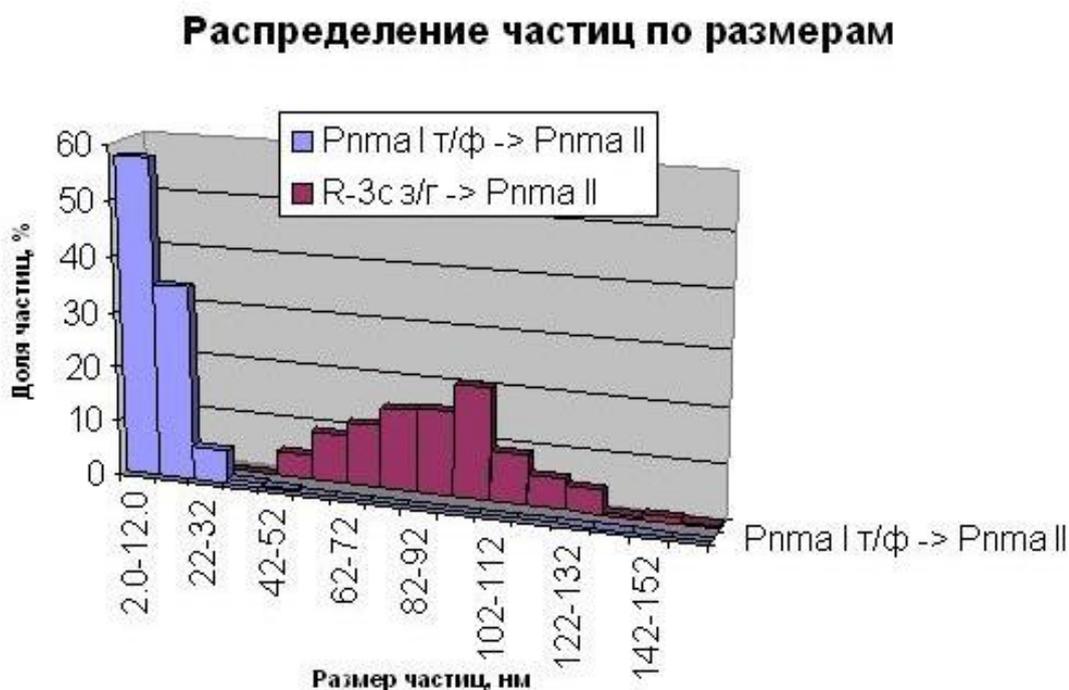
### Распределение частиц по размерам



**Рисунок 5.12.** Гистограммы распределения по размерам частиц манганита  $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ , выращенного золь – гель методом (фаза  $R\bar{3}c$ ), а также частиц  $\text{LaMnO}_3$  фазы  $PnmaII$ , полученных в результате фазового перехода  $R\bar{3}c \rightarrow PnmaI \rightarrow PnmaII$  [175].

Как отмечалось выше, манганит лантана относится к тем веществам, для которых характерны *бездиффузионные* (или мартенситные) структурные превращения. Основным признаком таких превращений является то, что новая фаза образуется путем кооперативного перемещения атомов таким образом, что они сохраняют своих соседей и смещаются по отношению один к другому на расстояния не превышающие межатомные. Условием мартенситной кинетики является наличие структурной близости кристаллических решеток фаз, допускающей простое взаимное кристалл-геометрическое преобразование одной в другую путем однородных атомных

сдвигов. Общим с диффузионным механизмом является возникновение и рост зародышей новой фазы [179].



**Рисунок 5.13.** Гистограммы распределения по размерам частиц фазы  $PnmaII$ , полученных при фазовом переходе манганита  $LaMnO_{3+\delta}$ , синтезированного методом твердофазного синтеза ( $PnmaI \rightarrow PnmaII$ ) и синтезированного золь-гель методом ( $R\bar{3}c \rightarrow PnmaI \rightarrow PnmaII$ ) [175].

При бездиффузионном превращении в процессе перехода старой фазы в новую сохраняется когерентность их пространственных решеток. При этом поверхностная энергия на границе двух фаз очень мала, в то время как энергия упругой деформации в зоне перехода от одной фазы к другой значительна. Ввиду того, что фазовое превращение сопровождается объемным эффектом (благодаря увеличению периода базисной решетки), рост когерентного зародыша сопровождается появлением в матрице полей упругих напряжений, величина которых резко увеличивается при увеличении размеров кристалла новой фазы до тех пор, пока не будет превзойден предел упругости в переходной зоне. Релаксационные процессы в манганите лантана

приводят к нарушению сопряженности кристаллов и сплошности материала – растрескиванию по границам раздела старой и новой фаз.

При твердофазном синтезе происходит прямое взаимодействие порошковых смесей оксидов или карбонатов исходных металлов при высокой температуре. Поскольку форма кристаллов  $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ , полученных методом твердофазного синтеза (орторомбическая фаза  $PnmaI$ ), крайне неравновесная, естественно предположить, что в структуре кристаллов имеется достаточное количество дефектных мест, способных одновременно стать местом зарождения новой фазы. Кроме того, с развитием процесса растущие кристаллы начинают сталкиваться между собой, что также приводит к растрескиванию на границе между ними. При этом объем, в котором происходит зарождение, уменьшается. Таким образом, фазовый переход  $PnmaI \rightarrow PnmaII$  в результате термической обработки манганита лантана, полученного твердофазным синтезом, приводит к образованию частиц, минимальный размер которых – 4nm, а средний – 14nm (при этом, для оценки, в кристалле размером  $1\text{ мкм}^3$  число зародышей, возникших в ходе превращения должно быть порядка  $10^6$ ).

В золь-гель методе готовился водный раствор солей нитратов исходных металлов в необходимом стехиометрическом соотношении. При такой технологии синтеза перемешивание идет на молекулярном уровне. В результате полученные кристаллы манганита лантана имеют равновесную форму – выраженную огранку. По-видимому, в таких кристаллах превращение идет практически одновременно во всем объеме кристалла. В результате средний размер частиц (80nm) после фазового превращения практически не изменяется.

Таким образом, получены новые экспериментальные данные, подтверждающие возможности использования методов синтеза, структурных переходов между модификациями и последующей термообработки в

контролируемой атмосфере для воздействия на микроструктуру манганита лантана.

### 5.2.2. Особенности наноструктурирования $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ (монодисперсность и полидисперсность) [174]

Как отмечено выше, размеры частиц фазы  $PnmaII$ , полученной из образцов  $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ , синтезированных стандартным твердофазным синтезом (образец 1) и методом золь-гель (образец 2), существенно отличаются, поэтому ширина дифракционных отражений на рентгенограммах двух образцов также должна заметно отличаться. Однако результаты рентгеновских и электронно-микроскопических исследований не согласуются друг с другом. Поскольку два использованных в работе метода исследования структуры принципиально отличаются степенью локальности, естественно связать наблюдаемое различие с особенностями структуры образцов.

На рисунке 5.14а представлен фрагмент рентгенограммы фазы  $PnmaII$  от образца 2, полученного золь-гель методом: экспериментальная кривая и рассчитанные дифракционные отражения для пиков (202), (040), (212) и (230) (dotted lines) [174]. Кривая, обозначенная (dashed line), представляет собой суммарную расчетную кривую для этого участка дифрактограммы. Следует отметить, что суммарная кривая хорошо совпадает с экспериментальной кривой, что указывает на хорошее разложение и возможность использования полученных данных для расчетов среднего размера зерна исследуемого образца.

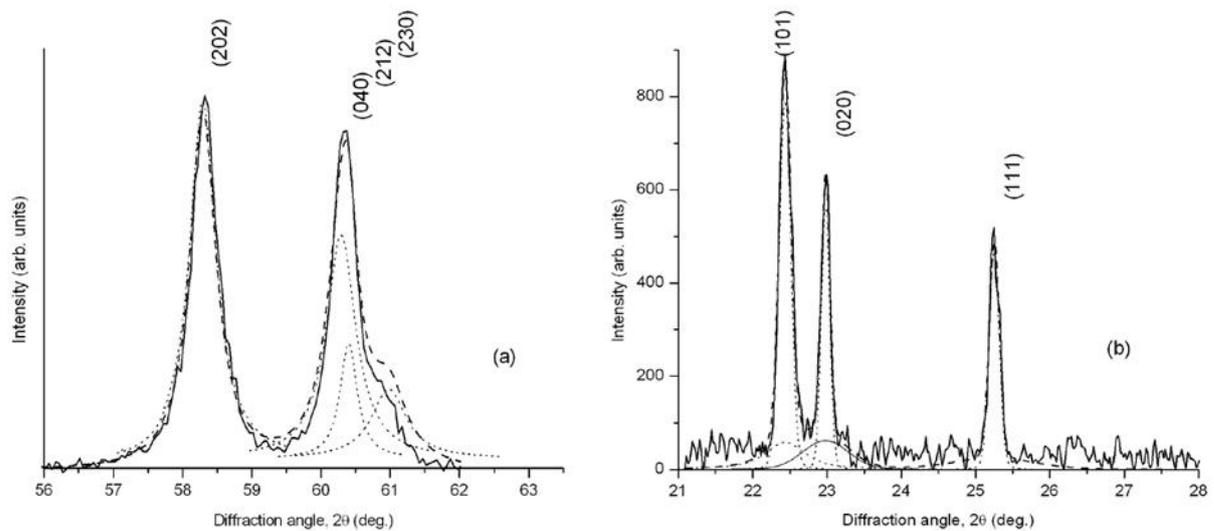
Значение среднего размера кристаллов определялось по формуле Селякова-Шеррера [180],

$$L = \lambda(1/\cos \theta) / \beta,$$

(где  $L$  - размер зерна,  $\lambda$  - длина волны используемого излучения,  $\theta$  - угол отражения,  $\beta$  - полуширина соответствующего отражения). Отметим, что при вычислении среднего размера кристаллов по ширине дифракционной линии необходимо учитывать инструментальное уширение, определенное по съемкам эталона с учетом использованных в эксперименте коллимационных параметров (размере щелей и др.). Для определения истинного уширения  $\beta_s$  наиболее часто используют формулу Каучи или Гаусса [180], согласно которой

$$\beta_s^2 = \beta_{\text{exp}}^2 - \beta_{st}^2,$$

где  $\beta_{\text{exp}}$  - экспериментально определенное значение полуширины дифракционной линии,  $\beta_{st}$  - значение полуширины дифракционной линии эталона.



**Рисунок 5.14.** Участок рентгенограммы фазы *PnmaII*:

(а) для образца 2 ( $\text{Fe } K_\alpha$  излучение); экспериментальная кривая (сплошная линия) и рассчитанные дифракционные отражения для пиков (202), (040), (212) и (230) (пунктирные линии); (штриховая линия) - суммарная расчетная кривая; (б) для образца 1 ( $\text{Cu } K_\alpha$  излучение); экспериментальная кривая (solid line) и рассчитанные дифракционные отражения для пиков (102), (010) и (111) (пунктирные линии); (штриховая линия) - суммарная расчетная кривая [174].

Значение среднего размера частиц, вычисленные для этой кривой, представленной на рисунке 5.10, составляет порядка 70nm.

Таким образом, значение среднего размера кристаллов образца 2, определенное по дифракционным отражениям, близко к данным, полученным методом ТЕМ, и можно считать, что данный образец монодисперсный.

На рисунке 5.14б показан фрагмент рентгенограммы фазы  $PnmaII$ , полученной от образца 1 (твердофазный синтез). Как и в предыдущем случае, на рисунке приведена экспериментальная кривая, рассчитанные дифракционные отражения для пиков (102), (010) и (111) и суммарная расчетная кривая для этого участка дифрактограммы. В отличие от разложения, представленного на рисунке 5.14а, правильное описание дифракционного спектра (совпадение экспериментальной и рассчитанной дифрактограмм) возможно только при введении дополнительных пиков, отвечающих тем же угловым положениям, но имеющих другую полуширину. Каждый из представленных пиков описан двумя составляющими, но очевидно, что точность совпадения экспериментальной и расчетной кривой повышается при увеличении количества субпиков. Из полученных данных следует, что структура этого образца является полидисперсной и имеет широкое распределение по размерам. Действительно, в данном образце электронно-микроскопические данные показывают, что на фоне мелких частиц иногда наблюдаются достаточно крупные частицы с большим разбросом в размере (100-500nm). Минимальная полуширина дифракционных субпиков соответствует инструментальному уширению, т.е. значения наиболее крупных кристаллов превышают 100nm и формула Селякова-Шеррера в этом случае использована быть не может.

Возникает вопрос – почему рентгеновский метод не чувствует мелкие частицы с размером до 20nm, доля которых составляет больше 98%. Для этого был оценен объемный вклад 500 мелких частиц в образце 1 по

отношению к одной крупной частице. Он составил 5% и 1.3%, если диаметр крупной частицы принять как 320nm и 500nm, соответственно. Поэтому кажущееся противоречие между наблюдаемым по электронной микроскопии большим количеством мелких кристаллитов в полидисперсных образцах и отсутствием существенного уширения рентгеновских дифракционных линий возникает в том случае, когда объемная доля нанокристаллической фракции меньше 5% и рентгеновский метод в данном случае отслеживает только крупные частицы.

Таким образом, фазовый переход  $PnmaI \rightarrow PnmaII$  в кристаллах  $LaMnO_{3+\delta}$ , полученных методом твердофазного синтеза, приводит к образованию мелкодисперсного порошка: частицы образовавшейся новой фазы имеют средний размер около 14nm. Частицы манганита  $LaMnO_{3+\delta}$ , синтезированного методом золь–гель, имеют выраженную огранку и средний размер 80nm; фазовый переход  $R\bar{3}c \rightarrow PnmaI \rightarrow PnmaII$  не приводит к измельчению частиц.

Из анализа полученных данных можно сказать, что в соединении  $LaMnO_{3+\delta}$  при синтезе, как правило, образуются монодисперсные образцы. Термообработка, при которой происходит переход в фазу  $PnmaII$ , может в определенных случаях приводить к измельчению частиц с широким распределением частиц по размерам, т.е. когда образуется полидисперсная структура. Поэтому в случае полидисперсного образца только сочетание двух указанных методов исследования позволяет корректно провести аттестацию материала на наличие наночастиц.

### **5.2.3. Формирование наночастиц соединения $LaMn_{0.5}Fe_{0.5}O_3$ , синтезированного методом золь-гель [172,175]**

Методами рентгеновской дифрактометрии и просвечивающей электронной микроскопии (ТЕМ) проведены также структурные

исследования керамического образца  $\text{LaMn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_3$ , полученного как твердофазным синтезом, так и методом золь – гель.

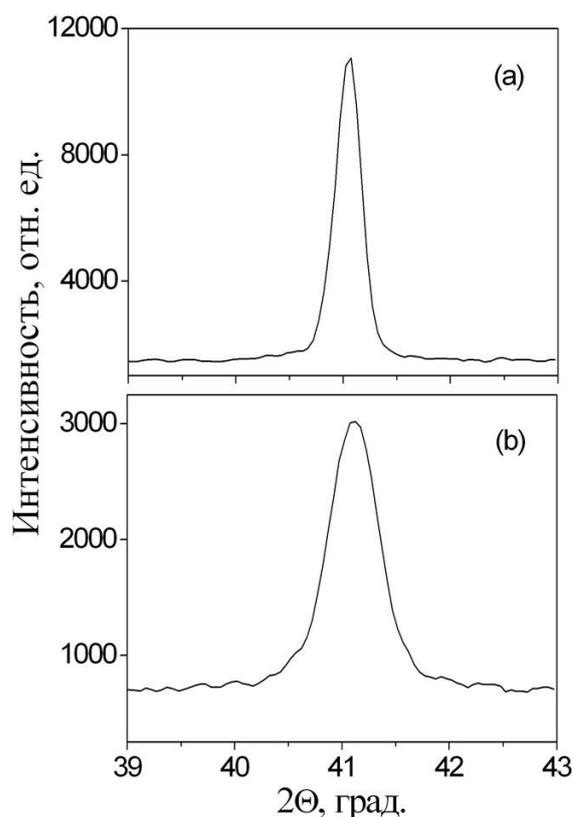
Образцы манганита  $\text{LaMn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_3$ , синтезированные твердофазным и золь–гель методом, являются однофазными, их структура соответствует орторомбической фазе  $PnmaI$ , их дифрактограммы похожи на дифрактограммы базового соединения  $\text{LaMnO}_3$ . Параметры решетки и объем элементарной ячейки для  $\text{LaMn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_3$ , синтезированного двумя методами, приведены в таблице 5.3 [172].

**Таблица 5.3.** Параметры решетки и объем ячейки фазы  $PnmaI$  образцов, синтезированных двумя методами [172]

Метод синтеза	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$V, \text{Å}^3$
твердофазный	5,502(2)	7,792(2)	5,531(2)	237,12
золь-гель	5,473(2)	7,781(2)	5,529(2)	235,45

На рисунке 5.15 представлены фрагменты дифрактограмм для образца, синтезированного двумя методами [172,175]. Как следует из рисунка, ширина дифракционных линий для манганита, синтезированного методом золь–гель, значительно больше, чем для манганита, полученного твердофазным синтезом. Это свидетельствует о том, что использование золь–гель метода позволяет получить частицы существенно меньшего размера: средний размер частиц, определенный методом Селякова – Шеррера[180], составляет 40nm.

Электронно-микроскопические исследования образцов показали, что порошок  $\text{LaMn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_3$ , как и порошок чистого  $\text{LaMnO}_3$ , полученные методом твердофазного синтеза, состоят из частиц неправильной формы, размер которых в некоторых измерениях достигает нескольких микрон.



**Рисунок 5.15.** Фрагмент дифрактограмм образцов  $\text{LaMn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_3$ , синтезированных разными методами, в угловом интервале  $39 \div 43^\circ$ ; (а) твердофазный синтез, (б) метод золь-гель. Сравнение ширины дифракционных линий [172,175].

В результате обработки электронно-микроскопических данных (проведено измерение 500 частиц) была построена гистограмма распределения частиц  $\text{LaMn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_3$ , полученных золь-гель методом, по размерам (рисунок 5.16) [172,175]. Из нее следует, что минимальный размер частиц в образце  $\text{LaMn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_3$  составляет 8nm, средний размер – 46nm, основная доля частиц в порошке имеет размер менее 55nm. Кроме того, присутствует небольшое количество более крупных частиц. Электронно-микроскопические данные по среднему размеру частиц хорошо согласуются с результатами рентгеновского анализа.

На рисунке 5.17 показан относительный объем, занимаемый частицами разных размеров [172,175]. Для сравнения на этом же рисунке приведено распределение частиц по размерам. Видно, что 50% частиц имеет размер не более 27nm, однако их относительный объем составляет менее 2%, тогда как основной вклад в объем образца вносит небольшое количество сравнительно

крупных частиц.

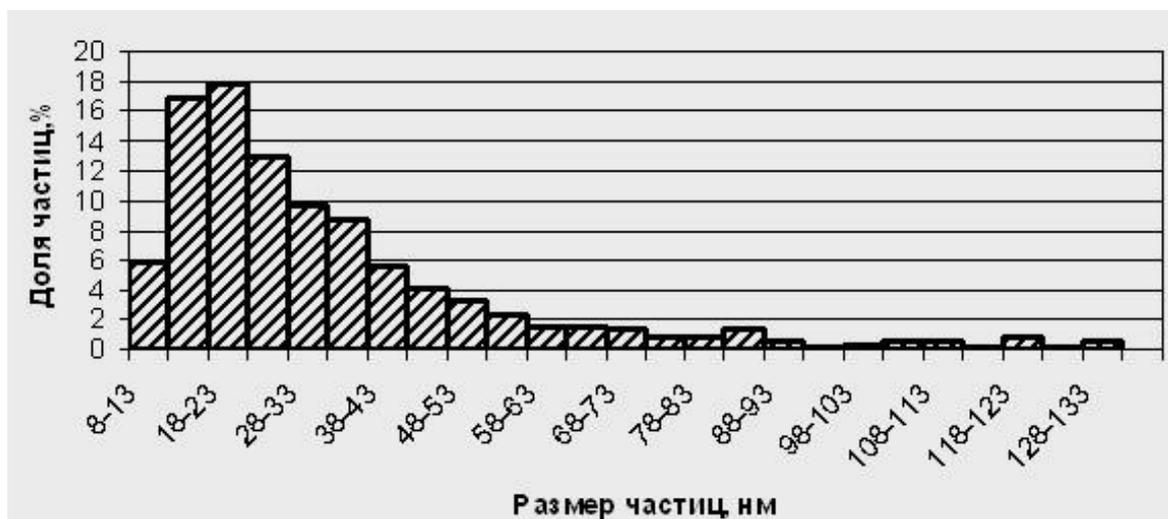


Рисунок 5.16. Распределение частиц по размерам (метод золь-гель) [172,175].

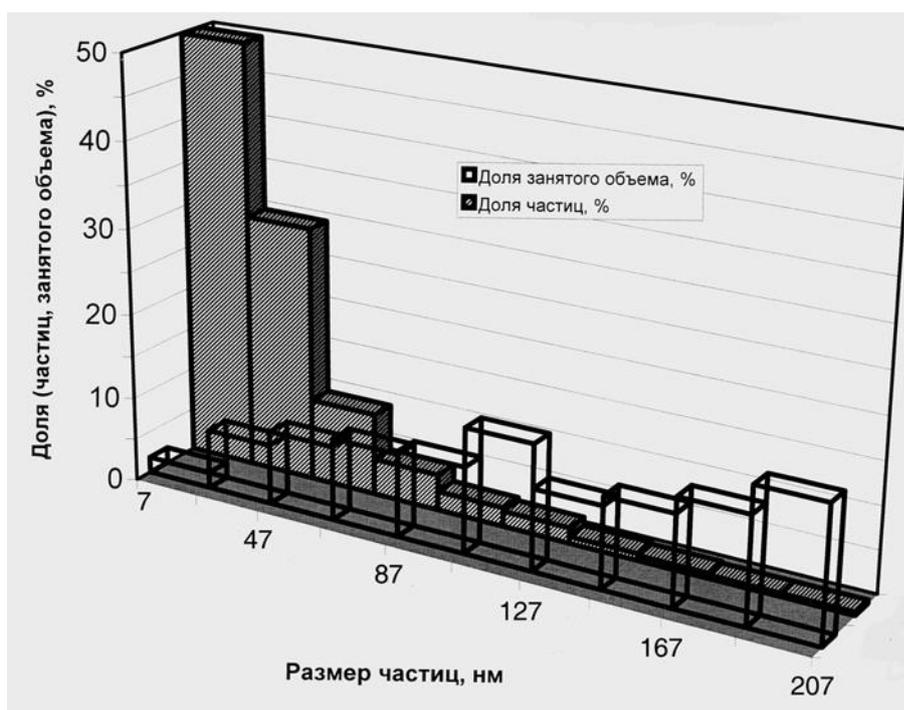


Рисунок 5.17. Доля частиц данного размера и занятого ими объема [172,175].

Следует отметить, что в имеющейся литературе приводится либо интервал размеров наночастиц (например, [178]), либо минимальный размер частиц (например, 16nm для  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  [170]) без анализа распределения

частиц по размерам, а тем более по занимаемому ими объему и без указания на количество проведенных измерений.

Из анализа данных следует, что при оценке структуры наноматериалов в ряде случаев необходимо исследовать и учитывать распределение частиц не только по размеру, но и по занимаемому ими объему.

### 5.3. Особенности структурных фазовых превращений и подавление полиморфизма в $\text{La}_{1-x}\text{Me}_x\text{MnO}_{3+\delta}$ (Me = Sr, Ca, Ba) [181-186]

Как уже отмечалось, легированные манганиты лантана с точки зрения практического использования являются наиболее важными и интересными. Несмотря на то, что в манганитах лантана существует сильная корреляция между структурными и физическими свойствами, структурным исследованиям уделяется недостаточно внимания.

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

В данном разделе представлены исследования рентгеновским методом и мессбауэровской спектроскопией влияния ионного радиуса и содержания легирующего элемента на особенности структурных превращений в поликристаллических манганитах лантана  $\text{La}_{1-x}\text{Me}_x\text{MnO}_{3+\delta}$ , легированных двухвалентным элементом (Me = Sr, Ca, Ba), в широкой области концентраций легирующего элемента [181-186]. Для мессбауэровских исследований в соединения вводился мессбауэровский изотоп  $^{57}\text{Fe}$  (2%), который замещает марганец.

Стронций имеет почти такой же ионный радиус (1.13Å) как и лантан (1.15Å). Ионный радиус кальция значительно меньше (0.99Å), а бария существенно больше (1.35Å), чем у лантана [187]. В связи с этим представляется важным исследовать, как изменение ионного радиуса примеси влияет на структурные превращения манганитов лантана.

### 5.3.1. Рентгеновские исследования структурных фазовых превращений в $\text{La}_{1-x}\text{Me}_x\text{MnO}_{3+\delta}$ (Me = Sr, Ca, Ba)

В легированном манганите лантана, когда трехвалентный La замещается двухвалентным элементом, в решетке появляются вакантные кислородные места. Поэтому, как показывает титрование, уже на стадии синтеза на воздухе часть ионов  $\text{Mn}^{3+}$  переходит в  $\text{Mn}^{4+}$ , и кислород, приходящий с ним, занимает эти вакантные места, а затем межузельные позиции.

Согласно рентгеновским данным синтезированные золь-гель методом поликристаллические образцы  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_{3+\delta}$  ( $x=0.05, 0.10, 0.20$ ),  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Mn}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_{3+\delta}$  ( $x=0.05, 0.10$ ) и  $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Mn}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_{3+\delta}$  ( $x=0.05, 0.10, 0.20$ ) являются однофазными и имеют ромбоэдрическую структуру (пространственная группа  $R\bar{3}c$ ) за исключением нескольких образцов. Образцы  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Mn}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_{3+\delta}$  ( $x=0.20, 0.30, 0.40, 0.50$ ) имеют орторомбическую структуру  $Pnma1$  (пространственная группа  $Pnma$ ). В образце  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_{3+\delta}$  с  $x=0.30$ , кроме ромбоэдрической фазы, появляется небольшое количество дополнительной фазы, которая, как будет показано ниже, имеет структуру слабо искаженного куба. При вакуумном отжиге, когда легированные двухвалентной примесью соединения достигают стехиометрического состава по кислороду ( $\delta=0$ ), т.е. межузельный кислород отсутствует, количество ионов  $\text{Mn}^{4+}$  эквивалентно содержанию примеси. Это следует из данных по титрованию.

Орторомбические фазы (общая пространственная группа  $Pnma$ ) исследуемых легированных соединений получены либо при синтезе, либо отжигом в вакууме синтезированных образцов, поскольку варьируя условия синтеза и термообработки (отжиг на воздухе или в вакууме), можно получать

ту или иную фазу [162]. При этом меняется количество ионов  $Mn^{4+}$  и межузельного кислорода.

Из рентгеновских данных следует, что введение 2%Fe для мессбауэровских исследований практически не меняет параметров решетки. Параметры решетки всех полученных фаз для разного содержания двухвалентных примесей приведены в таблице 5.4 [186].

Согласно рентгеновским данным в образцах  $La_{1-x}Sr_xMn_{0.98}Fe_{0.02}O_{3+\delta}$  ( $x=0.05, 0.1$ ) и  $La_{1-x}Ca_xMn_{0.98}Fe_{0.02}O_{3+\delta}$  ( $x=0.05$ ) при вакуумном отжиге фаза  $R\bar{3}c$  переходит в  $PnmaI$ , а затем в  $PnmaII^*$ . В  $La_{1-x}Ca_xMn_{0.98}Fe_{0.02}O_{3+\delta}$  ( $x=0.10, 0.20$ ) после вакуумного отжига  $PnmaI$  переходит в смесь фаз  $PnmaII^*$  и  $PnmaI$ . Наши данные хорошо согласуются с результатами работ [112,188]. Небольшие отличия от литературных данных [122,123,189] могут быть связаны с отличиями в условиях синтеза, что приводит к разнице в количестве кислорода, а, следовательно, в количестве ионов  $Mn^{4+}$ .

В соединении  $La_{1-x}Ba_xMn_{0.98}Fe_{0.02}O_{3+\delta}$  для  $x=0.05$  и  $0.10$  при вакуумном отжиге синтезированная ромбоэдрическая фаза переходит в смесь фаз  $PnmaII^*$  и  $PnmaI$ ; с ростом содержания бария количество фазы  $PnmaI$  увеличивается (таблица 5.4). Для  $x=0.20$  после вакуумного отжига формируется только фаза  $PnmaI$ .

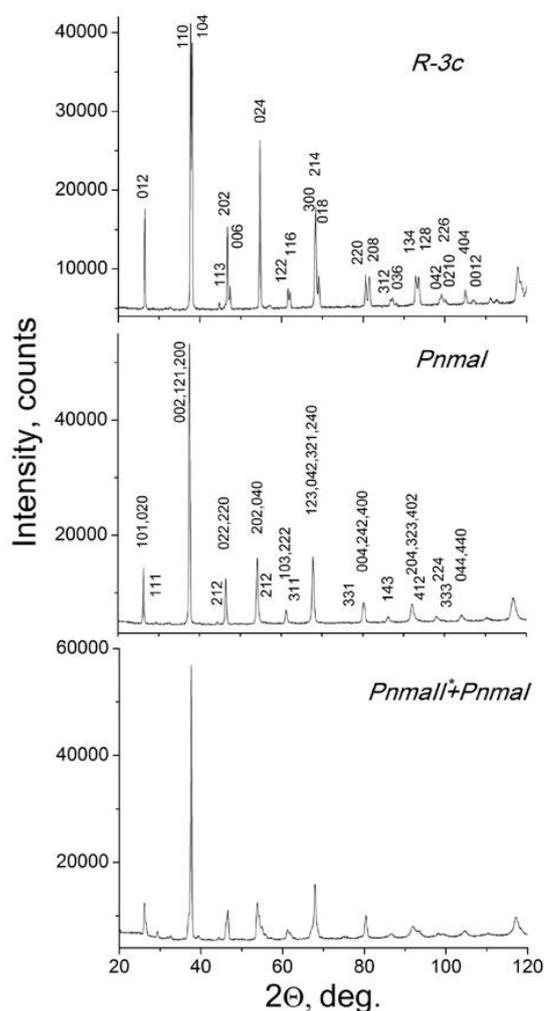
На рисунке 5.18 приведены типичные дифрактограммы всех полученных фаз в  $La_{1-x}Ba_xMn_{0.98}Fe_{0.02}O_{3+\delta}$ . Аналогичные дифрактограммы получаются для  $La_{1-x}Sr_xMn_{0.98}Fe_{0.02}O_{3+\delta}$  и  $La_{1-x}Ca_xMn_{0.98}Fe_{0.02}O_{3+\delta}$  [186].

Поскольку ионные радиусы La и Sr близки, Sr не должен вносить заметных искажений в решетку. В  $La_{1-x}Sr_xMn_{0.98}Fe_{0.02}O_{3+\delta}$  параметры решетки фаз  $PnmaI$  и  $R\bar{3}c$  с ростом концентрации Sr меняются мало (таблица 5.4).

**Таблица 5.4.** Параметры решетки фаз  $R\bar{3}c$ ,  $PnmaI$  и  $PnmaII^*$  для  $La_{1-x}Me_xMn_{0.98}Fe_{0.02}O_{3+\delta}$  (Me=Ca, Sr, Ba). В таблице также приведены данные для базисного соединения  $LaMnO_{3+\delta}$  с добавкой 1.5% мессбауэровского изотопа  $^{57}Fe$ . В последнем столбце указан процент данной фазы [186]

$A_x$	a, Å	b, Å	c, Å	V, Å <sup>3</sup>
<b>Ca</b>	$R\bar{3}c$			
0	5.523(2)		13.326(4)	352.1(3)
0.05	5.519(2)		13.322(4)	351.4(3)
0.10	5.517(2)		13.330(4)	351.4(3)
<b>Ca</b>	$PnmaI$			
0	5.523(2)	7.787(3)	5.537(2)	238.1(3)
0.05	5.489(2)	7.783(3)	5.515(2)	235.6(3)
0.10	5.492(2)	7.780(3)	5.523(2)	236.0(3)
0.20	5.479(2)	7.753(3)	5.516(2)	234.3(3)
0.30	5.449(2)	7.751(3)	5.482(2)	231.5(3)
0.50	5.425(2)	7.657(3)	5.433(2)	225.7(3)
<b>Ca</b>	$PnmaII, PnmaII^*$			
	$PnmaI$			
0	5.725(2)	7.703(3)	5.537(2)	244.5(3)
0.05	5.681(2)	7.718(3)	5.534(2)	242.9(3)
0.10	5.654	7.721	5.530	241.4
	5.543	7.783	5.530	238.6(25%)
0.20	5.638	7.669	5.484	237.1
	5.521	7.771	5.516	236.7(85%)
<b>Sr</b>	$R\bar{3}c$			
0.05	5.522(2)		13.343(4)	352.4(3)
0.10	5.522(2)		13.347(4)	352.5(3)
0.20	5.522(2)		13.360(4)	352.5(3)
<b>Sr</b>	$PnmaI$			
0.05	5.528(2)	7.789(3)	5.546(2)	238.4(3)
0.10	5.535(2)	7.785(3)	5.548(2)	239.1(3)
<b>Sr</b>	$PnmaII^*$			
0.05	5.638(2)	7.729(3)	5.542(2)	241.8(3)
0.10	5.576(2)	7.756(3)	5.541(2)	240.0(3)
<b>Ba</b>	$R\bar{3}c$			
0.05	5.531(2)		13.369(4)	354.2(3)
0.10	5.541(2)		13.413(4)	356.8(3)
0.20	5.541(2)		13.488(4)	358.7(3)
<b>Ba</b>	$PnmaI$			
0.20	5.525(2)	7.844(3)	5.560(2)	241.0(3)
<b>Ba</b>	$PnmaII^*$			
	$PnmaI$			
	a, Å	b, Å	c, Å	V, Å <sup>3</sup>
0.05	5.641	7.757	5.551	242.9
	5.555	7.818	5.575	242.1(47%)
0.10	5.635	7.757	5.561	243.1
	5.552	7.844	5.571	242.6(97%)

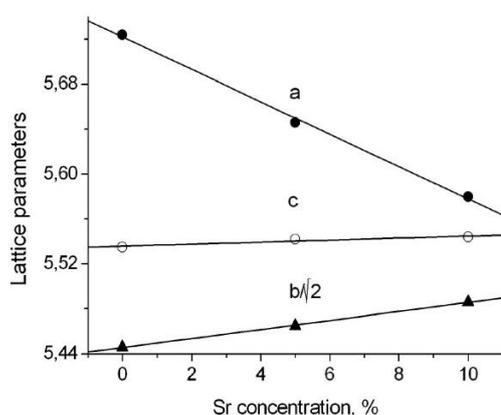
Для фазы  $PnmaII^*$  параметры решетки  $b$  и  $c$  с ростом концентрации Sr меняются незначительно, тогда как параметр  $a$  заметно уменьшается (рисунок 5.19, таблица 5.4) [182]. При 10%Sr параметры  $a$  и  $c$  сближаются и элементарная ячейка фазы  $PnmaII^*$  по объему приближается к фазе  $PnmaI$ . При 20%Sr синтезированная фаза  $R\bar{3}c$  стабильна при любой термообработке.



**Рисунок 5.18.** Типичные дифрактограммы фаз  $R\bar{3}c$ ,  $PnmaI$  и смеси орторомбических фаз в образце  $La_{1-x}Ba_xMn_{0.98}Fe_{0.02}O_{3+\delta}$  (в качестве примера приведены дифрактограммы для образца с  $x=0.05$ ).  $CuK_{\alpha 1}$  излучение [186].

Для  $x = 0.30$  на дифрактограммах наряду с линиями, относящимися к ромбоэдрической фазе, появляются дополнительные линии меньшей интенсивности, которые свидетельствуют о наличии второй фазы (рисунок 5.20) [182]. Для  $2\theta \sim 47^\circ$  ( $CuK_{\alpha 1}$  излучение) наблюдается сильно

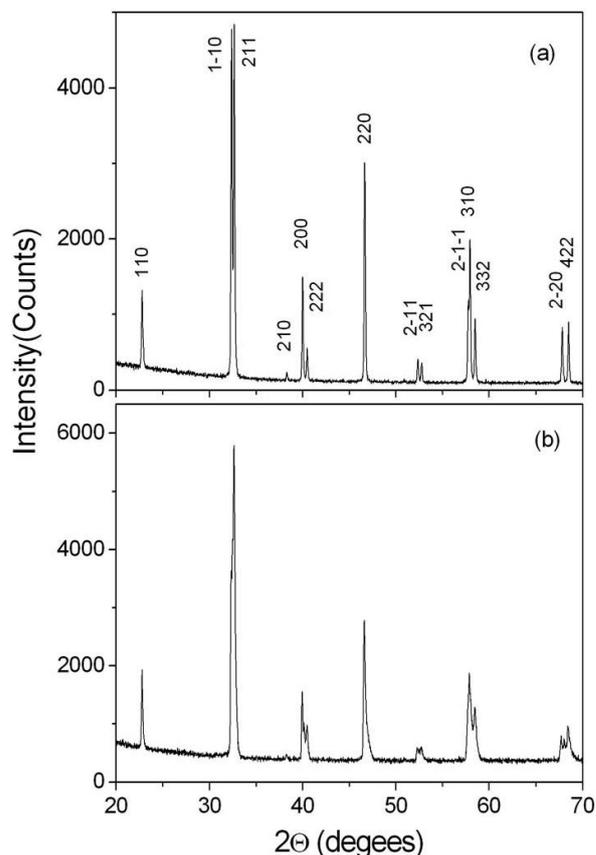
асимметричный пик, представляющий собой наложение отражения (220), относящегося к ромбоэдрической фазе, и близко расположенных двух линий меньшей интенсивности. Разложение этого асимметричного пика приводит к трем значениям межплоскостных расстояний: 1.946, 1.941 и 1.933; первое соответствует отражению (220) ромбоэдрической фазы, а два других относятся к вновь образовавшейся фазе. Точное определение положений перекрывающихся линий, а, следовательно, и параметров решетки второй фазы затруднено.



**Рисунок 5.19.** Зависимость параметров решетки орторомбической фазы  $PnmaII^*$  в  $La_{1-x}Sr_xMn_{0.98}Fe_{0.02}O_{3+\delta}$  от концентрации Sr [182].

В литературе для разных манганитов лантана имеются данные о существовании моноклинной и кубической модификаций. В соединении  $La_{0.8}Ca_{0.2}MnO_3$  наблюдалась моноклинная решетка с параметрами  $a=7.759\text{Å}$ ,  $b=7.745\text{Å}$ ,  $c=7.759\text{Å}$  и  $\beta=90.3^\circ$  [190]. Данные по кубической модификации для  $LaMnO_3$  ( $a=7.788\text{Å}$ ) приведены в [191],  $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$  ( $a=3.87691\text{Å}$ ) - в [170] и  $La_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$  ( $a=3.865\text{Å}$ ) - в [192]. На основании литературных данных можно предположить, что вновь образующаяся в наших образцах фаза с  $x=0.30$  является моноклинной по аналогии с  $La_{0.8}Ca_{0.2}MnO_3$ . Экспериментально полученный набор межплоскостных расстояний для образцов с  $x=0.30$ , установленный путем разделения взаимно перекрывающихся дифракционных отражений, не противоречит наличию в

образцах двух фаз: ромбоэдрической  $R\bar{3}c$  и моноклинной (слабо искаженного куба) с параметрами  $a=7.77\text{\AA}$ ,  $b=7.74\text{\AA}$ ,  $c=7.77\text{\AA}$ ,  $\beta=90.3^\circ$ .



**Рисунок 5.20.** Дифрактограммы ромбоэдрической фазы в  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_{3+\delta}$  при  $x=0.2$  (a) и  $x=0.3$  (b).  $\text{CuK}\alpha_1$  излучение; индексы  $R\bar{3}c$  приведены в ромбоэдрических осях [182].

В соединении  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Mn}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_{3+\delta}$  с ростом содержания Ca параметры решетки и объем ячейки фаз значительно уменьшаются (таблица 5.4) из-за большой разницы в ионных радиусах  $\text{La}^{3+}$  ( $1.15\text{\AA}$ ) и  $\text{Ca}^{2+}$  ( $0.99\text{\AA}$ ). Так в фазе  $PnmaII^*$  параметр  $a$  уменьшается существенно, тогда как параметры  $b$  и  $c$  меняются незначительно.

Для  $x=0.10$  и  $0.20$  наблюдается смесь фаз  $PnmaII^*$  и  $PnmaI$ ; с ростом содержания кальция количество фазы  $PnmaI$  растет (25% для  $x=0.10$  и 85% для  $x=0.20$ ). Поскольку параметры решетки фаз  $PnmaI$  и  $PnmaII^*$  в смеси для указанных составов отличаются незначительно, то погрешность в определении их параметров и относительного вклада каждой фазы достаточно высокая.

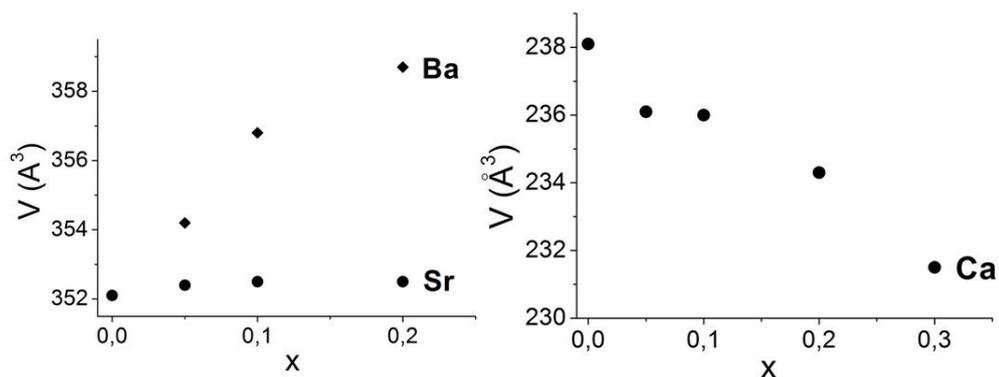
С ростом содержания кальция фазы последовательно подавляются. Для концентраций кальция до 20% при соответствующей термообработке можно получить весь набор фаз с обратимыми структурными переходами  $PnmaII^* \leftrightarrow PnmaI \leftrightarrow R\bar{3}c$ . При  $x=0.20$  подавляется ромбоэдрическая фаза. Данные по титрованию показывают, что, начиная с  $x=0.20$ , количество  $Mn^{4+}$  не превышает 20%. Как известно, в базовом соединении количество ионов  $Mn^{4+}$  в ромбоэдрической фазе находится в интервале от 20 до 30%. По аналогии с базовым соединением, можно предположить, что ромбоэдрическая фаза манганита лантана, легированного кальцием, имеет аналогичный интервал концентраций ионов  $Mn^{4+}$ , поэтому, начиная с  $x=0.20$ , в образцах не формируется ромбоэдрическая фаза. При концентрации Са выше 20% перестает формироваться фаза  $PnmaII^*$ , остается только фаза  $PnmaI$ , стабильная при любых термообработках.

В соединении  $La_{1-x}Ba_xMn_{0.98}Fe_{0.02}O_{3+\delta}$  с ростом содержания бария параметры решетки и объем ячейки фаз увеличиваются (таблица 5.4). Это связано с тем, что ионный радиус  $Ba^{2+}$  (1.35Å) значительно больше ионного радиуса  $La^{3+}$  (1.15Å).

Данные по титрованию показывают следующее содержание  $Mn^{4+}$  в разных фазах:  $La_{0.80}Ba_{0.20}Mn_{0.98}Fe_{0.02}O_{3+\delta}$  (ромбоэдрическая фаза) – 32 ат.%  $Mn^{4+}$ ;  $La_{0.95}Ba_{0.05}Mn_{0.98}Fe_{0.02}O_3$  (орторомбическая фаза, вакуумный отжиг) – 5 ат.%  $Mn^{4+}$ , т.е. при стехиометрическом составе по кислороду количество  $Mn^{4+}$  в соединении эквивалентно количеству примеси бария.

На рисунке 5.21 показана зависимость объема ячейки от концентрации легирующего элемента  $x$  в манганитах 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  $PnmaI$ ) [186].

Из рентгеновских данных следует, что в легированных двухвалентным элементом манганитах лантана чистая орторомбическая фаза  $PnmaII$ , в которой присутствуют только ионы  $Mn^{3+}$ , не формируется. Это естественно, поскольку в таких соединениях изначально присутствуют ионы  $Mn^{4+}$ .



**Рисунок 5.21.** Объем ячейки как функция концентрации легирующего элемента  $x$  легированных манганитов лантана  $\text{La}_{1-x}\text{Me}_x\text{Mn}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_{3+\delta}$  для Sr, Ba (фаза  $R\bar{3}c$ ) и Ca (фаза  $PnmaI$ ) [186].

### 5.3.2. Мессбауэровские исследования структурных фазовых превращений в $\text{La}_{1-x}\text{Me}_x\text{MnO}_{3+\delta}$ ( $\text{Me} = \text{Sr}, \text{Ca}, \text{Ba}$ ) [181-186]

Поскольку параметры решеток орторомбических фаз достаточно близки, то очень трудно отделить одну фазу от другой рентгеновскими методами. Применение мессбауэровской спектроскопии позволяет идентифицировать каждую фазу и оценить ее вклад. Для мессбауэровских исследований в соединения введено 2 ат.% мессбауэровского изотопа  $^{57}\text{Fe}$ . Мессбауэровские спектры были сняты при комнатной температуре. Из величин изомерных сдвигов следует, что железо в соединениях во всех фазах находится в трехвалентном состоянии. Катион  $\text{Fe}^{3+}$  замещает  $\text{Mn}^{3+}$ . Из-за близости их ионных радиусов такое замещение не вносит каких-либо заметных искажений в решетку [165].

Полученные параметры мессбауэровских спектров для фаз  $PnmaI$  и  $R\bar{3}c$  всех исследуемых соединений  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_{3+\delta}$ ,  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Mn}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_{3+\delta}$  и  $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Mn}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_{3+\delta}$  для разных концентраций легирующего элемента

приведены в таблице 5.5 [186]. При комнатной температуре образцы парамагнитные.

**Таблица 5.5.** Параметры мессбауэровских спектров, снятых при комнатной температуре, для фаз  $R\bar{3}c$  и  $Pnma1$  соединений  $La_{1-x}Me_xMn_{0.98}Fe_{0.02}O_{3+\delta}$ .  $\Delta$ , IS,  $\Gamma$  - величины квадрупольного расщепления, изомерного сдвига и ширины линии, соответственно. Изомерный сдвиг относительно ОЦК Fe при комнатной температуре. Для сравнения также приведены параметры для базового соединения с 1.5%  $^{57}Fe$  [186].

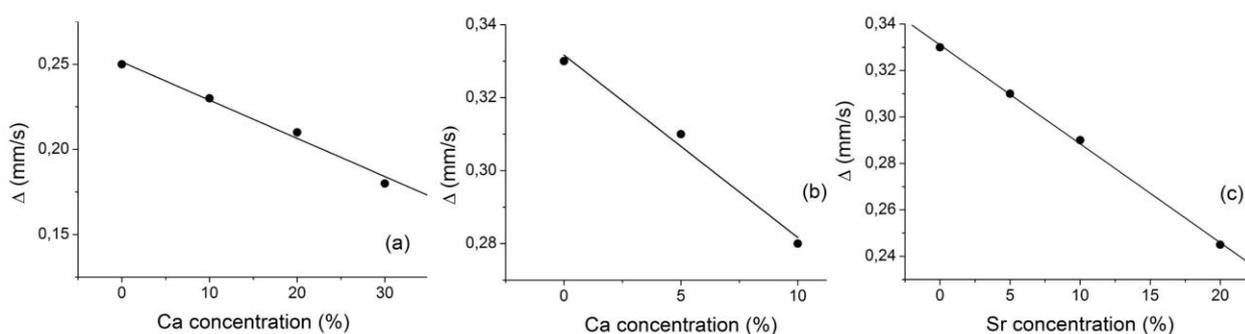
	$\Delta$ , mm/s	IS, mm/s	$\Gamma$ , mm/s
<b>x, Sr</b>	$R\bar{3}c$		
0, 1.5%Fe	0.33(1)	0.37(1)	0.33(1)
0.05	0.31(1)	0.37(1)	0.33(1)
0.10	0.29(1)	0.37(1)	0.33(1)
0.20	0.25(1)	0.37(1)	0.36(1)
<b>x, Sr</b>	$Pnma1$		
0, 1.5%Fe	0.25(1)	0.37(1)	0.34(1)
0.05	0.27(1)	0.37(1)	0.34(1)
0.10	0.27(1)	0.37(1)	0.35(1)
<b>x, Ca</b>	$R\bar{3}c$		
0.05	0.31(1)	0.37(1)	0.33(1)
0.10	0.28(1)	0.37(1)	0.34(1)
<b>x, Ca</b>	$Pnma1$		
0.05	0.20(1)	0.37(1)	0.35(1)
0.10	0.23(1)	0.37(1)	0.33(1)
0.20	0.21(1)	0.37(1)	0.34(1)
0.30	0.18(1)	0.36(1)	0.31(1)
0.50	0.14(1)	0.36(1)	0.32(1)
<b>x, Ba</b>	$R\bar{3}c$		
0.05	0.32(1)	0.36(1)	0.33(1)
0.10	0.32(1)	0.36(1)	0.33(1)
0.20	0.32(1)	0.36(1)	0.33(1)

Мессбауэровские спектры фаз  $Pnma1$  и  $R\bar{3}c$  всех образцов манганитов лантана очень похожи, ширина мессбауэровских линий этих фаз достаточно узкая и спектры обрабатывались одним дублетом.

Как было показано выше, в нелегированном базовом соединении  $LaMnO_{3+\delta}$  при окислении растет количество дополнительного кислорода (и

$\text{Mn}^{4+}$ ), который занимает междоузлия, поскольку все позиции решетки заняты. В манганите лантана, легированном двухвалентным элементом, с ростом содержания легирующего элемента растет количество ионов  $\text{Mn}^{4+}$ , а количество междузельного кислорода уменьшается, поскольку избыточный кислород сначала занимает вакантные кислородные места в решетке. Это хорошо прослеживается на изменении величины квадрупольного расщепления  $\Delta$ .

В легированном стронцием соединении  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_{3+\delta}$  для ромбоэдрической фазы величина  $\Delta$  мессбауэровских спектров уменьшается с ростом содержания Sr и имеет минимальное значение при  $x=0.20$  ( $\Delta=0.24\text{mm/s}$ ) (Таблица 5.5), рисунок 5.22) [186]. В работе [193] в аналогичном соединении с 18% Sr величина  $\Delta$  ( $\Delta=0.18\text{mm/s}$ ) меньше наблюдаемой нами, что может быть связано с отличиями в условиях синтеза образцов. Такое уменьшение величины  $\Delta$  означает уменьшение искажения ближайшего окружения ионов железа. Полученный результат подтверждает наличие междузельного кислорода, уменьшение его количества и приводит к уменьшению искажения локального окружения катионов.



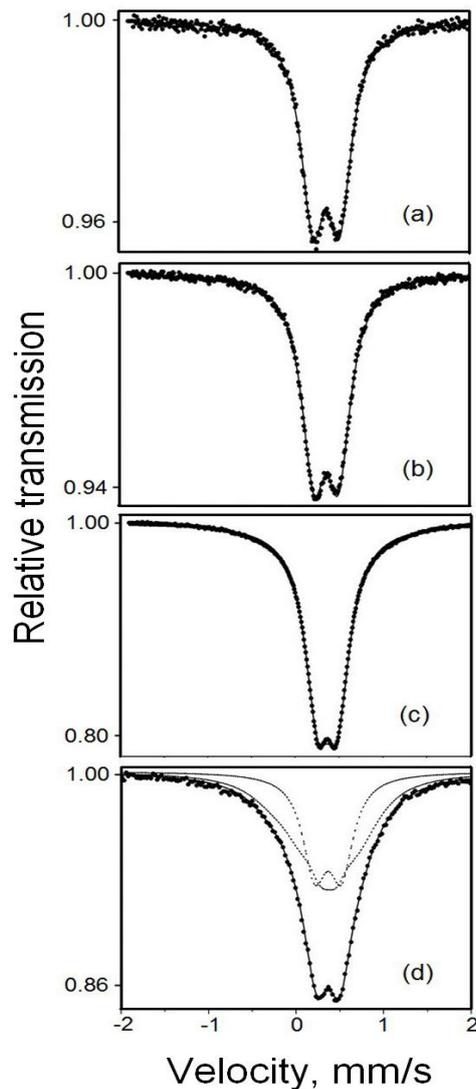
**Рисунок 5.22.** Зависимость величины квадрупольного расщепления от содержания легирующего элемента; (a) фаза  $PnmaI$  и (b)  $R\bar{3}c$  соединения  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Mn}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_{3+\delta}$ , (c) фаза  $R\bar{3}c$  соединения  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_{3+\delta}$  [186].

При любой термообработке для  $x=0.20$  синтезированная фаза  $R\bar{3}c$  соединения  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_{3+\delta}$  стабильна. Начиная с  $x=0.30$  в

мессбауэровском спектре кроме дублета, соответствующего фазе  $R\bar{3}c$ , появляется дополнительный подспектр (рисунок 5.23) [181], который можно приписать магнитной составляющей с  $H=3.41\text{T}$  по аналогии с данными работы [121].

Из литературы известно, что с ростом содержания примеси растет температура Кюри  $T_c$  [194]. Для концентрации стронция 33%  $T_c=375\text{K}$  [121], для 18% Sr  $T_c$  ниже комнатной температуры [193].

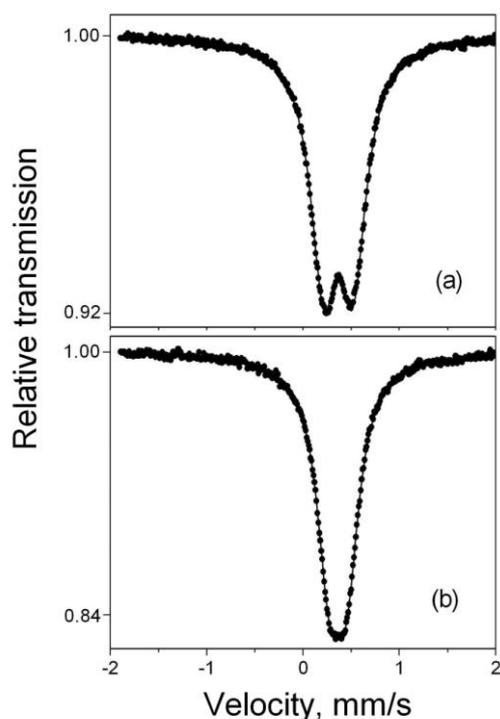
При вакуумном отжиге ромбоэдрическая фаза сначала переходит в орторомбическую фазу  $PnmaI$ , а затем, согласно рентгеновским данным, в  $PnmaII^*$ .



**Рисунок 5.23.**  
Мессбауэровские спектры ромбоэдрической фазы в  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_{3+\delta}$  для  $x=0.05$  (a), 0.1 (b), 0.2 (c) и 0.3 (d) [181].

Таким образом, в соединении  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_{3+\delta}$  при  $x < 0.10$  может формироваться в зависимости от условий термообработки любая из трех рассматриваемых фаз:  $PnmaII^*$ ,  $PnmaI$  и  $R\bar{3}c$ . В интервале  $0.10 < x < 0.20$  образуются фазы  $PnmaI$  и  $R\bar{3}c$ , при  $x = 0.20$  формируется единственная ромбоэдрическая фаза  $R\bar{3}c$ , при  $x = 0.30$  наряду с ромбоэдрической фазой появляется предположительно моноклинная (искаженный куб). То есть с ростом содержания стронция происходит последовательное подавление фаз.

Для соединения  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Mn}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_{3+\delta}$  ( $x = 0.5$  и  $0.3$ ) мессбауэровские параметры отчасти согласуются с литературными данными [122,123,189], за исключением того, что для наших образцов второй дублет с большой величиной  $\Delta$  не наблюдается, что может быть связано с разными условиями синтеза. На рисунке 5.24 приведены типичные мессбауэровские спектры фаз  $R\bar{3}c$  и  $PnmaI$  в  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Mn}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_{3+\delta}$  [184].



**Рисунок 5.24.** Типичные мессбауэровские спектры фаз  $R\bar{3}c$  (a) и  $PnmaI$  (b) в  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Mn}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_{3+\delta}$  (в качестве примера приведены спектры для образца с  $x = 0.05$ ) [184].

В соединении  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Mn}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_{3+\delta}$  в фазах  $PnmaI$  и  $R\bar{3}c$  величина  $\Delta$  заметно уменьшается с ростом концентрации кальция (таблица 5.5, рисунок 5.22), откуда можно заключить, что уменьшается степень искажения локального окружения. Как и в соединении, легированном стронцием, уменьшение искажения может быть связано с уменьшением количества межузельного кислорода при увеличении содержания кальция.

Мессбауэровские спектры фазы  $R\bar{3}c$  для синтезированного соединения, легированного барием,  $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Mn}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_{3+\delta}$  имеют относительно узкие линии, как и в нелегированном барием соединении и обрабатывались одним дублетом (таблица 5.5).

### 5.3.3. Мессбауэровские исследования структурных особенностей легированных манганитов лантана $\text{La}_{1-x}\text{Me}_x\text{Mn}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_3$ стехиометрического состава [181-186]

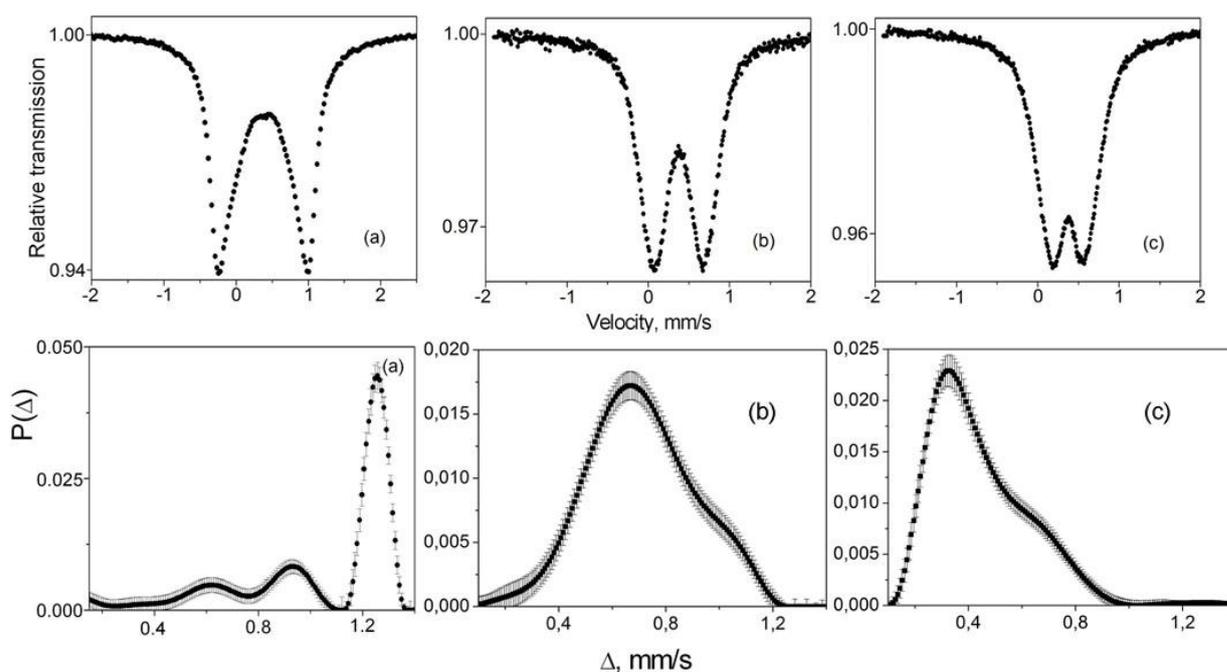
В отличие от фаз  $PnmaI$  и  $R\bar{3}c$  мессбауэровские спектры всех исследуемых легированных соединений стехиометрического состава, получаемого при вакуумном отжиге, представляют собой сильно уширенные дублеты. Это означают, что спектры состоят из нескольких подспектров.

Так как спектры гладкие, т.е. форма линий не проявляет каких-либо специфических особенностей, то при обработке спектров возникает неопределенность, связанная с проблемой выбора параметров. В данном случае более корректно не проводить разложение на подспектры, а использовать распределение  $P(\Delta)$ , которое определялось по программе DISTRI из комплекса программ MStools [145].

Поскольку как спектры, так и распределения  $P(\Delta)$  для исследуемых соединений стехиометрического состава с разными примесями отличаются

друг от друга, имеет смысл рассмотреть их в отдельности для каждого типа легирующего элемента.

Мессбауэровские спектры (сверху) и соответствующие им распределения  $P(\Delta)$  (снизу) для соединения  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_3$  стехиометрического состава ( $\delta=0$ ) для разного содержания Sr приведены на рисунке 5.25 [181,186]. Для сравнения на рисунке также показан мессбауэровский спектр и соответствующее распределение  $P(\Delta)$  для базового соединения без примеси Sr. Как видно из рисунка, для базового соединения в распределении, кроме основного максимума 1 с большой величиной  $\Delta$ , соответствующего фазе  $PnmaII$ , появляются еще два небольших максимума.



**Рисунок 5.25.** Мессбауэровские спектры (сверху) и распределения  $P(\Delta)$  (снизу) фазы  $PnmaII$  в  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_3$  для  $x=0$  (a), 0.05 (b), 0.1 (c) [181,186].

Выше при исследовании базового соединения  $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ , легированного железом, было показано, что при введении  $\text{Fe}^{3+}$ , которое, как и  $\text{Mn}^{4+}$ , не янтеллеровский ион, начинает разрушаться орбитальный порядок, и появляются другие орторомбические фазы [162]. В распределении  $P(\Delta)$

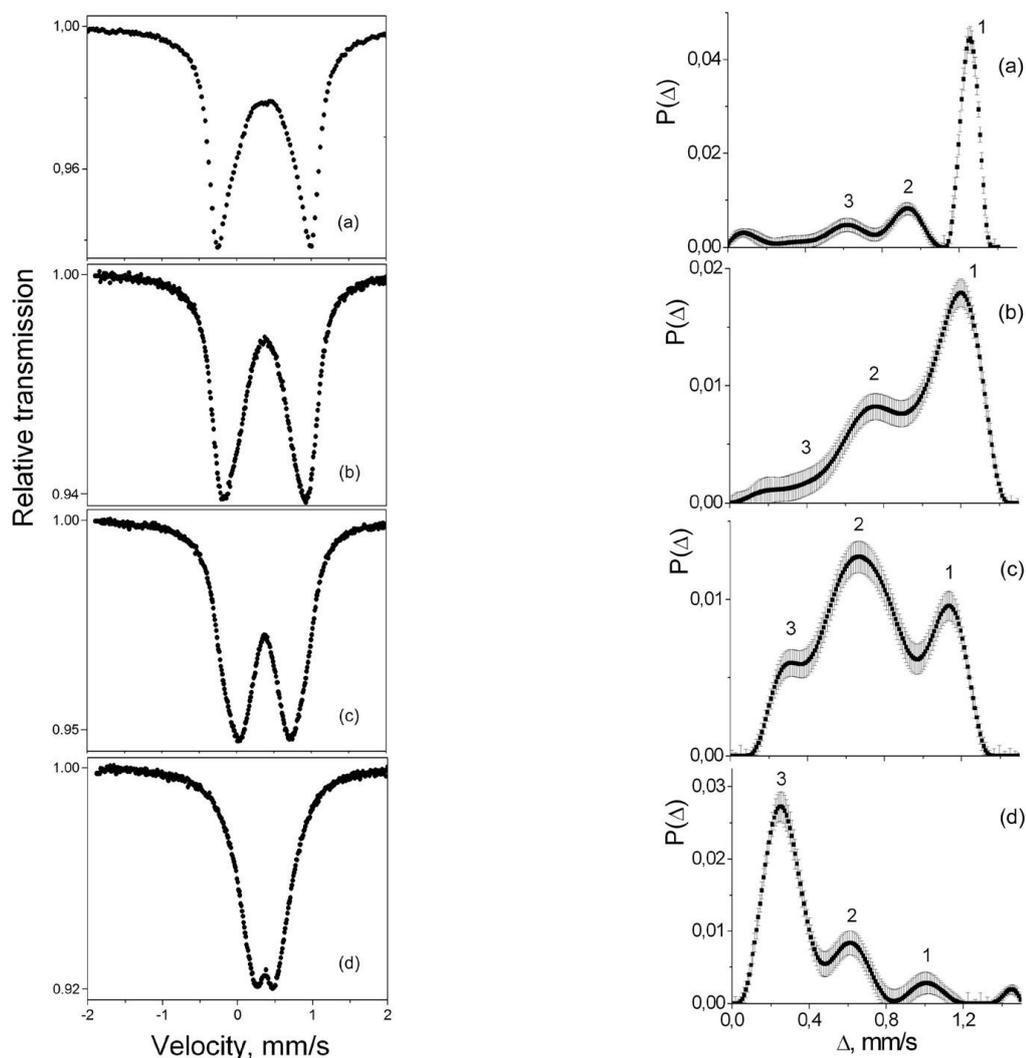
максимум 3 с минимальной величиной  $\Delta$  соответствует фазе  $PnmaI$ , а промежуточный максимум 2 соответствует промежуточной фазе  $PnmaII^*$ .

Для соединения  $La_{1-x}Sr_xMn_{0.98}Fe_{0.02}O_3$  распределение  $P(\Delta)$  (рисунок 5.25) не имеет такого ярко выраженного дискретного характера, как в базовом соединении, но форма распределения все-таки имеет некие особенности. Исходя из распределения  $P(\Delta)$ , можно предположить по аналогии с базовым соединением, легированным железом [166,167], что при  $x \leq 0.10$  образуется смесь орторомбических фаз. При  $x=0.05$  пик с максимальной интенсивностью мы приписываем орторомбической фазе  $PnmaII^*$  ( $\Delta \sim 0.70$  mm/s), кроме того имеется небольшой вклад от фаз  $PnmaII$  и  $PnmaI$ , но их количество настолько мало и пики сильно перекрываются с пиком основной фазы  $PnmaII^*$ , что идентифицировать их и определить величину вклада достаточно сложно. При  $x=0.10$  пик с максимальной интенсивностью соответствует фазе  $PnmaI$  ( $\Delta \sim 0.3$  mm/s), слабо проявляющийся пик с меньшей интенсивностью соответствует фазе  $PnmaII^*$ , фаза  $PnmaII$  не наблюдается. При  $x > 0.10$  фазы  $PnmaII$  и  $PnmaII^*$  не образуются ни при каких термообработках. То есть с ростом содержания Sr (и, соответственно, с ростом содержания ионов  $Mn^{4+}$ ) орбитальный порядок, связанный с эффектом Яна-Теллера, быстро разрушается и при  $x > 0.10$  формируется только орторомбическая фаза  $PnmaI$  с более высокой симметрией окружения. При  $x=0.20$  происходит подавление фазы  $PnmaI$  и формируется только ромбоэдрическая фаза.

Рассмотрим легированное кальцием соединение  $La_{1-x}Ca_xMn_{0.98}Fe_{0.02}O_3$  стехиометрического состава. На рисунке 5.26 слева приведены мессбауэровские спектры соединения для разных концентраций Ca, справа соответствующие распределения  $P(\Delta)$  [184,186].

Из распределения  $P(\Delta)$  следует: (1) для всех концентраций кальция получается дискретное распределение  $P(\Delta)$ , имеющее три четко выраженных максимума; (2) с ростом концентрации кальция максимумы распределения

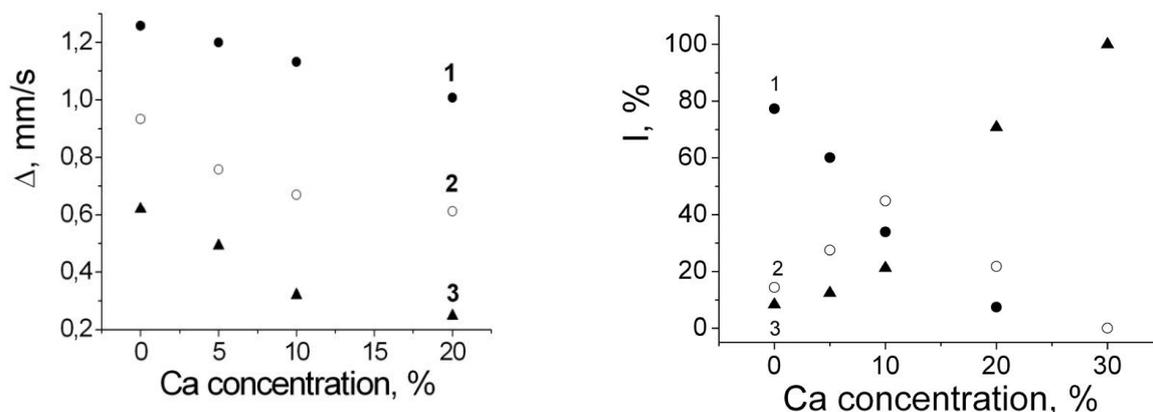
слегка смещаются в сторону уменьшения величины  $\Delta$ , что означает небольшое уменьшение искажения локального окружения (рисунок 5.27 слева).



**Рисунок 5.26.** Мессбауэровские спектры (слева) и распределение квадрупольных расщеплений  $P(\Delta)$  (справа) для фазы  $PnmaII$  в  $La_{1-x}Ca_xMn_{0.98}Fe_{0.02}O_3$ :  $x = 0$  (a), 0.05 (b), 0.10 (c), 0.20 (d) [184,186].

По аналогии с базовым соединением первый максимум в распределении  $P(\Delta)$  на рисунке 5.26 соответствует фазе  $PnmaII$ , третий максимум - фазе  $PnmaI$ , количество которой растет с ростом содержания  $Mn^{4+}$  (при увеличении концентрации кальция), второй максимум - промежуточной фазе  $PnmaII^*$ . Т.е. при вакуумном отжиге в соединении формируется смесь орторомбических фаз. На рисунке 5.27 приведены

зависимости величины  $\Delta$  и интенсивности трех максимумов в распределении  $P(\Delta)$  от концентрации кальция [184].



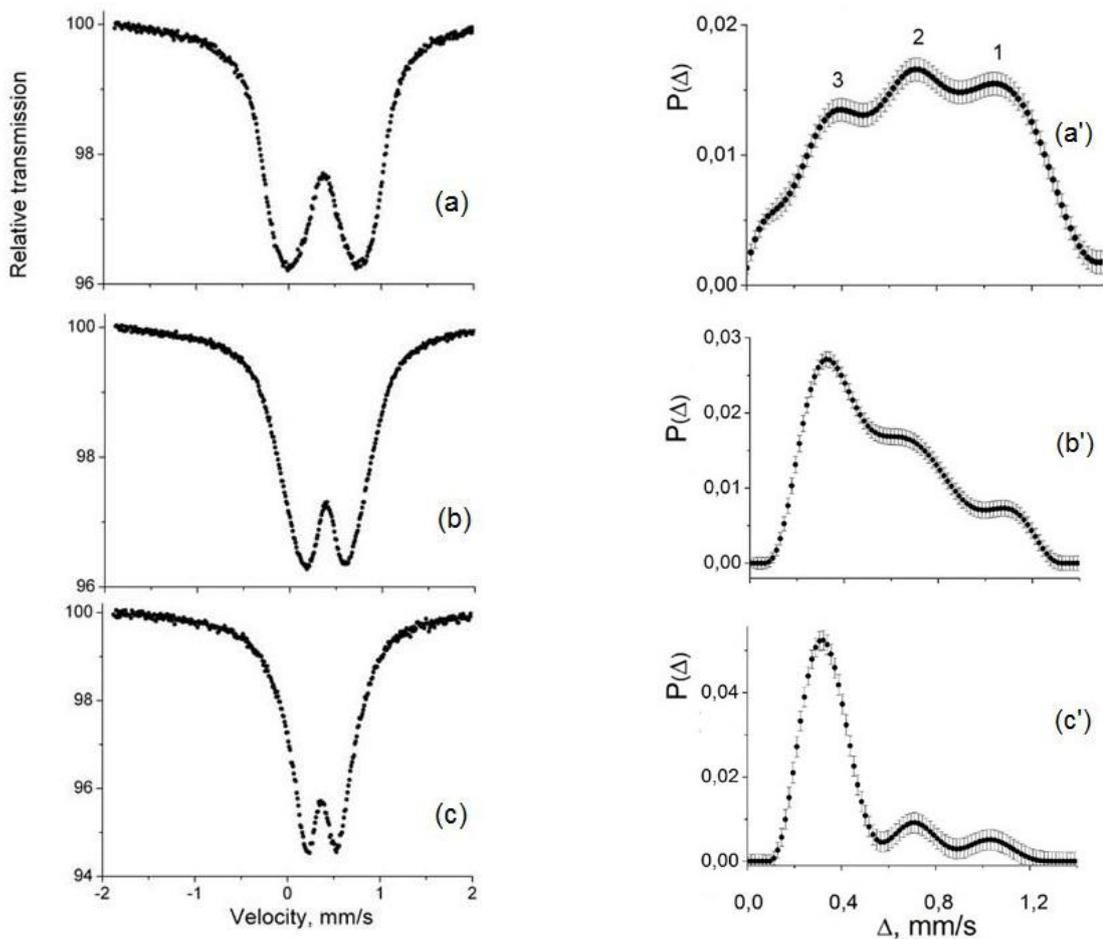
**Рисунок. 5.27.** Зависимость величины  $\Delta$  трех максимумов в распределении  $P(\Delta)$  (слева) и интенсивности максимумов (справа) от концентрации кальция в  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Mn}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_3$  для смеси орторомбических фаз. Сплошные кружки – максимум 1 с максимальным  $\Delta$  (фаза  $PnmaII$ ), открытые кружки – максимум 2 (промежуточная фаза  $PnmaII^*$ ), треугольники – максимум 3 с минимальным  $\Delta$  (фаза  $PnmaI$ ) [184].

При  $x=0.05$  основная фаза –  $PnmaII$ . При  $x=0.20$  основной фазой является  $PnmaI$  (70%), остается еще незначительное количество фазы  $PnmaII^*$  и очень малые следы фазы  $PnmaII$ . Фаза  $PnmaI$  в чистом виде формируется в образцах, когда содержание кальция выше 20%. На основании вышесказанного становятся понятными трудности, возникающие при идентификации фазового состава такого образца исходя из рентгеновских данных.

Таким образом, в соединении  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Mn}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_{3+\delta}$  фаза  $PnmaII$  подавляется и переходит в  $PnmaI$  при  $x>0.2$  ( $\text{Mn}^{4+}>20\%$ ).

Рассмотрим теперь легированный барием манганит лантана  $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Mn}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_3$  стехиометрического состава. На рисунке 5.28 приведены мессбауэровские спектры (слева) соединения с разной концентрацией бария и соответствующие распределения  $P(\Delta)$  (справа) [185,186].

Из рисунка 5.28 (a'-c') следует, что для всех концентраций бария получаются дискретные распределения  $P(\Delta)$  с тремя четкими максимумами, каждый из которых соответствует определенной орторомбической фазе, как и для соединения, легированного кальцием: максимум 1 - фазе  $PnmaII$ , максимум 3 - фазе  $PnmaI$ , максимум 2 - промежуточной фазе  $PnmaII^*$ .



**Рисунок 5.28.** Мессбауэровские спектры (a, b, c) и соответствующие распределения  $P(\Delta)$  (a', b', c') для смеси фаз  $PnmaI$ ,  $PnmaII^*$  и  $PnmaII$  в  $La_{1-x}Ba_xMn_{0.98}Fe_{0.02}O_{3+\delta}$ :  $x=0.05$ , (a, a'),  $0.10$  (b, b'),  $0.20$  (c, c') [185,186].

Из распределения  $P(\Delta)$  следует, что при вакуумном отжиге с ростом содержания бария количество фазы  $PnmaII$  уменьшается, а фазы  $PnmaI$  растет. При  $x=0.20$  количество фазы  $PnmaI$  достигает максимума, но остается

еще незначительное количество фаз  $PnmaII$  и  $PnmaII^*$ , которое не удается выявить рентгенографически.

При отжиге на воздухе во всех соединениях происходит обратимый фазовый переход от орторомбических фаз к ромбоэдрической фазе. То есть, при разных условиях термообработки (отжиг в вакууме и на воздухе) для всех исследуемых легированных манганитов лантана существуют обратимые фазовые переходы  $PnmaII \leftrightarrow PnmaII^* \leftrightarrow PnmaI \leftrightarrow R\bar{3}c$ .

Анализ распределений  $P(\Delta)$  на рисунках 5.25, 5.26, 5.28 в первую очередь показывает, что при стехиометрическом составе во всех легированных соединениях формируется фазово-расслоенная система, т.е. смесь трех орторомбических фаз.

Кроме того 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, т.е. в парциальном соотношении орторомбических фаз.

#### **5.3.4. Общие особенности и отличия структурных превращений в легированных манганитах лантана [186]**

Суммируя наши и литературные данные по легированным манганитам лантана, можно представить следующую картину структурных превращений в зависимости от типа двухвалентного легирующего элемента и его концентрации.

Как отмечалось выше, один из главных факторов манганитов - смешанная валентность марганца:  $Mn^{3+}$  (ян-теллеровский ион) и  $Mn^{4+}$ . Важной особенностью соединений с ян-теллеровскими ионами является орбитальное упорядочение, обусловленное эффектом Яна-Теллера. Главной особенностью всех манганитов лантана является сильная корреляция

электронной и решеточной подсистем, поэтому структурные изменения приводят к значительным изменениям физических свойств. За счет эффекта Яна-Теллера октаэдры  $\text{MnO}_6$  значительно искажены [162]. В базовом нелегированном соединении  $\text{LaMnO}_3$  стехиометрического состава ( $\delta=0$ , фаза  $PnmaII$ ), в котором присутствуют только ян-теллеровские ионы  $\text{Mn}^{3+}$ , решетка сильно искажена за счет эффекта Яна-Теллера, и соответственно величина  $\Delta$  мессбауэровских спектров большая [118,120,125]. Появление не ян-теллеровского иона  $\text{Mn}^{4+}$  разрушает орбитальный порядок, что приводит к уменьшению искажений решетки [118,162,195] и повышению симметрии кристалла, фаза  $PnmaII$  переходит в более симметричную фазу  $PnmaI$ . При этом величина  $\Delta$  мессбауэровских спектров для фазы  $PnmaI$  уменьшается в несколько раз по сравнению с фазой  $PnmaII$ .

Смешанную валентность ионов Mn в соединениях можно получать либо введением двухвалентных ионов, таких как Ba, Ca или Sr, на трехвалентные места La, либо специальной термообработкой. Легирование манганита лантана позволяет, во-первых, менять соотношение  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$  и, соответственно, структурную модификацию; во-вторых, существенно менять физические свойства за счет изменения состояния электронной подсистемы.

Следующим важным фактором манганитов лантана является наличие межузельного кислорода. В семействе манганитов лантана можно получать как соединения со стехиометрическим составом по кислороду, так и с сильным отклонением от стехиометрии. То есть в манганитах может присутствовать избыточный кислород, занимающий межузельные позиции, который играет чрезвычайно важную роль в этих соединениях, поскольку обладает большой подвижностью по сравнению с решеточным кислородом. Наличие избыточного кислорода в решетке сильно меняет структурные, магнитные и транспортные свойства манганитов.

Часть ионов  $\text{Mn}^{3+}$  может переходить в  $\text{Mn}^{4+}$  до его предельного содержания (ромбоэдрическая фаза), а дополнительный кислород,

приходящий с  $\text{Mn}^{4+}$ , будет занимать вакантные кислородные места в решетке, если таковые имеются, а затем междузельные позиции. Влияние дополнительного междузельного кислорода на искажения решетки хорошо прослеживается на примере фазы  $R\bar{3}c$  базового соединения, в которой количество междузельного кислорода и ионов  $\text{Mn}^{4+}$  (~30%) максимальное, что приводит к заметным искажениям локального окружения. В базовом соединении при отжиге в вакууме и на воздухе происходят обратимые структурные переходы  $PnmaI \leftrightarrow PnmaII \leftrightarrow R\bar{3}c$ , и именно междузельный кислород ответственен за обратимость этих переходов. [164].

В базовом соединении  $\text{LaMnO}_{3+\delta}$  присутствуют как минимум два типа искажения: максимальные искажения решетки, связанные с эффектом Яна-Теллера, и более слабые искажения, связанные с кислородом, занимающим междузельные позиции. Эти два типа искажений хорошо прослеживаются в мессбауэровских экспериментах.

Каждая фаза имеет определенный интервал концентраций  $\text{Mn}^{4+}$ , и соотношение ионов  $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$  критично для структурных свойств манганитов лантана (оно критично также для магнитных и транспортных свойств) [103,196]. С ростом содержания  $\text{Mn}^{4+}$  наблюдается определенная последовательность фазовых переходов.

При легировании двухвалентный элемент замещает трехвалентный La, часть ионов  $\text{Mn}^{3+}$  переходит в  $\text{Mn}^{4+}$ , кислород, приходящий с  $\text{Mn}^{4+}$ , занимает вакантные кислородные позиции в решетке и затем междузельные позиции.

В легированных манганитах стехиометрического состава, когда междузельный кислород отсутствует ( $\delta=0$ ), количество ионов  $\text{Mn}^{4+}$  эквивалентно количеству легирующего элемента. Это означает, что в легированных двухвалентным элементом манганитах лантана нельзя получить чистую орторомбическую фазу  $PnmaII$ , поскольку в ней должны присутствовать только ионы  $\text{Mn}^{3+}$ .

С ростом содержания двухвалентной примеси растет количество ионов  $Mn^{4+}$  и, соответственно, уменьшается количество межузельного кислорода. При этом уменьшаются искажения решетки, связанные с межузельным кислородом. Как показывает титрование, количество  $Mn^{4+}$  в синтезированных образцах максимально и составляет 30-32 ат.% для образцов с Sr и Ba и ~20 ат.% для образцов с Ca, в которых межузельного кислорода уже нет. Поскольку каждая фаза имеет определенное количество  $Mn^{4+}$ , то с ростом содержания двухвалентной примеси и, соответственно  $Mn^{4+}$ , происходит последовательное подавление фаз. При определенной концентрации примеси, когда нет межузельного кислорода, а, следовательно, нет обратимости фазовых переходов, формируется единственная структурная модификация (при  $x=0.2$   $R\bar{3}c$  для  $La_{1-x}Sr_xMn_{0.98}Fe_{0.02}O_{3+\delta}$ ; при  $x>0.2$   $PnmaI$  для  $La_{1-x}Ca_xMn_{0.98}Fe_{0.02}O_{3+\delta}$ ), стабильная при любых термообработках. При этом исчезают искажения решетки, связанные с межузельным кислородом.

С ростом количества легирующего элемента, а, следовательно, ионов  $Mn^{4+}$ , разрушается орбитальный порядок и искажения решетки, связанные с ним, уменьшаются. Таким образом, (1) легирование позволяет варьировать соотношение  $Mn^{3+}/Mn^{4+}$  и менять структурные модификации; (2) с ростом содержания двухвалентного элемента, с одной стороны, увеличивается минимальное количество ионов  $Mn^{4+}$  и, соответственно, уменьшаются искажения решетки, связанные с разрушением орбитального порядка, с другой стороны, уменьшается количество межузельного кислорода, что также приводит к уменьшению искажения решетки.

При легировании появляется еще один очень важный фактор – ионный радиус легирующего элемента, существенно влияющий на структуру и физические свойства манганитов с частично замещенными катионами [196]. При этом в легированных манганитах лантана появляется третий тип искажения кристаллической решетки, связанный с разницей в ионных радиусах ионов лантана и легирующего элемента.

Анализ распределений  $P(\Delta)$  как для базового соединения, так и для соединений, легированных двухвалентным элементом показывает, что только в соединении стехиометрического состава, легированном стронцием, нет ярко выраженной дискретности  $P(\Delta)$ . Исходя из анализа полученных данных, можно с уверенностью констатировать, что дискретность  $P(\Delta)$  связана с наличием искажения решетки: в базовом соединении из-за наличия межузельного кислорода, в легированных соединениях стехиометрического состава из-за разницы в ионных радиусах легирующего элемента и La.

Из сравнения распределений  $P(\Delta)$  обращает на себя внимание, что по сравнению с Ca и Ba в образцах со стронцием с ростом его концентрации подавление фаз происходит быстрее: при 10%Sr уже нет фазы *PnmaII*, выше 10% исчезает фаза *PnmaII\**. Скорее всего, это связано с близостью ионных радиусов La и Sr и с практическим отсутствием дополнительных искажений решетки; искажения решетки, обусловленные большой разницей в ионных радиусах La и примеси, замедляют разрушение орбитального порядка.

На основании вышесказанного можно заключить, что искажения кристаллической решетки могут приводить к структурному расслоению, т.е. одновременному формированию трех орторомбических фаз. В соединении, легированном стронцием, где практически нет таких искажений решетки, расслоение слабо выражено.

В работах [131,197,198] показано, что структурно-фазовое расслоение с одновременным существованием нескольких фаз обусловлено мартенситными фазовыми превращениями, при которых происходит коллективный сдвиг атомов [131].

Фазовое расслоение в слаболегированном манганите  $\text{La}_{0.95}\text{Ba}_{0.05}\text{MnO}_3$  подробно исследовано в работе [197]. Авторы полагают, что в  $\text{La}_{0.95}\text{Ba}_{0.05}\text{MnO}_3$  образуется дефектный комплекс  $\text{Ba}^{2+} - \text{Mn}^{4+}$ . Так как ионы бария статистически расположены в подрешетке лантана, то, скорее всего, в кристаллической решетке манганита имеются области, состав которых

немного отличается от средней по кристаллу величины  $x=0.05$  в ту и другую сторону. При этом области с повышенной концентрацией  $Ba^{2+}$  содержат в себе эквивалентную долю ионов  $Mn^{4+}$ . Ионные комплексы  $Ba^{2+} - Mn^{4+}$  должны локально деформировать кристаллическую решетку [197]. Здесь следует добавить, что для такого малого содержания примеси Ba (5%) должен сильно проявляться эффект Яна-Теллера. Но поскольку при введении бария уменьшается орбитальное перекрытие, то влияние  $Mn^{4+}$  даже при малом содержании примеси становится заметным, и согласно нашим мессбауэровским данным количество фазы *PnmaII* сильно понижается.

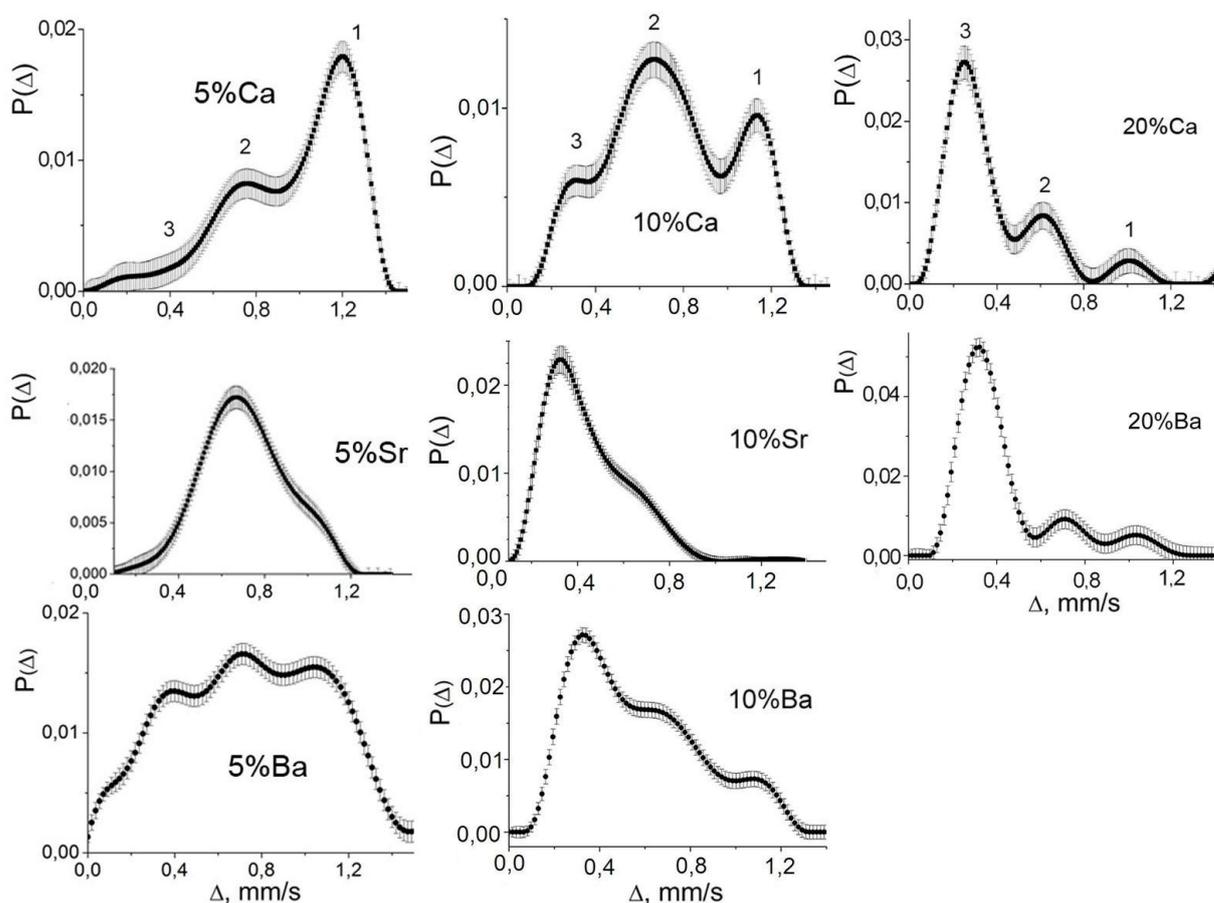
Из полученных нами данных следует, что мессбауэровские спектры и распределения  $P(\Delta)$  для исследуемых соединений стехиометрического состава с разным типом легирующего элемента сильно отличаются друг от друга, поэтому было бы разумно сравнить распределения для соединений с разным ионным радиусом, но с одинаковой концентрацией легирующего элемента. На рисунке 5.29 приведены распределения  $P(\Delta)$  для  $x=0.05$ , 0.1 и 0.2 соответственно [186].

Анализ данных показывает, что распределения  $P(\Delta)$  для низкой концентрации легирующего элемента ( $x=0.05$ ) сильно отличаются для разных типов примеси. В образце с Ca основная фаза - *PnmaII*, с Sr – *PnmaII\**, с Ba – все три орторомбические фазы почти равновероятны. Распределения  $P(\Delta)$  для более высокой концентрации Ca и Ba ( $x=0.20$ ) достаточно похожи.

Можно предположить, что в соединениях с разным типом и разным содержанием легирующего элемента существует два конкурирующих фактора, влияющих на структурные превращения. Один связан с орбитальным порядком (электронная подсистема), другой с появлением не ян-теллеровского иона  $Mn^{4+}$ , который разрушает орбитальный порядок.

Как следует из наших и литературных данных, изменение ионного радиуса легирующего элемента приводит к изменению объема ячейки, длины связи Mn-O и угла связи Mn-O-Mn [115,136,188,199-201], что в свою очередь

меняет степень орбитального перекрытия и ведет к изменению (усилению или ослаблению) орбитального порядка [196].



**Рисунок 5.29.** Распределение  $P(\Delta)$  для оксидов  $\text{La}_{1-x}\text{Me}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ , легированных разными типами примеси для  $x=0.05, 0.10, 0.20$  [186].

Можно предположить, что для низкой концентрации легирующего элемента ( $x=0.05$ ) преобладающим фактором будет орбитальное перекрытие. В этом случае отличие в распределении  $P(\Delta)$  связано с разной степенью орбитального перекрытия электронов для разного типа легирующего элемента. Для легированных барием соединений, в которых параметры решетки увеличиваются, угол связи Mn-O-Mn уменьшается и уменьшается орбитальное перекрытие [196], это ведет к ослаблению эффекта Яна-Теллера и более легкому разрушению орбитального порядка при появлении  $\text{Mn}^{4+}$ , т.е. влияние  $\text{Mn}^{4+}$  даже при малом содержании Ba становится значительным.

Этим можно объяснить сильное понижение температуры Яна-Теллера в манганитах, легированных барием [202]. В легированных кальцием соединениях наблюдается обратная картина: угол связи Mn-O-Mn растёт, орбитальное перекрытие увеличивается, усиливается эффект Яна-Теллера, и орбитальный порядок будет разрушаться труднее. Поэтому при 5%Ca основная фаза – *RnmaII* (рисунок 5.29). С ростом концентрации легирующего элемента ( $x=0.20$ ) соотношение валентных состояний марганца  $Mn^{3+}/Mn^{4+}$  становится преобладающим фактором и распределения для соединений, легированных барием и кальцием, практически идентичны. Соединения с  $x=0.1$  занимают промежуточное состояние.

#### 5.4. Выводы по Главе 5

1. Исследование соединения  $\text{LaMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3+\delta}$  показало, что примесь железа активно влияет на полиморфные превращения манганита лантана. С ростом содержания Fe фаза  $PnmaII$  начинает переходить в фазу  $PnmaI$ , кроме того происходит подавление ромбоэдрической модификации: выше 10 ат.% Fe не формируется орторомбическая фаза  $PnmaII$ , при 50 ат.% Fe не образуется фаза  $R\bar{3}c$ . В результате легирования остается единственная модификация  $PnmaI$ , стабильная при всех режимах термической обработки. Выявлены механизмы подавления полиморфизма, для фаз  $PnmaII$  и  $R\bar{3}c$  они различные. Для  $PnmaII$  – с увеличением содержания Fe происходит разрушение орбитального порядка. Для ромбоэдрической фазы определяющим является уменьшение концентрации ионов  $\text{Mn}^{4+}$  при возрастании содержания Fe.

2. Обнаружено, что фазовый переход  $PnmaI \rightarrow PnmaII$  в кристаллах  $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ , полученных методом твердофазного синтеза, приводит к образованию мелкодисперсного порошка: частицы образовавшейся новой фазы имеют средний размер около 14nm (вместо нескольких микрон для исходной синтезированной фазы). Фазовый переход  $R\bar{3}c \rightarrow PnmaI \rightarrow PnmaII$  в кристаллах  $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ , полученных золь-гель методом, не приводит к измельчению частиц.

3. Выявлены особенности наноструктурирования  $\text{LaMnO}_{3+\delta}$  (монодисперсность и полидисперсность). При оценке структуры наноматериалов в ряде случаев необходимо исследовать и учитывать распределение частиц не только по размеру, но и по занимаемому ими объему.

4. Метод золь-гель является перспективным для синтеза высокодисперсных однофазных порошковых материалов. Однако для получения образцов с требуемой степенью дисперсности и увеличения

суммарного объема мелкодисперсных частиц необходимо тщательно отрабатывать условия синтеза: температуру, длительность отжига на завершающей стадии синтеза, скорость охлаждения.

5. Исследование структурных превращений в легированных манганитах лантана показали как общие характерные особенности, так и различия. Как минимум, три основных фактора могут существенно влиять на структурные превращения (и на физические свойства) манганитов лантана: (1) соотношение валентных состояний марганца  $Mn^{3+}/Mn^{4+}$ , (2) межузельный кислород, (3) ионный радиус легирующего элемента. При рассмотрении структурных изменений необходимо также учитывать влияние искажений кристаллической решетки, связанных с разными причинами и в разной степени влияющих на эти искажения. Необходимо также учитывать тот факт, что разница в ионных радиусах лантана и легирующего элемента приводит к заметному изменению орбитального перекрытия электронов.

6. При стехиометрическом составе во всех легированных соединениях образуется смесь трех орторомбических фаз  $PnmaI$ ,  $PnmaII^*$  и  $PnmaII$ , т.е. формируется фазово-расслоенная система.

Следует отметить, что именно применение мессбауэровской спектроскопии позволило впервые детально исследовать тонкие особенности структурных превращений в легированных манганитах лантана.

## ГЛАВА 6. Флуктуационный характер структурных переходов в

### $\text{La}_{0.95}\text{Ba}_{0.05}\text{Mn}_{0.98}^{57}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_3$ при термообработке [207-210]

В литературе существует определенный интерес к манганитам лантана, легированных барием, который в первую очередь связан с тем, что в этих материалах обнаружен ряд аномальных особенностей магнитных и транспортных свойств. В основном - это исследования в области низких температур [130,131,136]. Авторы работ обнаружили, что в оксиде при мартенситном переходе происходит структурно-фазовое расслоение, т.е. сосуществование двух фаз, ромбоэдрической и орторомбической, относящихся к разным пространственным группам. Такая фазово-расслоенная система становится термодинамически неравновесной. Сосуществование двух фаз объясняется в работе [203] тем, что граница между кристаллическими фазами размыта. В манганитах, легированных барием, обнаружено также аномальное поведение эффективной теплоемкости, которая ступенчато меняется с температурой [204].

Наличие фазового расслоения может играть существенную роль в формировании необычных физических свойств в сложных оксидах марганца  $\text{La}_{1-x}\text{Me}_x\text{MnO}_3$  (где  $\text{Me}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ). В работе [197] обнаружили, что с ростом параметра  $x$  происходит переход от антиферромагнитного (AF) порядка к ферромагнитному (FM). Изменение типа порядка связано с конкуренцией двух механизмов: сверхобменного взаимодействия между ионами марганца и ферромагнитного двойного обмена  $\text{Mn}^{4+} \leftrightarrow \text{O} \leftrightarrow \text{Mn}^{3+}$ . Такой переход происходит в узком интервале концентраций легирующего элемента (и, следовательно, доли ионов  $\text{Mn}^{4+}$ ). Поэтому незначительные изменения этой доли могут приводить к существенным изменениям физических свойств. Наиболее существенные превращения магнитного порядка авторы работы [197] обнаружили в слаболегированном манганите  $\text{La}_{0.95}\text{Ba}_{0.05}\text{MnO}_3$ . С помощью дифракции тепловых нейтронов, магнитных измерений и данных

по электросопротивлению было показано, что в магнитном отношении исходный орторомбический кристалл представляет собой систему с двумя параметрами порядка: антиферромагнитного (AF) ( $T_N=123.6\text{K}$ ) и ферромагнитного (FM) ( $T_C=136.7\text{K}$ ). Полученные авторами данные отличаются от результатов работ [205,206] для манганитов, легированных кальцием и стронцием,  $\text{La}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{MnO}_3$  и  $\text{La}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{MnO}_3$ , в которых доказано наличие скошенной антиферромагнитной спин-системы, а не фазового расслоения. Отличительные специфические особенности легированного барием манганита объясняются авторами работы [197] следствием самоорганизации кристаллической решетки  $\text{La}_{0.95}\text{Ba}_{0.05}\text{MnO}_3$ , связанного с относительно большим ионным размером бария.

Наши структурные исследования манганитов лантана, легированных барием, также обнаружили существенное отличие их поведения при термообработке, как от базового соединения, так и от соединений, легированных стронцием и кальцием.

В разделе по исследованию базового соединения  $\text{LaMnO}_{3+\delta}$  было показано, что при вакуумном отжиге, когда соединение достигает стехиометрического состава ( $\delta=0$ ), вакуумный отжиг не приводит к каким-либо структурным изменениям вплоть до распада соединения на окислы. При исследовании манганитов лантана, легированных Sr и Ca, наши рабочие эксперименты по отработке условий получения той или иной фазы также показали, что при достижении стехиометрического состава вакуумный отжиг не приводит к каким-либо структурным изменениям. В легированном барием соединении стехиометрического состава были обнаружены необычные структурные превращения при вакуумном отжиге.

В данной главе представлены результаты исследования структурных превращений в слабелегированном барием (5%) манганите лантана  $\text{LaMnO}_{3+\delta}$  в зависимости от разных условий термообработки методами мессбауэровской спектроскопии и рентгеновской дифрактометрии [207-210].

### 6.1. Влияние трех режимов вакуумного отжига на структурные превращения в $\text{La}_{0.95}\text{Ba}_{0.05}\text{Mn}_{0.98}^{57}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_3$ [207,208]

Экспериментальные особенности. Термообработка. Для получения необходимых структурных модификаций в слаболегированном барием (5%) манганите лантана  $\text{LaMnO}_{3+\delta}$  на первом этапе было проведено три режима вакуумного отжига. Первый режим – непрерывный изотермический отжиг при  $T=650^\circ\text{C}$ , когда каждый образец отжигался с определенной длительностью от 4 до 12 часов, т.е. каждый образец отожжен однократно. Второй режим – ступенчатый часовой изотермический отжиг на одном образце при температуре отжига  $T_{\text{ан}}=650^\circ\text{C}$ , суммарное время отжига на одном образце составило 20 часов; после каждого этапа проводилось структурное исследование. Третий режим – изохронный вакуумный отжиг от  $645$  до  $705^\circ\text{C}$  при 8 часах отжига. Схема вакуумного отжига была следующая. В реакторе при комнатной температуре откачивался образец ( $10^{-3}$  Торр), одновременно шел разогрев печи до  $650^\circ\text{C}$ . Затем реактор с образцом при непрерывной откачке помещался в разогретую печь. Отсчет времени отжига начинался после установления необходимой температуры. После отжига при непрерывной откачке реактор с образцом вынимался из печи и охлаждался до комнатной температуры, т.е. происходило быстрое охлаждение образцов. Весь процесс отжига и охлаждения происходил при непрерывной откачке реактора с образцом.

Поскольку манганиты лантана очень чувствительны к содержанию кислорода, после вакуумного отжига проводилась тщательная проверка на наличие избыточного кислорода. Соотношение валентных состояний марганца  $\text{Mn}^{3+}$  и  $\text{Mn}^{4+}$  определялось иодометрическим титрованием.

Рентген-дифракционный анализ. Образец  $\text{La}_{0.95}\text{Ba}_{0.05}\text{Mn}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_{3+\delta}$ , синтезированный методом золь-гель на воздухе, согласно рентгеновским данным является однофазным и имеет ромбоэдрическую структуру (пространственная группа  $R\bar{3}c$ ). Орторомбические фазы получены отжигом синтезированного образца в вакууме при  $650^\circ\text{C}$ . Данные по титрованию показывают, что синтезированный образец с ромбоэдрической структурой имеет порядка 32 ат.% ионов  $\text{Mn}^{4+}$ .

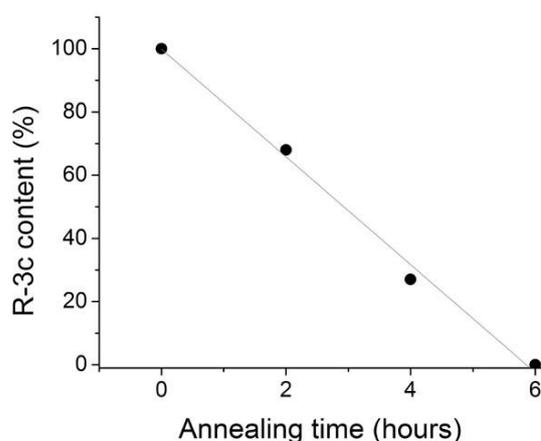
Типичные рентгеновские спектры фаз синтезированного соединения  $\text{La}_{0.95}\text{Ba}_{0.05}\text{Mn}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_{3+\delta}$  приведены на рисунке 5.18. В легированном барием соединении параметры решетки и объем ячейки фаз увеличиваются по сравнению с базовым соединением  $\text{LaMnO}_{3+\delta}$  [162] (таблица 5.4). Это связано с тем, что ионный радиус  $\text{Ba}^{2+}$  ( $1.35\text{\AA}$ ) значительно больше ионного радиуса  $\text{La}^{3+}$  ( $1.15\text{\AA}$ ).

Из рентгеновских данных следует, что при вакуумном отжиге появляется орторомбическая фаза  $PnmaI$ , а количество ромбоэдрической фазы уменьшается с длительностью вакуумного отжига (рисунок 6.1). При 4 часах непрерывного отжига ромбоэдрическая фаза исчезает, но вместо фазы  $PnmaI$  формируется смесь орторомбических фаз  $PnmaI$  и  $PnmaII^*$ , т.е. появляется фазовое расслоение (таблица 6.1) [209]. Согласно литературным данным [130,211] такая система с одновременным сосуществованием нескольких структурных фаз имеет термодинамически неравновесное состояние.

В работе [211] отмечается, если энергии возможных фазовых состояний различаются мало, их одновременное образование возможно, но такая система будет неравновесной, обладающей повышенной энергией.

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

дальнейший отжиг не должен приводить к каким-либо структурным изменениям. Однако экспериментальные данные показывают, что при дальнейшем непрерывном вакуумном отжиге, когда образовалась смесь орторомбических фаз  $PnmaI$  и  $PnmaII^*$ , их парциальное соотношение значительно меняется с длительностью отжига и имеет флуктуационный характер (таблица 6.1) [209].



**Рисунок 6.1.** Изменение содержания ромбоэдрической фазы в зависимости от суммарной длительности ступенчатого вакуумного отжига.

При ступенчатом вакуумном отжиге согласно рентгеновским данным, начиная с 6 часов суммарного вакуумного отжига, когда исчезает ромбоэдрическая фаза, образуется фаза  $PnmaI$ . С ростом суммарной длительности отжига параметры решетки фазы  $PnmaI$  заметно меняются флуктуационным образом (рисунок 6.2) [207].

Мессбауэровская спектроскопия. Поскольку параметры решеток орторомбических фаз близки, то при наличии смеси фаз рентгенографически разделить их очень трудно. Применение мессбауэровской спектроскопии позволяет идентифицировать каждую фазу и оценить ее вклад.

В предыдущем разделе показано, что мессбауэровский спектр синтезированной ромбоэдрической фазы для соединения, легированного барием, имеет относительно узкие линии, как и в нелегированном барием

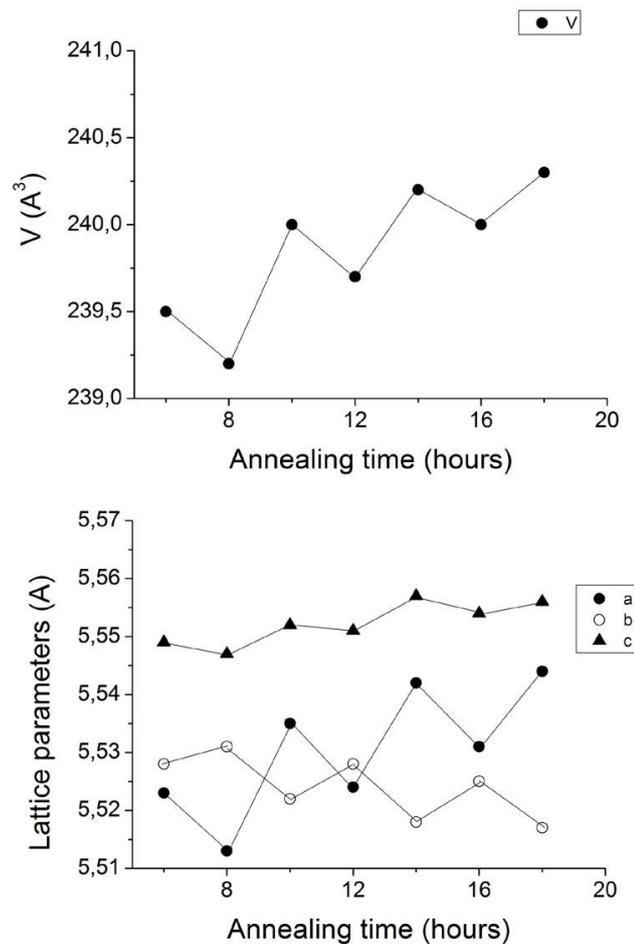
соединении [164], и обрабатывается одним дублетом ( $\Delta=0.32\text{mm/s}$ ,  $IS=0.36\text{mm/s}$ ,  $\Gamma=0.33\text{mm/s}$ ).

**Таблица 6.1.** Параметры решетки фаз  $R\bar{3}c$ ,  $PnmaI$  и  $PnmaII^*$  соединения  $\text{La}_{0.95}\text{Ba}_{0.05}\text{Mn}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_{3+\delta}$  для разной длительности непрерывного вакуумного отжига. В таблице также приведены данные для базисного соединения  $\text{LaMn}_{0.985}\text{Fe}_{0.015}\text{O}_{3+\delta}$ . В последнем столбце указан процент данной фазы [209]

%Ba	$t_{\text{an,h}}$	Фаза	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$V, \text{Å}^3$	%
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		$PnmaII$	5.736(2)	7.700(3)	5.534(2)	244.4(3)	
0		$PnmaI$ $PnmaII^*$	5.587(2) 5.642(2)	7.814(3) 7.730(3)	5.484(2) 5.521(2)	239.4(3) 240.8(3)	
5	0	$R\bar{3}c$	5.531(2)		13.369(4)	354.2(3)	100
5	4	$PnmaI$ $PnmaII^*$	5.552(2) 5.641(2)	7.815(3) 7.757(3)	5.577(2) 5.552(2)	242.0(3) 243.0(3)	58 42
5	5	$PnmaI$ $PnmaII^*$	5.533(2) 5.631(2)	7.801(3) 7.748(3)	5.552(2) 5.543(2)	239.6(3) 241.8(3)	81 19
5	6	$PnmaI$ $PnmaII^*$	5.539(2) 5.637(2)	7.802(3) 7.737(3)	5.555(2) 5.556(2)	240.0(3) 242.0(3)	81 19
5	7	$PnmaI$	5.533(2)	7.798(3)	5.550(2)	239.5(3)	100
5	8	$PnmaI$ $PnmaII^*$	5.574(2) 5.626(2)	7.818(3) 7.764(3)	5.556(2) 5.559(2)	242.1(3) 242.8(3)	69 31
5	9	$PnmaI$	5.530(2)	7.803(3)	5.552(2)	239.6(3)	100
5	10	$PnmaI$ $PnmaII^*$	5.544(2) 5.620(2)	7.799(3) 7.745(3)	5.561(2) 5.541(2)	240.4(3) 241.2(3)	79 21
5	12	$PnmaI$ $PnmaII^*$	5.579(2) 5.652(2)	7.825(3) 7.746(3)	5.559(2) 5.552(2)	242.7(3) 243.1(3)	62 38

Часть мессбауэровских спектров, снятых при комнатной температуре, образцов со стехиометрическим составом после всех режимов вакуумной термообработки приведены на рисунках 6.3, 6.4, 6.5 (слева) [207,208]. Они представляют собой сильно уширенные гладкие квадрупольно-

расщепленные дублеты, что обусловлено суперпозицией нескольких дублетов с разными значениями квадрупольного расщепления  $\Delta$ . Для обработки спектров использовалась программа DISTRI из комплекса программ MStools [143]. Полученные соответствующие распределения  $P(\Delta)$  показаны на рисунках 6.3, 6.4, 6.5 (справа) [207,208].

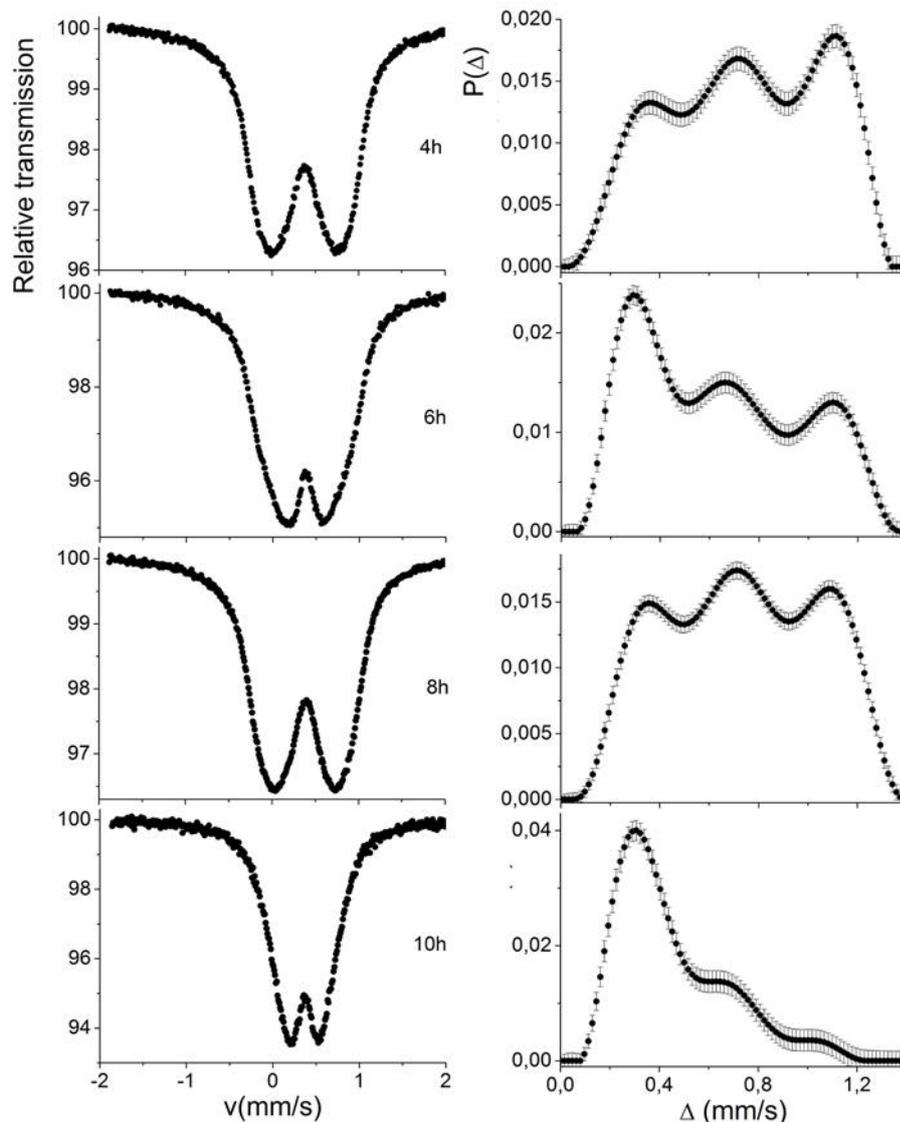


**Рисунок 6.2.** Зависимость параметров решетки и объема ячейки фазы  $PnmaI$  от суммарной длительности ступенчатого вакуумного отжига [207].

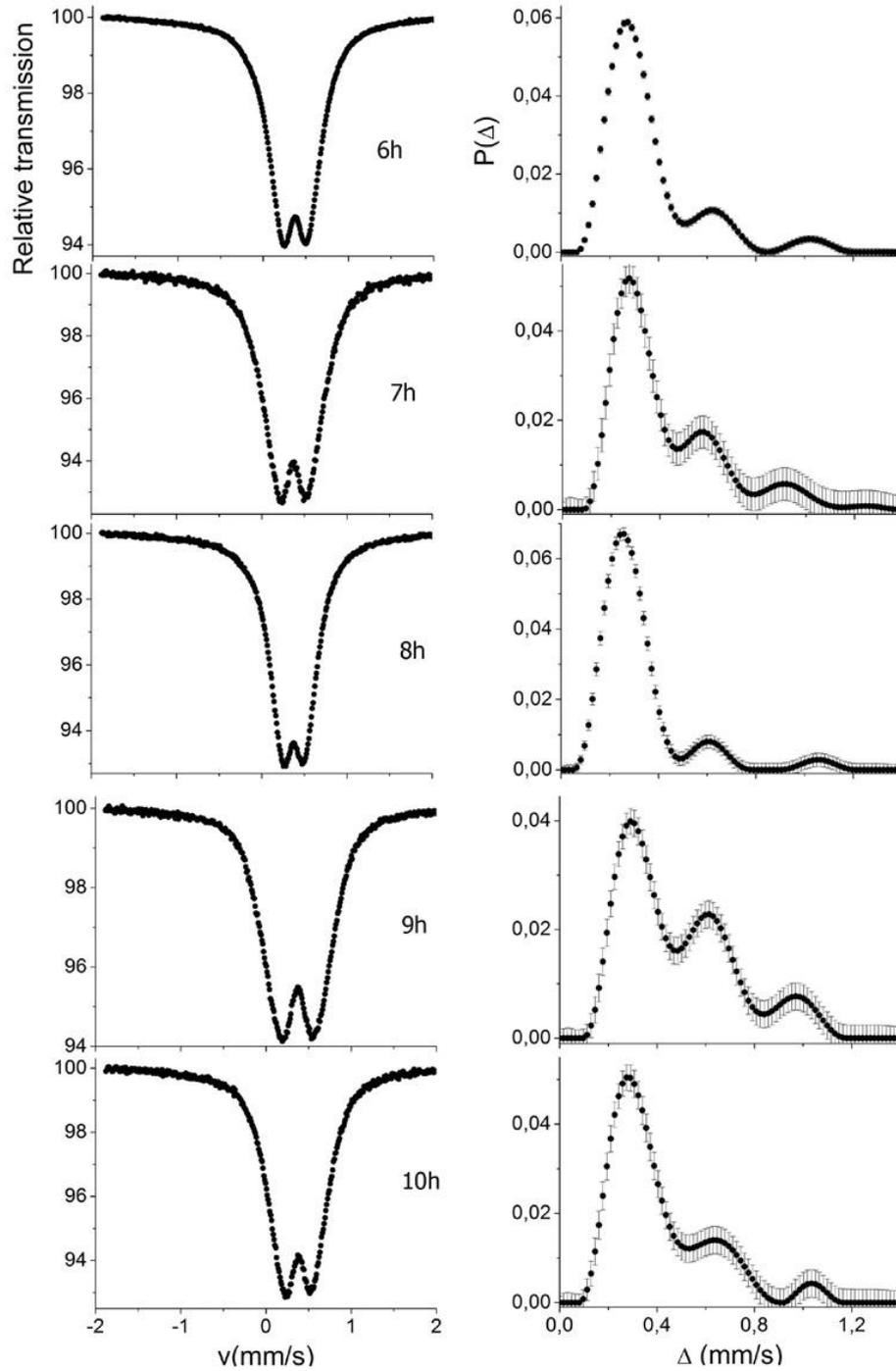
Из рисунков следует, что для всех трех режимов вакуумного отжига распределения  $P(\Delta)$  имеют дискретный характер с ярко выраженными тремя максимумами.

В предыдущей главе показано, что максимум в  $P(\Delta)$  с максимальным значением  $\Delta$  имеет локальное окружение, соответствующее фазе  $PnmaII$  с

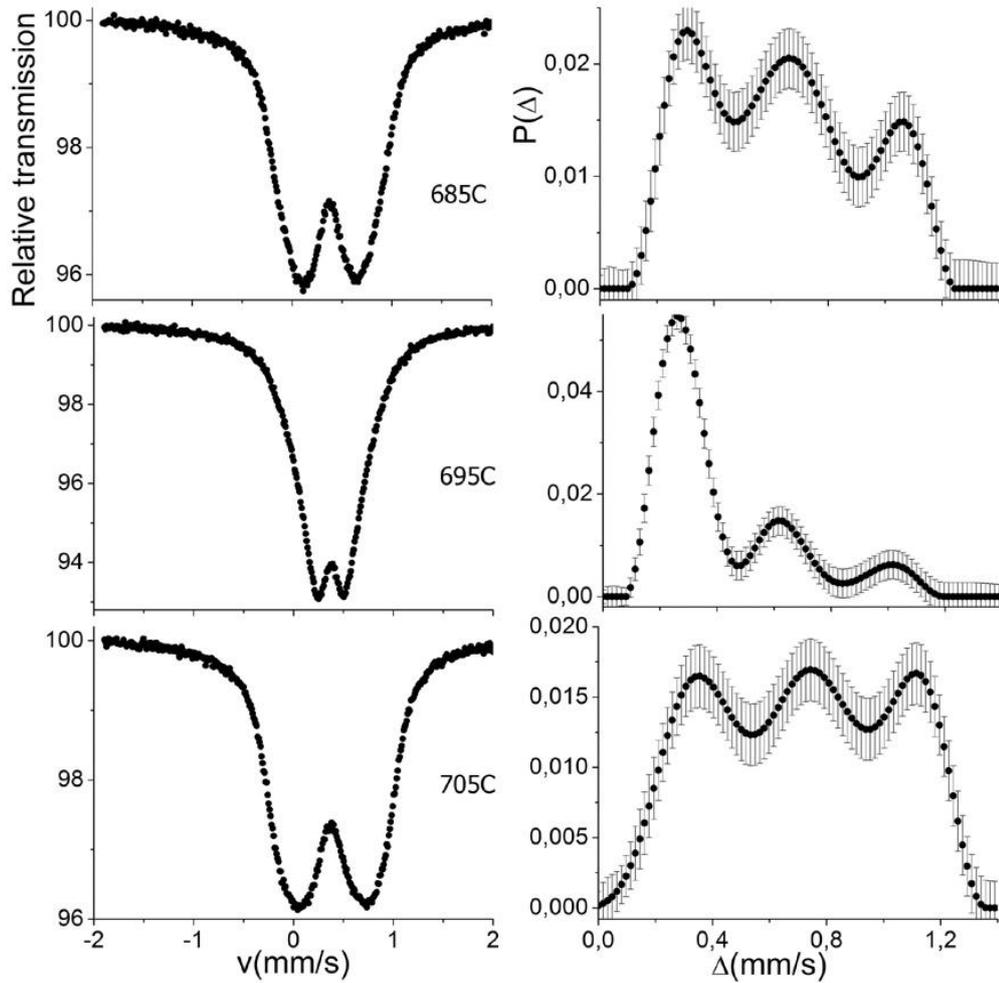
максимальными искажениями решетки, связанными с эффектом Яна-Теллера. Максимум в  $P(\Delta)$  с минимальным значением  $\Delta$  имеет локальное окружение, соответствующее фазе  $PnmaI$  с минимальным искажением окружения, в которой орбитальный порядок разрушен и которая является более симметричной по сравнению с  $PnmaII$  [162,183]. Промежуточный максимум в  $P(\Delta)$  связан с промежуточной фазой  $PnmaII^*$ .



**Рисунок 6.3.** Мессбауэровские спектры(слева) и соответствующие распределения квадрупольных расщеплений (справа) для смеси орторомбических фаз  $PnmaI$ ,  $PnmaII^*$  и  $PnmaII$  в  $La_{0.95}Ba_{0.05}Mn_{0.98}Fe_{0.02}O_3$  в зависимости от длительности непрерывного отжига [207,208].



**Рисунок 6.4.** Мессбауэровские спектры и соответствующие распределения квадрупольных расщеплений) для смеси орторомбических фаз  $PnmaI$ ,  $PnmaII^*$  и  $PnmaII$  в  $La_{0.95}Ba_{0.05}Mn_{0.98}Fe_{0.02}O_3$  в зависимости от длительности ступенчатого отжига.

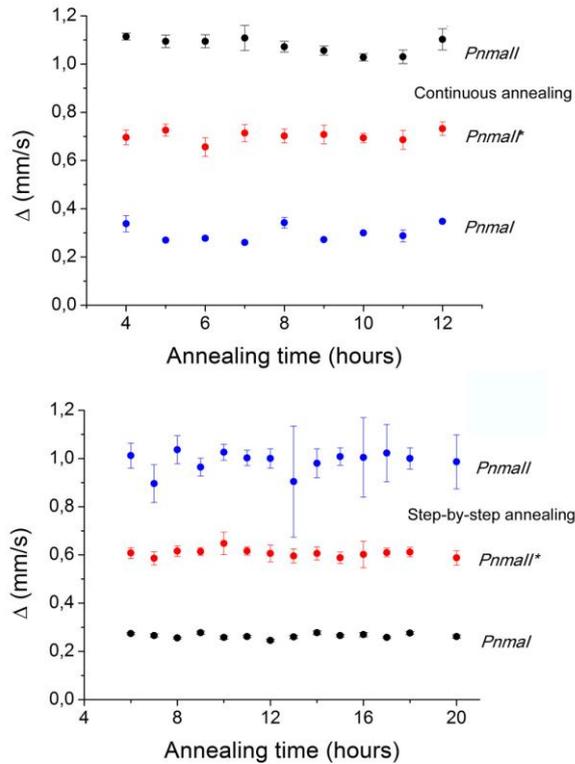


**Рисунок 6.5.** Мессбауэровские спектры и соответствующие распределения квадрупольных расщеплений) для смеси орторомбических фаз  $PnmaI$ ,  $PnmaII^*$  и  $PnmaII$  в  $La_{0.95}Ba_{0.05}Mn_{0.98}Fe_{0.02}O_3$  в зависимости от температуры изохронного отжига.

В отличие от рентгеновских данных из мессбауэровских экспериментов следует, что после различных условий вакуумных отжигов во всех образцах образуется смесь трех орторомбических фаз  $PnmaII$ ,  $PnmaII^*$  и  $PnmaI$ .

Каждый максимум в  $P(\Delta)$  соответствует определенной структурной фазе. Из анализа распределения  $P(\Delta)$  следует, что разница в величинах  $\Delta$  между соседними фазами составляет порядка  $0.4\text{mm/s}$ . Независимо от условий любого вакуумного отжига позиция каждого максимума практически не меняется (рисунок 6.6) [208]. Это означает, что локальное окружение стабильно в пределах каждой фазы и не зависит от условий

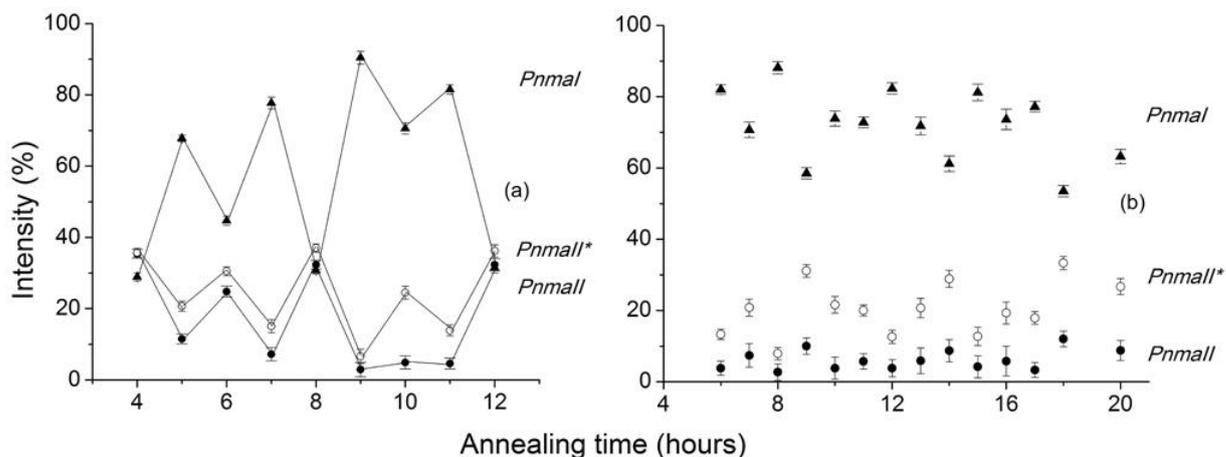
термообработки. Однако из сравнения двух режимов отжига, непрерывного и ступенчатого, следует, что величина  $\Delta$  фаз  $PnmalII$  и  $PnmalII^*$  для непрерывного отжига немного выше, т.е. искажение локального окружения в них больше.



**Рисунок 6.6.** Зависимость величины квадрупольного расщепления  $\Delta$  каждого пика в распределении  $P(\Delta)$  от длительности вакуумного отжига: непрерывного отжига (верхний рисунок) и ступенчатого отжига (нижний рисунок) [208].

Как следует из рисунков 6.3, 6.4, 6.5, после вакуумного отжига интенсивности трех максимумов в  $P(\Delta)$  для соединения  $La_{0.95}Ba_{0.05}Mn_{0.98}Fe_{0.02}O_3$  сильно флуктуируют с длительностью отжига или температурой. Зависимости интенсивностей максимумов для каждой орторомбической фазы от длительности отжига (изотермический режим) и температуры (изохронный режим) показаны на рисунке 6.7 [208]. Из рисунка видно, что флуктуации в фазовом проценте для ступенчатого отжига меньше, чем для непрерывного отжига, но еще значительные.

Дополнительные проверочные эксперименты показали, что мессбауэровские спектры разных частей одного и того же отожженного порошкового образца являются идентичными. Это означает, что образец можно считать однородным.



**Рисунок 6.7.** Зависимость интенсивности каждого пика в распределении  $P(\Delta)$  от длительности вакуумного отжига: непрерывного отжига (верхний рисунок) и ступенчатого отжига (нижний рисунок) [208].

Исходя из полученных экспериментальных данных, возникает три принципиальных вопроса, поскольку результаты не укладываются в схему структурных превращений как в базовом соединении, так и в манганитах, легированных двухвалентными ионами Ca и Sr. Первый - наличие фазовых переходов при вакуумном отжиге, когда межзельного кислорода нет, и соединение имеет стехиометрический состав. Второй - обратимость фазовых переходов, которая должна существовать только при наличии межзельного кислорода, когда  $\delta > 0$ . Третий - флуктуационный характер изменения парциального соотношения орторомбических фаз при термообработке.

Резюмируя полученные экспериментальные данные для соединения  $\text{La}_{0.95}\text{Ba}_{0.05}\text{Mn}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_3$ , можно сказать, что в термодинамически неравновесной системе, состоящей из трех орторомбических фаз (принадлежащих к одной пространственной группе) и имеющей

стехиометрический состав по кислороду, локальное окружение в пределах фазы практически не меняется при вакуумном отжиге, но меняется парциальное соотношение орторомбических фаз, которое имеет флуктуационный характер.

## 6.2. Влияние трех режимов охлаждения после вакуумного отжига на структурные превращения в $\text{La}_{0.95}\text{Ba}_{0.05}\text{Mn}_{0.98}^{57}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_3$ [209,210]

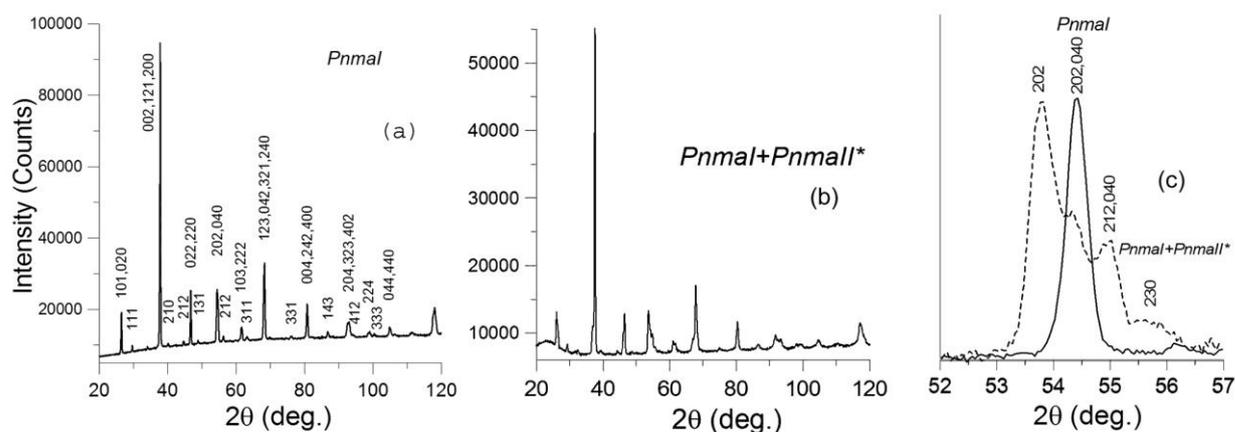
Для выяснения столь необычного поведения в  $\text{La}_{0.95}\text{Ba}_{0.05}\text{Mn}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_3$  были исследованы структурные изменения в соединении в зависимости от условий охлаждения образца (очень быстрое (закалка в жидкий азот), быстрое и медленное охлаждение) после вакуумного отжига.

Термообработка. Было проведено три режима охлаждения образцов. Первый режим – быстрое охлаждение после вакуумного отжига при  $650^\circ\text{C}$ , когда реактор с образцом после отжига вынимался из печи и охлаждался до комнатной температуры. Второй режим – медленное охлаждение после вакуумного отжига при  $650^\circ\text{C}$  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  $700^\circ\text{C}$ .

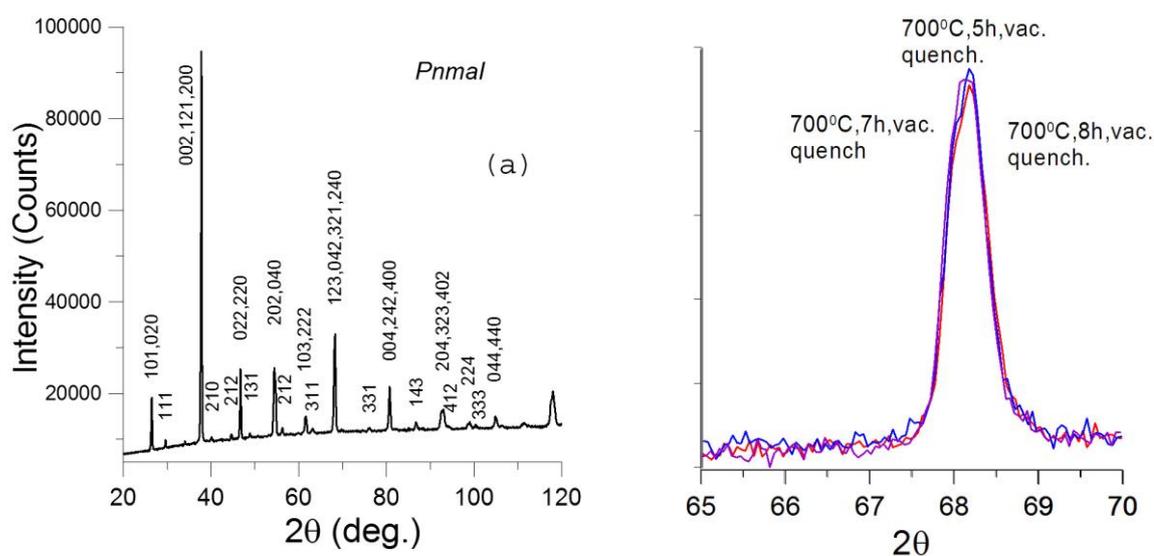
Рентген-дифракционный анализ. Как показано выше, быстрое охлаждение образца до комнатной температуры приводит к необычному флуктуационному изменению парциального соотношения орторомбических фаз.

Согласно рентгеновским данным после медленного охлаждения образца образуется смесь двух орторомбических фаз  $PnmaI$  и  $PnmaII^*$  (рисунок 6.8), параметры решетки которых не меняются с длительностью отжига и составляют  $a=5.557\text{\AA}$ ,  $b=7.787\text{\AA}$ ,  $c=5.541\text{\AA}$  для  $PnmaI$  и  $a=5.636\text{\AA}$ ,  $b=7.728\text{\AA}$ ,  $c=5.531\text{\AA}$  для  $PnmaII^*$  [210]. После закалки образуется единственная фаза  $PnmaI$ , параметры которой практически не меняются с длительностью отжига (рисунок 6.9). В таблице 6.2 приведены параметры решетки образцов, отожженных в вакууме для трех времен отжига с последующей закалкой в жидкий азот [210].

При медленном охлаждении и закалке флуктуации исчезают.



**Рисунок 6.8.** Рентгеновские дифрактограммы фазы *Pnmal* (закалка) (а) и смеси фаз *Pnmal* и *Pnmal*\* (медленное охлаждение) (б) в  $\text{La}_{0.95}\text{Ba}_{0.05}\text{Mn}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_3$ ; (с) – фрагмент дифрактограмм для  $2\theta=52\text{-}57^\circ$  [210].



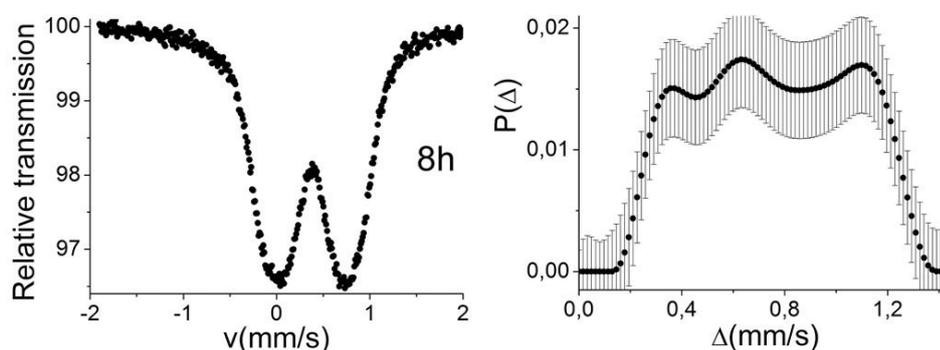
**Рисунок 6.9.** Дифрактограмма и фрагмент рентгеновских дифрактограмм для  $2\theta = 65\text{-}70^\circ$  фазы *Pnmal* для трех времен вакуумного отжига с последующей закалкой от  $T=700^\circ\text{C}$  образца  $\text{La}_{0.95}\text{Ba}_{0.05}\text{Mn}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_3$

Мессбауэровская спектроскопия. При медленном охлаждении система должна стремиться к квазиравновесному состоянию. Мессбауэровские спектры образцов, отожженных в вакууме с разной длительностью отжига и затем медленно охлажденных до комнатной температуры, очень похожи

друг на друга. На рисунке 6.10 в качестве примера приведен мессбауэровский спектр и соответствующее распределение  $P(\Delta)$  для образца, отожженного в вакууме 8 часов с последующим медленным охлаждением до комнатной температуры [210].

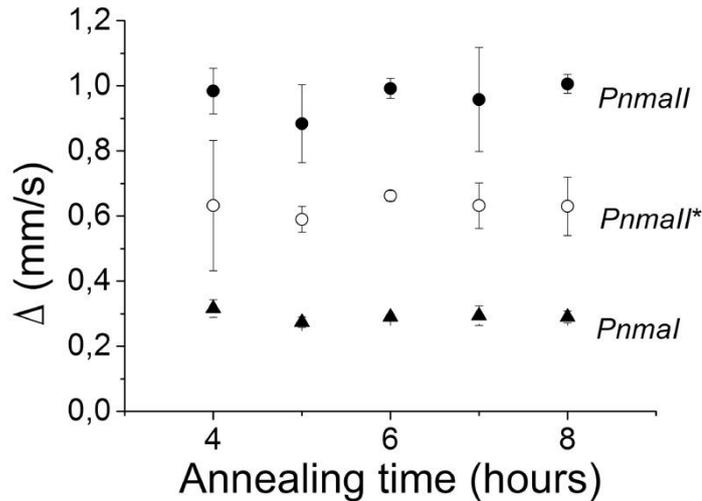
**Таблица 6.2.** Параметры решетки образцов, отожженных в вакууме для трех времен отжига с последующей закалкой от  $700^{\circ}\text{C}$  [210].

t, h	a, Å	b, Å	c, Å	V, Å <sup>3</sup>
5	5.528(2)	7.856(3)	5.531(2)	240.23
7	5.529(2)	7.864(3)	5.534(2)	240.65
8	5.529(2)	7.867(3)	5.535(2)	240.76



**Рисунок 6.10.** Мессбауэровский спектр и соответствующее распределение квадрупольных расщеплений  $P(\Delta)$  для образца, отожженного в вакууме 8 часов с последующим медленным охлаждением до комнатной температуры [210].

Для образца с медленным охлаждением после вакуумного отжига распределение  $P(\Delta)$  имеет три максимума, как и для образца с быстрым охлаждением, которые соответствуют трем орторомбическим фазам. Из  $P(\Delta)$  следует, что независимо от условий вакуумного отжига позиции максимумов в пределах каждой фазы практически не меняются (рисунок 6.11) [209]. Это означает, что в каждой фазе локальное окружение практически и не зависит от условий термообработки.



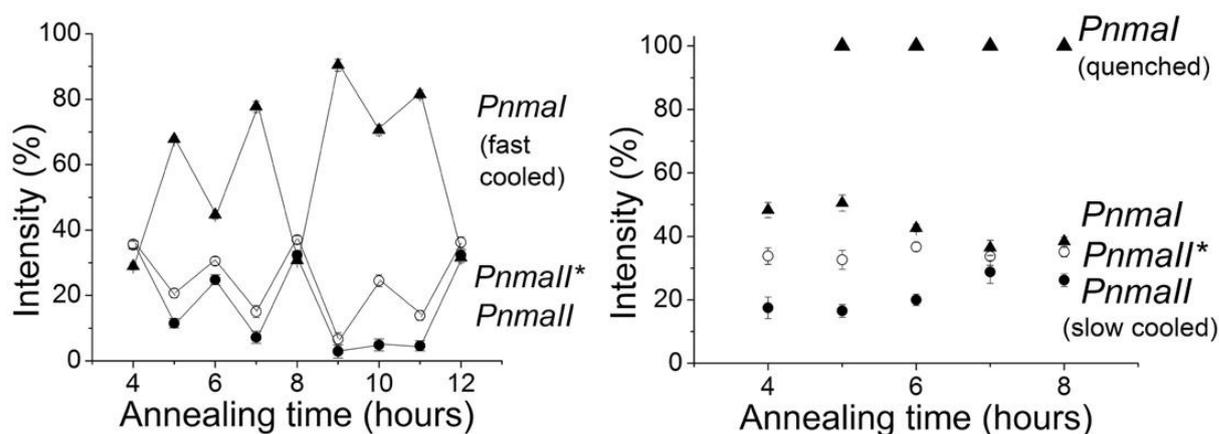
**Рисунок 6.11.** Положения максимумов в распределении  $P(\Delta)$  в пределах каждой фазы как функция длительности вакуумного отжига образца с последующим медленным охлаждением [209].

Из распределения  $P(\Delta)$  для медленно охлаждаемой системы следует, что после исчезновения ромбоэдрической фазы в смеси трех орторомбических фаз преобладает фаза  $Pnmal$ . Зависимость интенсивностей трех максимумов, соответствующих трем орторомбическим фазам, от длительности вакуумного отжига с последующим медленным охлаждением показана на рисунке 6.12 (правый нижний рисунок) [210]. Из рисунка следует, что с ростом длительности вакуумного отжига интенсивности максимумов в  $P(\Delta)$  слегка меняются и после  $\sim 7$  часов система приходит к практически равновероятному соотношению фаз (равновероятное соотношение интенсивностей максимумов в  $P(\Delta)$ ).

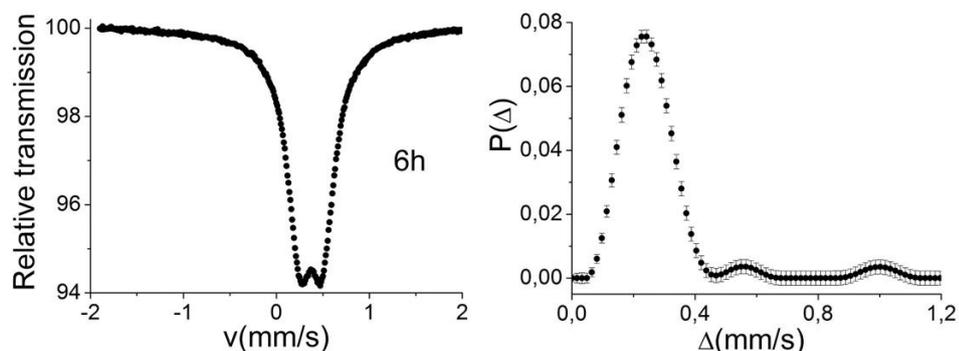
Закалка фиксирует только одну фазу  $Pnmal$  с постоянными мессбауэровскими параметрами ( $\Delta=0.32\text{mm/s}$ ,  $IS=0.37\text{mm/s}$ ,  $\Gamma=0.33\text{mm/s}$ ) (рисунок 6.13) [210].

Из рисунка 6.12 (правый рисунок) следует, что при медленном охлаждении и закалке образцов флуктуации структурных изменений отсутствуют. Для сравнения на рисунке 6.12 (слева) приведена зависимость интенсивностей трех максимумов, соответствующих трем орторомбическим

фазам, от длительности вакуумного отжига с последующим быстрым охлаждением.



**Рисунок 6.12.** Зависимость интенсивностей трех максимумов, соответствующих трем орторомбическим фазам, от длительности вакуумного отжига с последующим быстрым охлаждением (левый рисунок), медленным охлаждением (правый нижний рисунок) и закалкой (правый верхний рисунок) [210].



**Рисунок 6.13.** Мессбауэровский спектр и распределение  $P(\Delta)$  для фазы  $Pnmal$ , полученной после вакуумного отжига с последующей закалкой образца [210].

Таким образом, в слаболегированном бариум манганите лантана стехиометрического состава формируется фазово-расслоенная система, состоящая из трех орторомбических фаз. Одновременное образование нескольких структурных фаз возможно, если их энергии различаются мало,

но такая система будет термодинамически неравновесной [211]. Поскольку ионный радиус бария больше ионного радиуса лантана, то с введением примеси бария растут параметры решетки, объем ячейки и длины связей [199,200] по сравнению с базовым соединением, что может приводить к уменьшению в разнице энергий структурных фазовых состояний.

Как следует из литературы [114] и как отмечалось выше, 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 > T моды.

В манганитах лантана существует ян-теллеровская температура, температура перехода орбитальный порядок-беспорядок,  $T_{J-T}$ , выше которой орбитальный порядок будет разрушаться [195,202]. Для базового соединения  $LaMnO_3$  температура перехода согласно литературным данным имеет некоторое отличие: согласно работы [202] эта температура составляет 750К, согласно [195] - 790К. Легирование барием резко понижает  $T_{J-T}$  [202].

Экспериментальные результаты данной работы показывают, что после закалки образцов от  $700^{\circ}C$  фазы *PnmaII* и *PnmaII\** не обнаруживаются, фиксируется только фаза *PnmaI*, т.е. температура закалки выше  $T_{J-T}$ . При медленном охлаждении до комнатной температуры возникает квазиравновесное состояние, которое характеризуется наличием трех орторомбических фаз. То есть температура закалки ниже  $T_{J-T}$  и в системе проявляется орбитальный порядок.

Исходя из разброса  $T_{J-T}$  в литературе, можно предположить, что  $T_{J-T}$  размыта, т.е. существует не фиксированная  $T_{J-T}$ , а температурная область перехода орбитальный порядок-беспорядок. Иными словами в этой области система становится неустойчивой и в ней могут происходить обратимые переходы орбитальный порядок-беспорядок, приводящие к структурной перестройке 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.

Кроме того, в предыдущем разделе отмечалось, что в легированных барием манганитах уменьшается орбитальное перекрытие электронов, приводящее к ослаблению эффекта Яна-Теллера и более легкому разрушению орбитального порядка. То есть даже при малом количестве бария (а значит  $Mn^{4+}$ ) небольшое количество  $Mn^{4+}$  (5%) уже способно разрушать орбитальный порядок. Этим можно объяснить сильное понижение температуры Яна-Теллера в манганитах, легированных барием [202].

Согласно данным работы [130], структурно-фазовое расслоение в манганитах обусловлено мартенситными фазовыми превращениями, при которых происходит коллективный сдвиг атомов. Вероятнее всего именно этот факт приводит к флуктуационному изменению парциального соотношения фаз, поскольку если бы сдвиги атомов были не коллективные, то процесс усреднялся, и флуктуации не наблюдались.

В базовом соединении и соединениях, легированных стронцием и кальцием, длина связи Mn-O заметно меньше по сравнению с соединением, легированным барием [115,188,212], угол связи Mn-O-Mn больше, орбитальное перекрытие электронов растет, эффект Яна-Теллера усиливается и его труднее разрушить. Можно предположить, что именно поэтому в таких соединениях, даже когда имеется фазовое расслоение, флуктуации структурных соотношений отсутствуют.

Похожий флуктуационный характер был обнаружен Кацнельсоном и др. [213-215] при рентген-дифракционном исследовании гидrogenизации деформированных сплавов типа Pd-Mo и Pd-Ta, в которых также сосуществовало несколько фаз. Авторы наблюдали в сплавах индуцированную водородом немонотонную структурную эволюцию, которую объясняли стохастическим поведением структурных превращений. Для объяснения стохастического характера наблюдаемого процесса была

использована трехпараметрическая схема Лоренца [215] с допущением, что в исходном состоянии, или после гидрогенизации в пространстве состояний возникает имеющий многодолинную фрактальную структуру рельеф термодинамического потенциала с достаточно большим числом локальных минимумов, разделенных барьерами. Система эволюционирует между этими локальными минимумами, и характер эволюции определяется изменением вероятности распределения по этим минимумам. Попадание системы в те или иные минимумы определяет фазовый состав системы [214]. Однако последовательная теория этого явления еще не построена.

Несмотря на то, что причины флуктуации структурных изменений, обнаруженных Кацнельсоном и нами, могут отличаться, нельзя исключать возможность того, что наблюдаемые в данной работе флуктуации обусловлены стохастическими процессами, происходящими в термодинамически неравновесных системах.

### 6.3. Выводы по главе 6

При исследовании влияния различных условий термообработки на структурные превращения в слаболегированном барием (5%) соединении  $\text{LaMnO}_{3+\delta}$  стехиометрического состава было обнаружено, что при определенных условиях термообработки (скорости охлаждения) происходит необычное флуктуационное изменение парциального соотношения трех орторомбических фаз. При закалке в жидкий азот или медленном охлаждении ( $50^{\circ}/\text{ч}$ ) флуктуации исчезают. При закалке формируется фаза  $PnmaI$ , при медленном охлаждении образуется фазово-расслоенная система с тремя орторомбическими фазами с квазиравновесным состоянием. Выдвинуты предположения столь необычного поведения в соединении  $\text{La}_{0.95}\text{Ba}_{0.05}\text{Mn}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_{3+\delta}$ . Предполагается также, что наличие промежуточной орторомбической фазы понижает энергетический барьер и способствует переходу из одной структуры в другую.

## Заключение

Одним из основных объединяющих факторов в исследованных семействах оксидов: висмутовых ферратах и манганитах лантана, является, как показывают результаты данной работы, формирование соединений нестехиометрических составов с перовскитоподобной структурой. В  $\text{Bi}$  соединениях избыток  $\text{Bi}$ , как предполагается, отвечает за структурную модуляцию, в манганитах лантана избыток кислорода ответственен за изменение соотношения валентных состояний марганца,  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ , и обратимые структурные переходы. И в том и другом случае небольшой избыток элемента приводит к значительным структурным изменениям.

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  $\text{Sr}$ .

2. Показано, что при полном замещении  $\text{Cu}$  на  $\text{Fe}$ , железо, в отличие от смешанной валентности меди ( $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Cu}^{3+}$ ) в  $\text{Bi}$ -купратах, имеет только трехвалентное состояние в  $\text{Bi}$ -ферратах, т.е. 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  $2212\text{Fe}$ ,  $232\text{Fe}$  и  $2212\text{Cu}$ , легированного железом, атомы  $\text{Fe}(\text{Cu})$  и их окружения образуют две группы: с сильно и слабо искаженным окружением атомов  $\text{Fe}$ , которые приводят к появлению структурной модуляции. Это поведение невозможно описать синусоидальным характером смещения атомов  $\text{Fe}$ . 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  $\text{Bi}$  оксидов невозможно получить соединения стехиометрического состава, всегда присутствует избыток  $\text{Bi}$  и недостаток  $\text{Sr}$ . Обнаружено, что при частичном замещении трехвалентного висмута двухвалентным свинцом (для малой концентрации  $\text{Pb}$ ) в монокристаллах  $^{232}\text{Fe}$  структура перестает быть сплошной и становится “островковой”, сочетающей области с модуляцией и без таковой. При концентрации  $\text{Pb}$  25% модуляция практически исчезает.

5. Полученные экспериментальные данные по  $\text{Bi}$  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 межузельный кислород, большая подвижность которого позволяет ему легко входить и выходить из решетки при термообработке, при этом меняется соотношение  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ , что приводит к фазовым переходам.

8. В манганитах лантана обнаружена новая промежуточная орторомбическая фаза, названная нами  $PnmaII^*$ , которая появляется при определенной концентрации  $\text{Mn}^{4+}$  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  $La_{1-x}A_xMnO_{3+\delta}$  ( $A=Ca, Sr, Ba$ ) в зависимости от типа и количества примеси. Показано, что основными факторами, существенно влияющими на структурные превращения манганитов лантана, являются соотношение валентных состояний марганца  $Mn^{3+}/Mn^{4+}$ , межузельный кислород, ионный радиус легирующего элемента. При рассмотрении структурных изменений необходимо также учитывать влияние искажений кристаллической решетки, связанных с разными причинами и в разной степени влияющих на эти изменения. 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 барием 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.

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.

Следует отметить, что применение мессбауэровской спектроскопии позволило при исследовании структурной модуляции в висмутовых ферратах и особенностей структурных превращений в легированных манганитах лантана впервые детально изучить, как меняется локальное окружение катионов в пределах кристаллической решетки при тех или иных воздействиях и получить совершенно новую и чрезвычайно важную информацию о структурных перестройках.

Все эксперименты, описанные в цитированных выше работах, проведены на образцах, синтезированных в ИФТТ РАН.

В заключение автор выражает глубокую благодарность тем сотрудникам ИФТТ РАН, без активного сотрудничества с которыми и без помощи которых на разных этапах настоящая работа не могла бы состояться: Шехтману В.Ш., Новомлинскому Л.А., Нарымбетову Б.Ж., Багаутдинову Б.Ш., Шмытько И.М., Афониковой Н.С., Абросимовой Г.Е. (рентгеновские исследования), Зверьковой И.И., Карповой Г.Н., Михайловой Г.М. (рентгеновские измерения), Смирновой И.С. (обсуждение результатов), Гончарову В.А., Аристовой И.М. (электрон-микроскопические исследования), Дубовицкому А.В., Курицыной И.Е. (синтез материалов),

В.И.Кулакову (термообработка материалов), Кведеру В. В. (обсуждение результатов), а также Русакову В.С. (МГУ, обработка мессбауэровских спектров по программе DISTRI). Большая благодарность всем сотрудникам лаборатории структурных исследований, где проводилась работа, за теплую атмосферу и всестороннюю помощь.

Автор признателен также своим зарубежным коллегам и соавторам, с которыми имел возможность совместно и плодотворно работать: Fujita F.E., Nasu S., Hagiya K., Ohmasa M., Gonser U.

## Цитируемая литература

1. M. Berciu. Challenging a hole to move through an ordered insulator // *Physics*. – 2009. – Vol. 2. – P. 55.
2. Wohlfeld K., Oleś A.M., Horsch P. Orbitally induced string formation in the spin-orbital polarons // *Phys. Rev. B*. – 2009. – Vol. 79. – P. 224433 (1-17).
3. Фейгин О. Парадоксы квантового мира / Эксмо. - М. – 2012. – 288 с.
4. Добровицкий В.В., Звездин А.К., Попков А.Ф. Гигантское магнетосопротивление, спин-переориентационные переходы и макроскопические квантовые явления в магнитных наноструктурах // *УФН*. – 1996. – Т. 166. – № 4. – С. 439–447.
5. Zandbergen H.W., Groen W.A., Mijlhoff F.C., Van Tendeloo G., Amelinckx S. Models for the modulation in  $A_2B_2Ca_nCu_{1+n}O_{6+2n}$ , A, B - Bi, Sr or Tl, Ba and  $n = 0, 1, 2$  // *Physica C*. – 1988. – Vol. 159. – P. 325–354.
6. Salamon M. B., Jaime M. The physics of manganites: structure and transport // *Rev. Mod. Phys.* – 2001. – Vol. 73. – P. 583–588.
7. Tokura Y. Contribution to colossal magnetoresistance oxides / ed. by Tokura Y. / Gordon & Breach. – London. – 1999.
8. Нагаев Э.Л. Манганиты лантана и другие магнитные проводники с гигантским магнетосопротивлением // *УФН*. – 1996. – Т. 66. – № 8. – С. 833–858.
9. Colossal Magnetoresistance, Charge Ordering and Related Properties of Manganese Oxides / ed. by Rao C. N. R. and Raveau B. / World Scientific. – Singapore. – 1998.
10. Physics of Manganites / ed. by Kaplan T. and Mahanty S. / Kluwer Academic/Plenum. – New York. – 1999.
11. Локтев В.М., Погорелов Ю.Г. Особенности физических свойств и колоссальное магнетосопротивление манганитов // *Физика низких температур*. – 2000. – Т. 26. – № 3. – С. 231–261.

12. Ralph J. M., Vaughey J. T., Krumpelt M. Solid Oxide Fuel Cells / Proceedings of the Seventh International Symposium / ed. by Yokokawa H. and Singhal S.C. / Electrochemical Society, Pennington. – New Jersey. – 2001. – P. 466–475.
13. Kharton V. V., Viskup A. P., Naumovich E. N., Tikhonovich V. N. Oxygen permeability of  $\text{LaFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-d}$  solid solution // Mater. Res. Bull. – 1999. – Vol. 34. – P. 1311–1317.
14. Huang K., Wang J., Goodenough J. B. Oxide-ion conducting ceramics for solid oxide fuel cells // J. Mater. Sci. – 2001. – Vol. 36. – P. 1093–1098.
15. Goodenough J. B. Progress in Solid State Chemistry / Ed. by Reiss H. / Pergamon. – London. – 1971. – Vol. 5. – P. 145.
16. Sedykh V. Mossbauer study of compounds of the Y-Ba-Cu-O system / Springer Series in Materials Sciences / Ed. by Shekhtman V.Sh. / Springer-Verlag. – Berlin. – 1993. – Vol. 23. – P. 169–184.
17. Van Smaalen S. Incommensurate crystal structures // Cryst. Rev. – 1995. – Vol. 4. – P. 179.
18. Van Smaalen S. An elementary introduction to superspace crystallography // Z. Kristallogr. – 2004. – Vol. 219. – P. 681.
19. Subramanian M.A., Torardi C.C., Calabrese J.C., Gopalakrishanan J., Morriesey K.J., Askew T.R., Flippen R.B., Chowdhury U., Sleight A.W. A new high-temperature superconductor:  $\text{Bi}_2\text{Sr}_{3-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_2\text{O}_{8+y}$  // Science. – 1988. – Vol. – 239. – P. 1015–1019.
20. Sunshine S.A., Siegrist T., Schneemeyer L.F., Murphy D.W., Cava R.J., Batlogg B., van Dover R.B., Fleming R.M., Glarum S.H., Nakahara S., Farrow R., Krajewski J.J., Zahurak S.M., Waszczak J.V., Maeshall J.H., Marsh P., Rupp L.W., Peck W.F. Structure and physical properties of single crystals of the 84-K superconductor  $\text{Bi}_{2.2}\text{Sr}_2\text{Ca}_{0.8}\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$  // Phys. Rev. B. – 1988. – Vol. 38. – P. 893–896.

21. Bordet P., Capponi J.J., Chaillout C., Chenevas J., Hewat A.W., Hewat E.A., Hodeau J.L., Marezio M., Tholence J.L., Tranqui D. New superconducting oxides in the Bi-Sr-Ca-Cu-O system: magnetic measurements and structural determination // *Physica C.* – 1988. – Vol. 15. – P. 189–196.
22. Tarascon J.-M., Le Page Y., Barboux P., Bagley B.G., Greene L.H., McKinnon W.R., Hull G.W., Giroud M., Hwang D.M. Crystal structure and physical properties of the superconducting phase  $\text{Bi}_4(\text{Sr,Ca})_6\text{Cu}_4\text{O}_{16+x}$  // *Phys. Rev. B.* – 1988. – Vol. 37. – P. 9382–9389.
23. Torardi C.C., Parise J.B., Subramanian M.A., Gopalakrishnan J., Sleight A.W. Oxygen nonstoichiometry in copper-oxide based superconductors and related systems: structure of nonsuperconducting  $\text{Bi}_2\text{Sr}_{3-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_{8+y}$  ( $x = 0.6 - 1.0$ ) // *Physica C.* – 1989. – Vol. 157. – P. 115–123.
24. Gao Y., Lee P., Coppens Ph., Subramanian M.A., Sleight A.W. The incommensurate modulation of the 2212 Bi-Sr-Ca-Cu-O superconductor // *Science.* – 1988. – Vol. 241. – P. 954–958.
25. Le Page Y., McKinnon W.R., Tarascon J.M., Barboux P. Origin of the incommensurate modulation of the 80-K superconductor  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8.21}$  derived from isostructural commensurate  $\text{Bi}_{10}\text{Sr}_{15}\text{Fe}_{10}\text{O}_{46}$  // *Phys. Rev. B.* – 1989. – Vol. 40. – P. 6810–6816.
26. Zandbergen H.W., Groen W.A., Smit A., van Tendeloo G. Structure and properties of  $(\text{Bi, Pb})_2\text{Sr}_2(\text{Ca, Y})\text{Cu}_2\text{O}_{8+d}$  // *Physica C.* – 1990. – Vol. 168. – P. 426–449.
27. Fukushima N., Nui H., Nakamura S., Takeno S., Hayashi M., Ando K. Structural modulation and superconducting properties in  $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+d}$  // *Physica C.* – 1989. – Vol. 159. – P. 777–783.
28. Eble O. Displacive modulation and chemical composition of  $(\text{Bi,Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4}$  ( $n = 2, 3$ ) high-Tc superconductors // *Physica C.* – 1991. – Vol. 175. – P. 419–434.

29. Tarascon J.-M., Miceli P.F., Barboux P., Hwang D.M., Hull G.W., Giroud M., Greene L.H., Le Page Y., McKinnon W.R., Tselepis E., Pleizier G., Eidschutz M., Neumann D.A., Rhyne J.J. Structure and magnetic properties of nonsuperconducting doped Co and Fe  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Cu}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_y$  phases // *Phys. Rev. B.* – 1989. – Vol. 39. – P. 11587–11598.
30. Retoux R., Mitchel C., Mervieu M., Nguen N., Raveau B.  $\text{Bi}_2\text{Sr}_4\text{Fe}_3\text{O}_{12-\delta}$ , a bismuth iron oxide isostructural with the “2223” superconductor // *Solid State Commun.* – 1989. – Vol. 69. – P. 599–603.
31. Pissas M., Papaefthymiou V., Simopoulos A., Kostikas A., Niarchos D. Mossbauer study of  $\text{Bi}_2\text{Sr}_4\text{Fe}_3\text{O}_{12+x}$  isostructural with the  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+x}$  110 K superconductor // *Solid State Commun.* – 1990. – Vol. 73. – P. 767–770.
32. Jakubowicz N., Grebille D., Hervieu M., Leligny H., Raveau B. Structural changes with leadsubstitution in  $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_2\text{CuO}_6$  // *J. Phys: Condens. Matter.* – 2000. – Vol. 12. – P. 5371–5377.
33. Perez O., Lenigny H., Grebille D., Labbe Ph., Groult D., Raveau B. X-ray investigation of the incommensurate modulated structure of  $\text{Bi}_{2+x}\text{Sr}_{3-x}\text{Fe}_2\text{O}_{9+d}$  // *J. Phys.: Condens. Matter.* – 1995. – Vol. 7. – P. 10003–10014.
34. Perez O., Leligny H., Grebille D., Greneche J.M., Labbe Ph., Groult D., Raveau B. Disorder phenomena in the incommensurate compound  $\text{Bi}_{2+x}\text{Sr}_{3-x}\text{Fe}_2\text{O}_{9+d}$  // *Phys. Rev. B.* – 1997. – Vol. 55. – No 2. – P. 1236–1246.
35. Singh D.J., Pickett W.E. Band structure of  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$ : strong effects due to structural modification // *J. Superconductivity.* – 1995. – Vol. 8. – P. 583–590.
36. Tarascon J.M., LePage Y., McKinnon W.R., Ramesh R., Eidschutz M., Tselepis E., Wang E., Hull G.W. New non-superconducting modulation-free  $\text{BiPbSr}_2\text{MO}_y$  phases (M = Co, Mn, Fe) isotypic with the 10 K  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_y$  superconductor // *Physica C.* – 1990. – Vol. 167. – P. 20–34.

37. Novomlinskii L.A., Narymbetov B.Zh., Shekhtman V.Sh. X-ray diffraction studies of high- $T_c$   $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8-x}$  // *Physica C*. – 1993. – Vol. 204. – P. 322–324.
38. Matsui Y., Takekawa Sh., Kishio K., Umezono A., Nakamura S., Tsuruta Ch., Ibe K. High-resolution transmission electron microscopy of superconducting and non-superconducting phases in a Bi-Sr-Cu-O system // *Mater. Transactions, JIM*. – 1990. – Vol. 31. – P. 595–601.
39. Eibl O. Structural analysis of superconducting ( $T_c = 75$  K)  $\text{BiSrCaCu}$  oxide // *Solid State Commun.* – 1988. – Vol. 67. – P. 703–706.
40. Eibl O. Examination of the crystal structure of high- $T_C$   $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$  by TEM // *Solid State Commun.* – 1989. – Vol. 69. – P. 509–512.
41. Beskrovnyi A.I., Dlouha M., Jirak Z., Vratislav S. Study of the modulated structure of  $\text{Bi}_2(\text{Sr}, \text{Ca})_3\text{Cu}_2\text{O}_{8+y}$  in the range 8-920 K // *Physica C*. – 1990. – Vol. 171. – P. 19–24.
42. Perez O., Grebille D., Leligny H., Lauriat J.P., Elkhaim E. Influence of the Pb doping in the modulation of the  $\text{Bi}_{2+x}\text{Sr}_{3-x}\text{Fe}_2\text{O}_{9+d}$  compound / Intern. Conf. on Aperiodic Crystals “Aperiodic’97” at Appl d’Huez. – France. – 1997.
43. Dietderich D.R., Togano K., Maeda H., Ikeda S., Matsui Y., Mukaida H. Modulated structures in Bi-Sr-Ca-Cu-O and Bi-Sr-Cu-O compounds // *Materials Transactions, JIM*. – 1990. – Vol. 31. – No. 7. – P. 608–614.
44. Zhiqiang M., Chenggao F., Lei Sh., Zhen Y., Li Y., Wang Y., Zhang Y. Multiple  $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_y$  microstructures and the effect of element doping (Ba, La, Pb) on the 2:2:0:1 phase // *Phys. Rev. B*. – 1993. – Vol. 47. – P. 14467–14475.
45. Yamada Y., Murase S. Pb introduction to the high- $T_c$  superconductor Bi-Sr-Ca-Cu-O // *Jpn. J. Appl. Phys.* – 1988. – Vol. 27. – No. 6. – P. L996–L998.
46. Agarwal S.K., Awana V.P.S., Moorthy V.N., Maruthi Kumar P., Kumaraswamy B.V., Rao C.V.N., Narlikar A.V. Superconductivity above

- 90 K in low  $T_c$  phase  $\text{Bi}_2\text{Ca}_1\text{Sr}_2\text{Cu}_2\text{O}_x$  // *Physica C.* – 1989. – Vol. 160. – P. 278–280.
47. Kambe S., Matsuoka T., Takahashi M., Kawai M., Kawai T. Superconductive transition at 98.5 K in monoclinic  $(\text{Bi,Pb})_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$  // *Phys. Rev. B.* – 1990. – Vol. 42. – P. 2669–2672.
48. Zang Zhe, Liber Ch.M. Determination of the local structure and electronic states of high- $T_c$  superconductors by scanning tunneling microscopy // *J. Phys. Chem.* – 1992. – Vol. 962. – P. 2030–2038.
49. Zandbergen H.W., van Tendeloo G., van Landuyt J., Amelinckx S. Structural modifications in  $\text{Pb}_2\text{SrLaCu}_2\text{O}_{6+d}$  with changing oxygen content // *Appl. Phys. A.* – 1988. – Vol. 46. – P. 233–240.
50. Matsui Y., Maeda H., Tanaka Y., Horiuchi Y. Profile-imaging of wavy cleavage surface of  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$  by high-resolution transmission electron microscopy. // *Jpn. J. Appl. Phys.* – 1989. – Vol. 28. – No. 6. – P. L946–L948.
51. Hewat E.A., Capponi J. J., Marezio M. HREM study of Bi-oxide based high  $T_c$  superconductors // *Physica C.* – 1989. – Vol. 157. – P. 502–510.
52. Pham A.Q., Hervieu M., Maignan A., Michel C., Provost J., Raveau B. Relationship between composition, oxygen non-stoichiometry, structure modulation and superconductivity in the 2212 bismuth cuprates // *Physica C.* – 1992. – Vol. 194. – P. 243–252.
53. Babaei M., Ross D.K., Gorgiev P.A., Khoshnevisan B., Yazdani A. Oxygen non-stoichiometry of bismuth-based  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$  (Bi-2212) high-temperature superconductor // *Physica C.* – 2003. – Vol. 391. – P. 289–297.
54. Tokura Y., Arima T., Takagi H., Uchida S., Ishigaki T., Asano H., Beyers R., Nazzari A.I., Lacorre P., Torrance J.B. New double-sheet copper oxide compounds with BiO or TlO bilayers // *Nature.* – 1989. – Vol. 342. – P. 890–893.

55. Mayer-von-Kurthy G., Fries T., Ehmann A., Kemmler-Sack S. System  $(AO)_mM_2B_{n-1}Fe_nO_{3n+1+z}$  with  $m = 3$  and  $n = 2$  for  $A = Bi, Pb, Sr$  and  $M, B = Sr$  // *J. Less-Common Metals*. – 1989. – Vol. 155. – P. L19–L23.
56. Hervieu M., Pelloquin D., Michel C., Caldes M.T., Raveou B. The ferrites  $Bi_{n+1}Sr_{2n+2}Ba_{n-1}Fe_{n+1}O_{6n+4}$ : a series of intergrowths of the 2201 and 0201 structures // *J. Sol. St. Chem.* – 1995. – Vol. 118. – P. 227–240.
57. 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  $Bi_2Sr_2CaFe_2O_x$  // *Appl. Phys. A*. – 1995. – Vol. 60. – P. 71–75.
58. Гончаров В.А., Ермолаев А.Б., Завельская Л.Н., Осипьян Ю.А., Суворов Э.В., Verner P., Sholtz R. Исследование дефектов в монокристаллах  $Bi_2Sr_3CaCu_2O_8$  методами просвечивающей электронной микроскопии // *Металлофизика*. – 1991. – Т. 13. – № 4. – С. 32–39.
59. Гончаров В.А., Игнатъева Е.Ю., Осипьян Ю.А., Петросян О., Суворов Э.В. Электронно-микроскопическое “in situ” исследование влияния нагрева на дефекты и структуру монокристаллов  $Bi_2Sr_2CaCu_2O_y$  // *Металлофизика*. – 1992. – Т. 14. – С. 54–63.
60. 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  $Bi_2Sr_2CaFe_2O_y$  phase // *Physica C*. – 1996. – Vol. 266. – P. 51–58.
61. Tittonen I., Hietaniemi J., Huttunen J., Linden J., Katila T., Karlemo T., Karppinen M., Niinisto L., Ullakko K. Characterization of superconducting  $Bi_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_{4+2n}$  phases with  $^{57}Fe$  Mossbauer spectroscopy // *Phys. Rev. B*. – 1990. – Vol. 42. – P. 4212–4218.
62. Bremert O., Michaelsen C., Krebs H.U. Structure of the Fe-doped high-temperature superconductors  $Y_1Ba_2Cu_3O_y$  and  $Bi_2Sr_2Ca_1Cu_2O_y$  // *J. Appl. Phys.* – 1989. – Vol. 65. – P. 1018–1022.

63. Saragovi C., Fainstein C., Duhalde S. Iron substitution effects and Mossbauer spectroscopy in Bi-Sr-Ca-Cu ceramic oxides // *Hyperfine Interact.* – 1991. – Vol. 66. – P. 167–176.
64. Tang H., Qiu Z.Q., Du Y.W., Walker J.C. Structural and superconducting properties of Bi-Sr-Ca-Cu superconductors studied by Fe doping // *J. Appl. Phys.* – 1990. – Vol. 67. – No. 9. – P. 4512–4514.
65. Sinnemann Th., Job R., Rosenberg M. Iron spin fluctuations in  $^{57}\text{Fe}$ -doped high-Tc superconductors  $(\text{Bi, Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4}$  with  $n = 2, 3$  // *Supercond. Sci. Technol.* – 1992. – Vol. 5. – P. 139–144.
66. Micklitz H., Zimmermann W., Moshchalkov V., Leonjuk L. Mossbauer studies of single and polycrystalline  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$  doped with  $^{57}\text{Fe}$  // *Solid State Commun.* – 1990. – Vol. 75. – P. 995–998.
67. Sedykh V., Nasu S., Fujita F.E.  $^{57}\text{Fe}$  Mossbauer study on oxygen desorption of high-Tc Y-Ba-Cu oxide superconductor // *Solid State Commun.* – 1988. – Vol. 67. – No. 11. – P. 1063–1067.
68. 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.
69. Boolchand P., Pradhan S., Wu Y., Abdelgadir M., Huff W., Farrell D., Coussement R., McDaniel D. Mössbauer-effect studies and magnetization of grain-aligned  $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x)_4\text{O}_8$  Debye-Waller-factor, electric-field-gradient, and critical-current anisotropies // *Phys. Rev. B.* – 1992. – Vol. 45. – P. 921.
70. Cava R.J., Santoro A., Johnson D.W., Jr., Rhodes W.W. Crystal structure of the high-temperature superconductor  $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$  above and below  $T_C$  // *Phys. Rev. B.* – 1987. – Vol. 35. – P. 6716–6720.
71. Eckold G., Stein-Arsic M., Weber H.-I. / 1986 UNISOFT / Julich, IFFKFA, Jul-Spez-366.

72. 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.
73. de Wolff P.M., Janssen T., Janner A. The superface groups for incommensurate crystal structures with a one-dimensional modulation // *Acta Cryst. A.* – 1981. – Vol. 37. – P. 625–636.
74. Rietveld H.M, Profile refinement method for nuclear and magnetic structures // *J. Appl. Cryst.* – 1969. – Vol. 2. – P. 65–71.
75. Petricek V., Gao Y., Lee P., Coppens P. X-ray analysis of the incommensurate modulation in the 2:2:1:2 Bi-Sr-Ca-Cu-O superconductor including the oxygen atoms // *Phys.Rev. B.* – 1990. – Vol. 42. – P. 387–392.
76. Petricek V., Coppens P. Structural analysis of modulated molecular crystals. V. Symmetry restrictions for one-dimensionally modulated crystals // *Acta Cryst. A.* – 1988. – Vol. 44. – P. 1051–1055.
77. Gao Y., Lee P., Ye J., Bush P., Petricek V., Coppens P. The incommensurate modulation in the  $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{Ca}_x\text{CuO}_6$  superconductor, and its relation to the modulation in  $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_2\text{O}_8$  // *Physica C.* – 1989. – Vol. 160. – P. 431–438.
78. Sato S., Tamegai T: Superlattice structure of  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_{8+y}$  / Technical report of ISSP the Univ. of Tokyo, Japan, Ser. A. – 1989. – No. 2160. – P. 1–29.
79. Matheis D.P., Snyder R.L. X-ray powder diffraction analysis of the incommensurate modulated structure of  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$  // *Powder Diffraction.* – 1994. – Vol. – 9. – P. 28–34.
80. Toledano J.-C., Toledano P. *The Landau Theory of Phase Transitions* / World Scientific. – Singapore. – 1987. – Chapter 5.
81. Bianconi A., Missori M. High  $T_c$  superconductivity by quantum confinement // *J. Phys. I France.* – 1994. – Vol. 4. – P. 361–366.

82. Bianconi A., Missori M. The instability of a 2D electron gas near the critical density for a Wigner polaron crystal giving the quantum state of cuprate superconductors // *Solid State Commun.* – 1994. – Vol. 91. – P. 287–293.
83. Зайцева Н.В., Копелевич Я.В., Кочина И.И., Леманов В.В., Сырников П.П. Зависимость параметров решетки и электропроводности керамики  $YBa_2Cu_3O_x$  от содержания кислорода // *ФТТ.* – 1991. – Т. 33. – № 2. – С. 569–574.
84. 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  $Bi_{2-x}Pb_xSr_3Fe_2O_y$  isostructural with  $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$  // *Physica C.* – 1998. – Vol. 309. – P. 175-186.
85. Bremert O., Michaelsen C., Krebs H.U. Structure of Fe-doped  $Y_1Ba_2Cu_3O_y$  and  $Bi_2Sr_2Ca_1Cu_2O_y$  // *Physica C.* – 1980. – Vol. 162–164. – P. 45–46.
86. Musolino M., Bals S., van Tendeloo G., Clayton N., Walker E., Flukiger R. Modulation-free phase in heavily Pb-doped (Bi, Pb) 2212 crystals // *Physica C.* – 2003. – Vol. 399. – P. 1–7.
87. Sedykh V., Smirnova I.S., Suvorov E.V., Dubovitskii A.V., Kulakov V.I. The effect of vacuum annealing on structure modulation in the  $Bi_2Sr_3Fe_2O_x$  compound // *Physica C.* – 2000. – Vol. 336. – P. 239–243.
88. Гончаров В.А., Игнатъева Е.Ю., Осипьян Ю.А., Суворов Э.В. Электронно-микроскопическое in situ исследование фазообразования и дефектов в монокристаллах  $Bi_2Sr_2CaCu_2O_y$  при нагреве // *ФТТ.* – 1997. – Т. 39. – № 3. – P. 457–462.
89. 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.

90. Gladyshevskii R.E., Flukiger R. Modulated structure of  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+d}$ , a high- $T_c$  superconductor with monoclinic symmetry // *Acta Cryst. B.* – 1996. – Vol. 52. – P. 38–53.
91. Zhigalo N.D. X-ray diffraction study of the incommensurate structure in  $\text{Bi}_{2.2}\text{Sr}_{1.8}\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$  single crystals // *J. Phys.: Condens. Matter.* – 1994. – Vol. 6. – P. 8969–8975.
92. 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.
93. Chen C.H., Werder D.J., Liou S.H., Chen H.S., Hong M. Incommensurate superlattice and  $90^\circ$  twist boundaries in the superconducting phase of Bi-Sr-Ca-Cu-O // *Phys. Rev. B.* – 1988. – Vol. 37. – P. 9834–9836.
94. Schenk J., Pierre L., Toledano J.C., Daguet C. Space symmetry of the basic structure and incommensurate modulations in  $(\text{Pb,Bi})_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$  superconductor single crystals // *Phys. Rev. B.* – 1989. – Vol. 39. – P. 9624–9627.
95. Goncharov V.A., Suvorov E.V. *The Real Structure of High- $T_c$  Superconductors* / Springer Series in Materials Sciences / Ed. by Shekhtman V.Sh. / Springer-Verlag. – Berlin. – 1993. – Vol. 23. – P. 5–21.
96. Housley R.M., Gonser U., Grant R.W. Mössbauer Determination of the Debye-Waller Factor in Single-Crystal Absorbers // *Phys. Rev. Lett.* – 1968. – Vol. 20. – No. 23. – P. 1279–1281.
97. Caignaert V., Daniel Ph., Nguyen N., Ducouret A., Groult D., Raveau B. Structure refinement of the 0201-1201 intergrowth – type ferrite  $\text{PbSr}_4\text{Fe}_2\text{O}_9$  // *J. Sol. St. Chem.* – 1994. – Vol. 112. – No. 1. – P. 126–131.
98. Lucas S., Groult D., Nguyen N., Michel C., Hervieu M., Raveau B.,  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sr}_4\text{Fe}_2\text{O}_{9-d}$ : a layered iron oxide intergrowth of 1201- and 0201-type structure // *J. Sol. St. Chem.* – 1993. – Vol. 102. – P. 20–30.

99. 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.
100. Von Hemlolt R., Wecker J., Holzapfel B., Schultz I., Samwer K. Giant Negative Magnetoresistance in perovskitelike  $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_x$  ferromagnetic films // *Phys. Rev. Lett.* – 1993. – Vol. 71. – P. 2331–2333.
101. Khomskii D.I., Sawatzky G.A.. Interplay between spin, charge and orbital degrees of freedom in magnetic oxides // *Solid State Commun.* – 1997. – Vol. 102. – P. 87–99.
102. Tokura Y., Tomioka Y. Colossal magnetoresistive manganites // *JMMM*. – 1999. – Vol. 200. – P. 1–23.
103. Chu Ch., Li T., Wang H., Wang J. Magnetic and transport properties of polycrystalline  $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$  ( $x=0, 0.11, 0.33$ ) annealed in different conditions // *Physica B: Condensed Matter*. – 2010. – Vol. 405. – No. 21. – P. 4523–4525.
104. Bu H.J., Gao J., Hu G.J., Dao N. Current-induced colossal electroresistance in  $\text{La}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{MnO}_3$  films fabricated by sol-gel method // *Physica B: Condensed Matter*. – 2012. – Vol. 407. – No. 13. – P. 2500–2503.
105. Radelytskyia I., Dłużewska P., Dyakonova V., Aleshkevycha P., Kowalskia W., Jarockia P., Szymczaka H. Magnetic anisotropy of  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  nanopowders // *JMMM*. – 2013. – Vol. 335. – P. 11–16.
106. Boschker H., Mathews M., Brinks P., Houwman E., Vailionis A., Koster G., Blank D. H.A., Rijnders G. Uniaxial contribution to the magnetic anisotropy of  $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$  thin films induced by orthorhombic crystal structure // *JMMM*. – 2011. – Vol. 323. – No. 21. – P. 2632–2638.
107. Zener C. Interaction between the d-shells in the transition metals. Ferromagnetic compounds of manganese with perovskite structure // *Phys. Rev.* – 1951. – Vol. 82. – P. 403–405.

108. Goodenough J.B. Theory of the role of covalence in the perovskite-type manganites ( $\text{La}_x\text{M(II)MnO}_3$ ) // *Phys. Rev.* – 1955. – Vol. 100. – P. 564-572.
109. Anderson P.W., Hasegawa H. Considerations of double exchange // *Phys. Rev.* – 1955. – Vol. 100. – P. 675–680.
110. Zhao Guo-meng, Conder K., Keller H., Muller K.A. Giant oxygen isotope shift in the magnetoresistive perovskite  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_{3+y}$  // *Nature.* – 1996. – Vol. 381. – P. 676–680.
111. Radaelli P.G., Marezio M., Hwang H.Y., Cheong S.-W., Batlogg B. Charge localization by static and dynamic distortions of the  $\text{MnO}_6$  octahedra in perovskite manganites // *Phys. Rev. B.* – 1996. – Vol. 54. – P. 8992–8995.
112. Huang Q., Santoro A., Lynn J.W., Erwin R.W., Borchers J.A., Peng J.L., Ghosh K., Greene R.L. Structure and magnetic order in  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  ( $0 < x < 0.33$ ) // *Phys. Rev.* – 1998. – Vol. 58. – P. 2684–2691.
113. Kawano H., Kajimoto R., Kubota M., Yoshizawa H. Ferromagnetic-induced reentrant structural transition and phase diagram of the lightly doped insulator  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  ( $x < 0.17$ ) // *Phys. Rev. B.* – 1996. – Vol. 53. – No. 22. – P. 14709–14712.
114. Найш В.Е. Модели кристаллических структур фаз допированных манганитов лантана // *ФММ.* – 1998. – Т. 85. – № 6. – С. 6–21.
115. Huang Q., Santoro A., Lynn J.W., Erwin R.W., Borchers J.A., Peng J.L., Greene R.L. Structure and magnetic order in undoped lanthanum manganite // *Phys. Rev. B.* – 1997. – Vol. 55. – P. 14987–14999.
116. Mitchell J.F., Argyriou D.N., Potter C.D., Hinks D.G., Jorgensen J.D., Bader S.D. Structural phase diagram of  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3+\delta}$ : relationship to magnetic and transport properties // *Phys. Rev. B.* – 1996. – Vol. 54. – P. 6172–6183.
117. Седых В.Д., Смирнова И.С., Багаутдинов Б.Ш., Шехтман В.Ш., Дубовицкий А.В. Мессбауэровская спектроскопия структурных модификаций соединения  $\text{LaMnO}_{3+\delta}$  // *Поверхность.* – 2002. – Т. 12. – С. 9–15.

118. Kopcewicz M., Khomchenko V.A., Troyanchuk I.O., Szymczak H. Mossbauer study of the Fe-doped  $\text{La}_{0.9}\text{MnO}_x$  manganites // J. Phys.: Condens. Matter. – 2004. – Vol. 16. – P. 4335–4346.
119. Lee H.M., Kim S.J., Shim I.-B., Kim S.B., Kim Ch.S. Mossbauer and neutron diffraction studies of  $\text{La}_{0.67}\text{Pb}_{0.33}\text{Mn}_{0.99}^{57}\text{Fe}_{0.01}\text{O}_3$  // Physica B. – 2004. – Vol. 345. – P. 103–106.
120. Pissas M., Simopoulos A. Mossbauer study of 1%Fe doped  $\text{LaMnO}_3$  compound // J. Phys.: Condens. Matter. – 2004. – Vol. 16. – P. 7419–7426.
121. Kim Ch.S., Shim I.-B., Kim S.B., Yoon S.R., Ahn G.Y. Mossbauer study of iron-doped  $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{Mn}_{0.99}^{57}\text{Fe}_{0.01}\text{O}_3$  // JMMM. – 2003. – Vol. 254–255. – P. 568–570.
122. Kallias G., Pissas M., Devlin E., Simopoulos A., Niarchos D. Mossbauer study of  $^{57}\text{Fe}$ -doped  $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$  // Phys. Rev. B. – 1999–II. – Vol. 59. – No. 2. – P. 1272–1276.
123. Simopoulos A., Pissas M., Kallias G., Devlin E., Moutis N., Panagiotopoulos I., Narchos D., Christides C., Sonntag R. Study of Fe-doped  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  ( $x=1/3$ ) using Mossbauer spectroscopy and neutron diffraction // Phys. Rev. B. – 1999–II. – Vol. 59. – No. 2. – P. 1263–1271.
124. Englman R. The Jahn-Teller Effect in Molecules and Crystals / Wiley-Interscience / N.Y. – Lnd. – 1973.
125. Кугель К.И., Хомский Д.И. Эффект Яна-Теллера и магнетизм: соединения переходных металлов // УФН. – 1982. – Т. 136. – № 4. – С. 621–664.
126. Найш В.Е. Кристаллические и магнитные структуры орторомбических магнетиков. 1. Проблемы симметричного описания // ФММ. – 2001. – Т. 92. – № 4. – С. 3–21.
127. Найш В.Е. Кристаллические и магнитные структуры орторомбических магнетиков. III. Фазовые диаграммы. Зарядовое и орбитальное упорядочение // ФММ. – 2001. – Т. 92. – № 5. – С. 16–29.

128. Ritter C., Ibarra M.R., De Terasa J.M., Algarapel P.A., Marquina C., Blasco J., Garcia J., Oseroff S., Cheong S.-W. Influence of oxygen content on the structural, magnetotransport, and magnetic properties of  $\text{LaMnO}_{3+\delta}$  // *Phys. Rev. B.* – 1997. – Vol. 56. – P. 8902–8911.
129. Topfer J., Goodenough J.B.  $\text{LaMnO}_{3+\delta}$  Revisited // *J. Solid State Chem.* – 1997. – Vol. 130. – P. 117–128.
130. Beznosov A.B., Fertman E.L., Desnenko V.A., Feher A., Kajbakova M., Ritter C., Khalyavin D. Low-temperature phase segregation in  $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_3$ : manifestation of nonequilibrium thermodynamics // *Fiz. Nizk. Temp.* – 2009. – Vol. 35. – No. 6. – P. 571–577.
131. Polishchuk D.M., Tovstolytkin A.I., Fertman E., Desnenko V., Beznosov A., Kajbakova M., Feher A. Structural first-order transformation in  $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_3$ : ESR study // *JMMM.* – 2012. – Vol. 324. – No. 24. – P. 4225–4230.
132. Podzorov V., Kim B.G., Kiryukhin, Gershenson M.E., Cheong S.-W. Martensitic accommodation strains and the metal-insulator transitions in manganites // *Phys. Rev. B.* – 2001. – Vol. 64. – P. 140406(R)(1–4).
133. Hardy V., Maignan A., Heberi S., Yaicle C., Martin C., Hervieu M., Lees M.R., Rowlands G., Paul McK.D., Raveau B. Observation of spontaneous magnetization jumps in manganites // *Phys. Rev. B.* – 2003. – Vol. 68. – P. 220402(R).
134. Lavrov A.N., Komiya S., Ando Y. Antiferromagnets: Magnetic shape-memory effects in a crystal // *Nature.* – 2002. – Vol. 418. – P. 385.
135. Uehara M., Cheong S.-W. Relaxation between charge order and ferromagnetism in manganites // *Europhys. Lett.* – 2000. – Vol. 52. – P. 674–680.
136. Beznosov A.B., Desnenko V.A., Fertman E.L., Ritter C., Khalyavin D. Magnetic and neutron study of  $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_3$  perovskite manganite // *Phys. Rev. B.* – 2003. – Vol. 68. – P. 054109 (1–11).

137. Yaicle C., Martin C., Jirak Z., Fauth F., Andre G., Suard E., Maignan A., Hardy V., Retoux R., Hervieu M., Hebert S., Raveau B., Simon Ch., Saurel D., Brulet A., Bouree F. Neutron scattering evidence for magnetic-field-driven abrupt magnetic and structural transitions in a phase-separated manganite // *Phys. Rev. B.* – 2003. – Vol. 68. – P. 224412.
138. Radaelli P.G., Ibberson R.M., Cheong S.-W., Mitchell J.F. Neutron scattering studies of phase segregation in  $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  // *Physica B.* – 2000. – Vol. 276–278. – P. 551–553.
139. Безносков А.Б., Фертман Е.Л., Десненко В.А. Зарядовое упорядочение, внутренние структурные параметры и магнитная восприимчивость  $\text{Nd}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ : движущая сила фазового перехода // *Физика низких температур.* – 2008. – Т. 34. – № 8. – С. 790–797.
140. Тихонов А.Н. О регуляризации некорректно поставленных задач // *ДАН СССР.* – 1963. – Т. 153. – № 1. – С. 49–52.
141. Тихонов А.Н., Арсенин В.Я. Методы решения некорректных задач / Наука. – М. – 1979.
142. Тихонов А.Н., Гончарский А.В., Степанов В.В., Ягола А.Г. Регуляризирующие алгоритмы и априорная информация / Наука. – М. – 1983.
143. Русаков В.С. Восстановление функций распределения сверхтонких параметров мессбауэровских спектров локально неоднородных систем // *Изв. РАН: серия физ.* – 1999. – Т. 7. – С. 1389–1396.
144. Русаков В.С. Мессбауэровская спектроскопия локально неоднородных систем / Отпечатано в ОПНИ ИЯФ НЯЦ РК. – Алматы. – 2000. – 431 с.
145. Rusakov V.S., Kadyrzhanov K.K. Mössbauer spectroscopy of locally inhomogeneous systems // *Hyperfine Interactions.* – 2005. – Vol. 164. – P. 87–97.
146. В Седых.Д., Смирнова И.С., Багаутдинов Б.Ш., Шехтман В.Ш., Дубовицкий А.В., Кулаков В.И. Мессбауэровская спектроскопия

- структурных модификаций соединения  $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ . // Поверхность. – 2002. – № 12. – С. 9-15.
147. 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.
148. 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.
149. 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.
150. Желудев И.С., Шувалов Л.А. Сегнетоэлектрические фазовые переходы и симметрия кристаллов // Кристаллография. – 1956. – Т 1. – № 6. – С. 681–688.
151. Шувалов Л.А. Кристаллографическая классификация сегнетоэлектриков, сегнетоэлектрические фазовые переходы и особенности доменной структуры и некоторых физических свойств сегнетоэлектриков разных классификационных классов // Кристаллография. – 1963. – Т. 8. – С. 617–624.
152. Jeng H.-T., Guo G.Y. First-principles investigations of orbital magnetic moments and electronic structures of the double perovskites  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  and  $\text{Sr}_2\text{CrWO}_6$  // Phys. Rev. B. – 2003. – V. 67. – P. 094438(1–7).
153. Barsamian T.K., Mdivanyan B.E., Tadevossian A.V. et al. On twinning of lithium niobate crystals under uniaxial loadng // Ferroelectrics. – 1993. – V. 42. – P. 235–245.

154. Круц Л.С., Медько Г.С., Шмытько И.М. / Авторское свидетельство N993220. Зарегистрировано в Государственном реестре изобретений СССР 1 октября 1982 г.
155. Шмытько И.М., Донченко Н.Я., Климяк С.С., Хасанов С.С., Шехтман В.Ш. / Авторское свидетельство N1148452. Зарегистрировано в Государственном реестре изобретений СССР 1 декабря 1984 г.
156. Takeda Y., Ueno H., Imanishi N., Yamamoto O., Sammes N., Phillipps M.B.  $Gd_{1-x}Sr_xCoO_3$  for the electrode of solid oxide fuel cells // Solid State Ionic. – 1996. – Vol. 86–88. – No. 2. – P. 1187–1190.
157. Nguyen N., Legrain M., Ducouret A., Raveau B. Distribution of  $Mn^{3+}$  and  $Mn^{4+}$  species between octahedral and square pyramidal sites in  $Bi_2Mn_4O_{10}$ -type structure // J. Mater. Chem. – 1999. – Vol. 9. – P. 731–734.
158. Карягин С.В. О возможной причине асимметрии компонент дублета месбауэровского спектра поглощения в некоторых порошкообразных соединения олова // ДАН СССР. – 1963. – Т. 148. – № 5. С. 1102–1105.
159. Dai P., Zhang J., Mook H.A., Liou S.-H., Dowben P.A., Plummer E.W. Experimental evidence for the dynamic Jahn-Teller effect in  $La_{0.65}Ca_{0.35}MnO_3$  // Phys. Rev. B. – 1996. – Vol. 54. – P. R3694–3697.
160. Hauback B.C., Fjellvag H., Sakai N. Effect of Nonstoichiometry on Properties of  $La_{1-y}MnO_{3+\delta}$ : III. Magnetic Order Studied by Powder Neutron Diffraction // J. Solid State Chem. – 1996. – Vol. 124. – P. 43–51.
161. Zong W., Chen W., Au C.T., Du Y.W. Dependence of the magnetocaloric effect on oxygen stoichiometry in polycrystalline  $La_{2/3}Ba_{1/3}MnO_{3-d}$  // JMMM. – 2003. – Vol. 261. – P. 238–243.
162. 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  $LaMnO_{3+\delta}$  compound // Physica C. – 2005. – Vol. 418. – No. 3–4. – P. 144–150.

163. Бокий Г.Б. Введение в кристаллохимию / Московский Университет. – М. – 1954. – 490 с.
164. 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.
165. Ahn H., Wu X.W., Liu K., Chien C.L. Effects of Fe doping in the colossal magnetoresistive  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  // *J. Appl. Phys.* – 1997. – Vol. 15. – P. 5505–5507.
166. 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. – Т. 6. – С. 9–12.
167. 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.
168. 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
169. Zhang Ning, Yang Wei, Ding Weiping, Xing Dingyu, Du Youwei. Grain size-dependent magnetism in fine particle perovskite,  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_z$  // *Solid State Commun.* – 1999. – Vol. 109. – P. 537–542.
170. Duan Y.W., Kou X.L., Li J.G. Size dependence of structure and magnetic properties of  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  nanoparticles // *Physica B*. – 2005. – Vol. 355. – P. 250–254.
171. Oumezzine M., Pena O., Guizouarn Th., Lebullenger R., Oumezzine M. Impact of the sintering temperature on the structural, magnetic and electrical transport properties of doped  $\text{La}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{Mn}_{0.9}\text{Cr}_{0.1}\text{O}_3$  manganite // *JMMM*. – 2012. – Vol. 32. – No. 18. – P. 2821–2828.

172. 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.
173. 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.
174. 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.
175. Aristova I.M., Sedykh V., Zverkova I.I. Investigation of perovskite lanthanum magnetite nanoparticles / Advance in Nanotechnology. – 2010. – Vol. 3. – P. 239–258.
176. Рудская А.Г., Кофанова Н.Б., Пустовая Л.Е., Кульбужев Б.С., Куприянов М.Ф. Фазовые переходы марганецсодержащих перовскитов // ФТТ. – 2004. – Т. 46. - № 10. – С. 1856-1860.
177. Утевский Л.М. Дифракционная электронная микроскопия в металловедении / Металлургия. – М. – 1973. – 584 с.
178. Venkataiah G., Krishna D.C., Vihal M., Rao S.S., Bhat S.V., Prasad V., Subramanyam S.V., Venugopal Reddy P. Effects of Fe doping in the colossal magnetoresistive  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  // Physica B. – 2005. – Vol. 357. – P. 370–379.
179. Лившиц Б.Г. Металлография / Металлургиздат. – М. – 1963. – 422 с.
180. Уманский Я.С., Скаков Ю.А., Иванов А.Н., Расторгуев Л.Н. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия / Металлургия. – М. – 1982. – 632 с.

181. 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).
182. 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.
183. 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.
184. 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.
185. 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.
186. 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.
187. Справочник химика / Под ред. Б.П. Никольского / *Химия*. – М–Л. – Т. 1. – 1982. – 381 с.
188. Radaelli P.G., Cox D.E., Marezio M., Cheong S.-W. Charge, orbital and magnetic ordering in  $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$  // *Phys. Rev. B*. – 1997. – Vol. 55. – P. 3015–3023.
189. Kundaliya D.C., Vij R., Kulkarni R.G., Tulapurkar A.A., Pinto R., Malik S.K., Yelon W.B. Structural, magnetic and magnetotransport properties of the  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$  perovskite // *JMMM*. – 2003. – Vol. 264. – P. 62–69.

190. JCPDS no.44-1040.
191. Mahesh R., Kannan K.R., Rao C.N.R. Electrochemical Synthesis of Ferromagnetic  $\text{LaMnO}_3$  and Metallic  $\text{NdNiO}_3$  // *J. Solid State Chem.* – 1995. – Vol. 114. – P. 294–296.
192. Тихонова Л.А., Жук П.П., Вечер А.А. Влияние легирования щелочноземельными металлами на физико-химические свойства манганитов редкоземельных элементов // *Ионика твердого тела.* – 1993. – С. 14–25.
193. Tkachuk A., Rogacki K., Brown D.E., Dabrowski B., Fedro A.J., Kimball C.W., Xiong X., Rosenmann D., Dunlap B.D. Dynamics of phase stability and magnetic order in magnetoresistive  $\text{La}_{0.83}\text{Sr}_{0.17}\text{Mn}_{0.98}^{57}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_3$  // *Phys. Rev. B.* – 1998. – Vol. 57. – No. 14. – P. 8509–8517.
194. Mandal P., Ghosh B. Transport, magnetic and structural properties of  $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{MnO}_3$  ( $\text{M}=\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}$ ) for  $0 < x < 0.20$  // *Phys. Rev. B: Condens. Matter.* – 2003. – Vol. 68. – P. 014422.
195. Rodriguez-Carvajal J., Hennion M., Moussa F., Pinsard L., Revcolevschi A. The Jahn-Teller structural transition in stoichiometric  $\text{LaMnO}_3$  // *Physica B: Condensed Matter.* – 1997. – Vol. 234–236. – P. 848–850.
196. Jurado J.F., Jativa J.A. Metal–insulator transition and hopping conduction mechanisms in the  $\text{La}_{0.7}\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$  compound // *JMMM.* – 2013. – Vol. 335. – P. 6–10.
197. Дубинин С.Ф., Королев А.В., Теплоухов С.Г., Архипов В.Е., Нейфельд Э.А., Пархоменко В.Д., Угрюмова Н.А. Фазовое расслоение в кристалле манганита  $\text{La}_{0.95}\text{Ba}_{0.05}\text{MnO}_3$  // *ФТТ.* – 2008. – Т. 50. – № 1. – С. 69–76.
198. Arkhipov V.E., Bebenin N.G., Dyakina V.P., Gaviko V.S., Korolev A.V., Mashkautsan V.V., Neifeld E.A., Zainulina R.I., Mukovskii Ya.M., Shulyatev D.A. Magnetic-field-driven structural transition in a

- $\text{La}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{MnO}_3$  single crystal // *Phys. Rev. B.* – 2000–1. – Vol. 61. – No. 17. – P. 11229–11231.
199. Чукалкин Ю.Г., Теплых А.Е. Эффекты структурного разупорядочения в манганите  $\text{La}_{0.825}\text{Ba}_{0.175}\text{MnO}_3$  // *ФММ.* – 2007. – Т. 104. – №. 1. – С. 105–112.
200. Dabrovski B., Rogacki K., Xiong X., Klamut P.W., Dybziński R., Shaffer J., Jirgensen J.D. Synthesis and properties of the vacancy-free  $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$  // *Phys. Rev. B.* – 1998. – Vol. 58. – No. 5. – P. 2716–2723.
201. Huang Q. Temperature and field dependence of the phase separation, structure, and magnetic ordering in  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  ( $x = 0.47, 0.50, \text{ and } 0.53$ ) // *Phys. Rev. B.* – 2000-1. – Vol. 61. – No. 13. – P. 8895–8905.
202. Chatterji T., Ouladdia B., Mandal P., Ghosh B. Orbital order–disorder transition in  $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$  in the low-doping region // *Solid State Commun.* – 2004. – Vol. 131. – No. 2. – P. 75–80.
203. Zainullina R.I., Bebenin N.G., Mashkautsan V.V., Ustinov V.V., Mukovskii Ya.M. Giant thermal hysteresis in lanthanum manganites // *JMMM.* – 2006. – Vol. 300. – No. 1. – P. 137–139.
204. Fertman E.L., Beznosov A.B., Desnenko V.A., Pal-Val L.N., Pal-Val P.P., Khalyavin D.D. Singularities of magnetic and elastic characteristics of  $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_3$ : Analysis of martensitic kinetics // *JMMM.* – 2007. – Vol.308. – No. 2. – P. 278–283.
205. Moussa F., Hennion M., Biotteau G., Rodriguez-Carvajal J., Pinsard L., Revcolevschi A. Magnetic coupling induced by hole doping in perovskites  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ : a neutron scattering study // *Phys. Rev. B.* – 1999. – Vol. 60. – P. 12299–12308.
206. Hennion M., Moussa F., Biotteau G., Rodriguez-Carvajal J., Pinsard L., Revcolevschi A. Evidence of anisotropic magnetic polarons in  $\text{La}_{0.94}\text{Sr}_{0.06}\text{MnO}_3$  by neutron scattering and comparison with Ca-doped manganites // *Phys. Rev. B.* – 2000. – Vol. 61. – No. 14. – P. 9513–9521.

207. 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.
208. 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.
209. V. Sedykh, V. Rusakov. 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.
210. Седых В.Д., Русаков В.С., Кведер В.В., Абросимова Г.Е., Кулаков В.И., Курицына И.Е. Термодинамически неравновесные состояния в манганите лантана  $\text{LaMnO}_3$ , легированном 5 ат.%Ba // ФТТ. – 2014. – Т. 56. – № 10. – С. 2033–2038.
211. Шмытько И.М., Кудренко Е.А., Струкова Г.К. Аномальные структурные состояния оксидов редкоземельных металлов при твердофазном синтезе в режиме непрерывного нагрева // ФТТ. – 2009. – Т. 51. – № 9. – С. 1834–1839.
212. Tamazyan R., Sander van Smaalen, Arsenov A., Mukovskii Ya. Monoclinic structure of  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_z\text{O}_3$   $x=0.212$ ,  $z=0.958$  // Phys. Rev. B. – 2002. – Vol. 66. – P. 224111 (1–7).
213. Кацнельсон А.А., Олемской А.И., Сухорукова И.В., Ревкевич Г.П. Автоколебательные процессы при релаксации структуры насыщенных водородом сплавов палладий-металл (на примере Pd-W) // УФН. – 1995. – Т. 165. – № 3. – С. 331–338.
214. Кацнельсон А.А. Физика неравновесных конденсированных систем / Физический факультет МГУ. – М. – 2004. – 100 с.
215. Авдюхина В.М., Кацнельсон А.А., Олемской А.И., Олемской Д.А., Ревкевич Г.П. Эволюция структуры сплава Pd-Ta-H в

термодинамическом представлении Эдвардса // ФТТ. – 2002. – Т. 44. –  
№ 6. – С. 979–984.