

МАТЕРИАЛЫ XV МЕЖДУНАРОДНОЙ
КОНФЕРЕНЦИИ “МЕССБАУЭРОВСКАЯ
СПЕКТРОСКОПИЯ И ЕЕ ПРИМЕНЕНИЯ”

УДК 544.22

МЕССБАУЭРОВСКИЕ И МАГНИТНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ МАНГАНИТА
ЛАНТАНА $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Mn}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_{3+\delta}$ ($x = 0.05, 0.10, 0.20$).
НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКИЙ И СТЕХИОМЕТРИЧЕСКИЙ СОСТАВ

© 2020 г. В. Д. Седых^{1,*}, И. Ю. Медвецкая², Д. И. Пчелина², Н. И. Чистякова²,
В. С. Русаков², Ю. А. Алехина²

¹Институт физики твердого тела РАН, Черноголовка, Россия

²Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

*E-mail: sedykh@issp.ac.ru

Поступила в редакцию 20.05.2019 г.

После доработки 20.09.2019 г.

Принята к публикации 15.10.2019 г.

Проведены мессбауэровские и магнитные исследования легированных кальцием манганитов лантана $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Mn}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_{3+\delta}$ (где $x = 0.05, 0.10, 0.20$) нестехиометрического (LCM–NS) и стехиометрического (LCM–S) составов в широком диапазоне температур. В образцах стехиометрического состава ($\delta = 0$) формируется структурное фазовое расслоение. При понижении температуры все исследуемые образцы манганитов лантана демонстрируют суперпарамагнитное поведение, обусловленное формированием малоразмерных магнитных кластеров в структуре. Расширение области концентраций в сторону малого количества легирующего элемента в образцах LCM–S позволило выявить при малом количестве Са конкурирующие процессы – эффект Яна–Теллера (орбитальный порядок) и наличие ионов Mn^{4+} (разрушение орбитального порядка), и изучить динамику изменения структуры и магнитных свойств в зависимости от содержания Са.

DOI: 10.31857/S0023476120030297

ВВЕДЕНИЕ

Легированные манганиты лантана $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_{3+\delta}$ представляют большой интерес как с научной, так и с прикладной точки зрения. С одной стороны, их широкое использование обусловлено открытием в них колоссального магнетосопротивления (КМС) [1, 2]. Для этих целей необходимо получение стабильных однофазных материалов стехиометрического состава без избыточного кислорода ($\delta = 0$). С другой стороны, манганиты лантана находят применение в качестве катодных материалов топливной энергетики [3, 4], где необходима возможность свободного входа и выхода кислорода. В этом случае нужны композиции нестехиометрического состава с избытком кислорода, занимающего межузельные позиции и имеющего большую подвижность.

Стехиометрический состав ($\delta = 0$) легированных манганитов лантана $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_{3+\delta}$ ($A = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) можно получать двумя способами: увеличением количества примеси или удалением межузельного кислорода. В последнем случае расширяется область содержания легирующего элемента, что позволяет проследить динамику процессов.

В настоящей работе проведены структурные и магнитные исследования легированного кальцием манганита лантана $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Mn}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_{3+\delta}$ (где $x = 0.05, 0.10, 0.20$) нестехиометрического (LCM–NS) и стехиометрического (LCM–S) составов в широкой температурной области с использованием мессбауэровской спектроскопии и магнитных измерений.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Поликристаллические образцы $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Mn}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_{3+\delta}$ ($x = 0.05, 0.10, 0.20$) получены методом золь-гель на воздухе из нитратов лантана и кальция и ацетата марганца [5]. Для мессбауэровских измерений в образцы при синтезе добавляли водный раствор нитрата мессбауэровского изотопа ^{57}Fe (2 мас. %). Детали синтеза подробно описаны в [5]. Для получения стехиометрического состава по кислороду образцы отжигали в вакууме при 650°C . Рентгеновская аттестация образцов выполнена в [5].

Мессбауэровские исследования проведены при 300, 80 и 5 К на спектрометре MS-1104Em, ра-

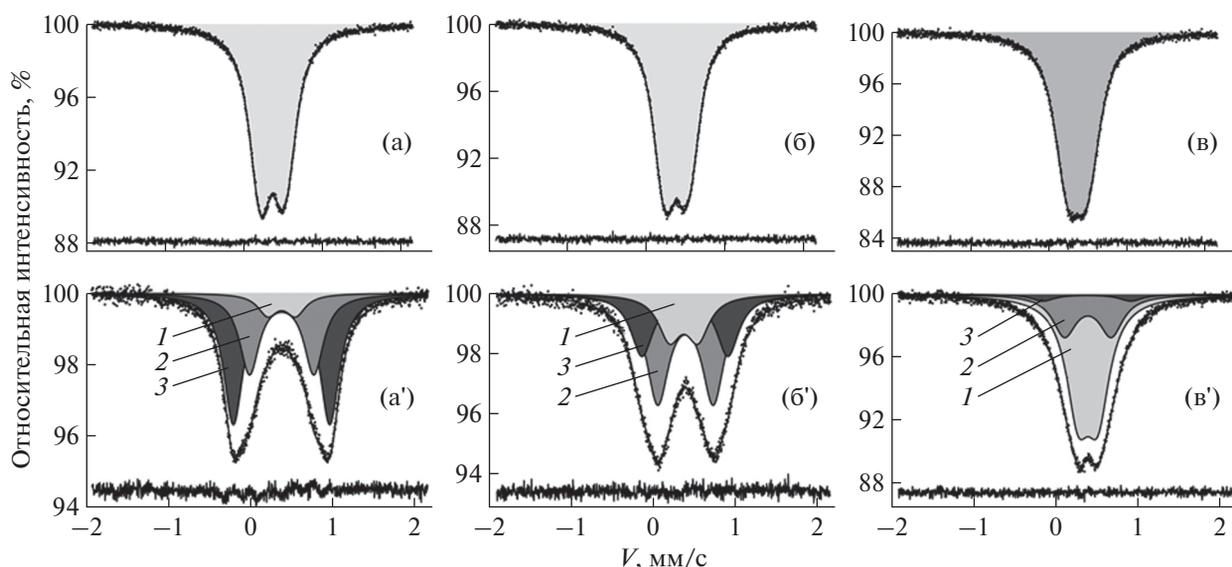


Рис. 1. Мессбауэровские спектры LCM–NS (а–в) и LCM–S (а'–в'), измеренные при 300 К: а, а' – $x = 0.05$, б, б' – $x = 0.10$, в, в' – $x = 0.20$. 1–3 – номер частичного спектра: 1 – фаза *Pnma* I, 2 – фаза *Pnma* II*, 3 – фаза *Pnma* II.

ботающем в режиме постоянных ускорений, с использованием источника $^{57}\text{Co}(\text{Rh})$. Обработку мессбауэровских спектров проводили с помощью модельной расшифровки частичных спектров в программе SpectrRelax и модельной расшифровки релаксационными спектрами в модели многоуровневой суперпарамагнитной релаксации [6], а также с использованием модели Гамильтона, учитывающей комбинированное магнитное дипольное и электрическое квадрупольное взаимодействие [6].

Магнитные измерения выполнены на вибрационном магнитометре фирмы “Lake Shore” в интервале температур от 100 до 300 К, в полях до 16 кЭ и в режимах ZFC/FC (*Zero Field Cooling* и *Field Cooling*) во внешнем магнитном поле 100 Э.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В синтезированных на воздухе образцах LCM–NS имеется избыточный кислород, который находится в межузельных позициях [5, 7, 8]. Согласно рентгеноструктурным данным образцы LCM–NS однофазные с ромбоэдрической структурой (пр. гр. $R\bar{3}c$) для $x = 0.05$; 0.10 и ромбической структурой *Pnma* I (пр. гр. *Pnma*) для $x = 0.20$ [5]. С ростом содержания Са параметры решетки и объем элементарной ячейки уменьшаются из-за разницы в ионных радиусах La^{3+} (1.13 Å) и Ca^{2+} (0.99 Å) (по Полингу).

В образцах LCM–S согласно рентгеноструктурным данным формируется смесь двух ромбических фаз *Pnma* II* и *Pnma* I для $x = 0.10$, 0.20 и фазы *Pnma* II* для $x = 0.05$ [9].

Мессбауэровские исследования. Мессбауэровские спектры образцов LCM–NS, измеренные при 300 К, показаны на рис. 1 (а, б – ромбоэдрическая структура, в – фаза *Pnma* I). Мессбауэровские параметры образцов были получены ранее и приведены в [10]. Согласно изомерному сдвигу железо во всех образцах имеет трехвалентное состояние. С ростом содержания двухвалентного Са, который замещает трехвалентный La, увеличивается количество ионов Mn^{4+} и уменьшается количество межузельного кислорода [5], что приводит к уменьшению градиента электрического поля в области расположения ядра атома Fe и хорошо прослеживается по динамике изменения величины квадрупольного смещения.

Мессбауэровские спектры образцов LCM–S, измеренные при 300 К (рис. 1), представляют собой сильно уширенные квадрупольные дублеты и согласно расшифровке состоят из трех частичных спектров, параметры которых приведены в [11]. По аналогии с [5] частичный спектр (рис. 1) с наибольшим значением квадрупольного смещения ϵ соответствует фазе *Pnma* II (максимальное искажение локального окружения ионов железа за счет эффекта Яна–Теллера). Дублет с наименьшим значением ϵ соответствует фазе *Pnma* I (разрушение орбитального порядка, повышение симметрии решетки). Переход из фазы *Pnma* II в *Pnma* I происходит через промежуточную фазу *Pnma* II*, которой соответствует частичный спектр с промежуточным значением ϵ [5]. То есть в образцах стехиометрического состава наблюдается фазовое расслоение: сосуществование трех ромбических фаз. При увеличении концентрации Са меняется частичное соотношение спектров, т.е. соотношение фаз.

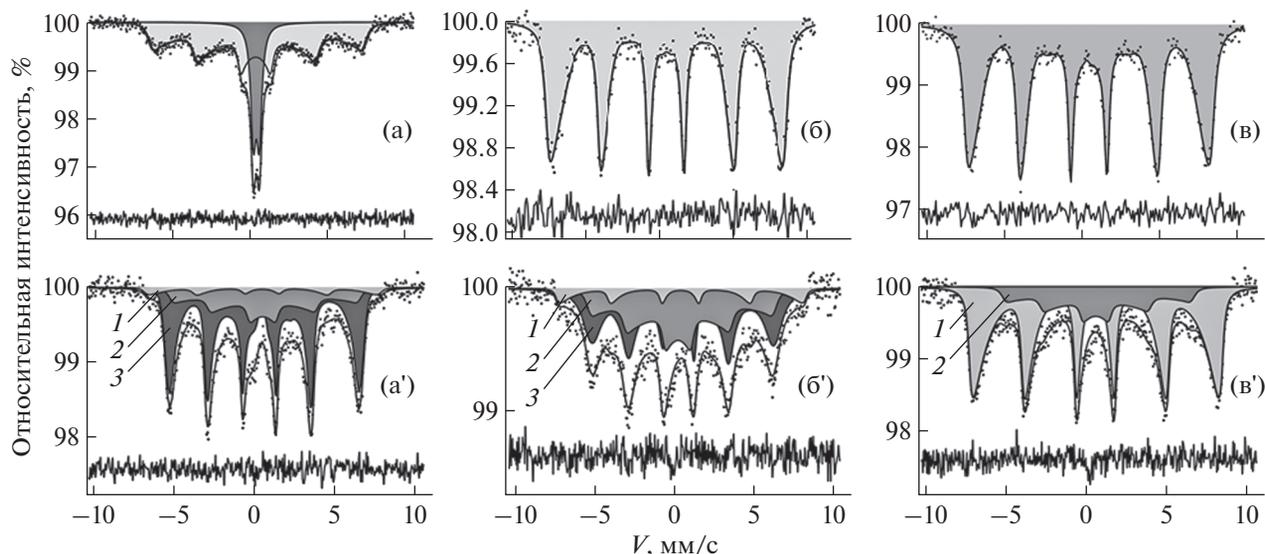


Рис. 2. Мессбауэровские спектры LCM–NS (а–в) и LCM–S (а’–в’), измеренные при 80 К: а, а’ – $x = 0.05$, б, б’ – $x = 0.10$, в, в’ – $x = 0.20$. 1–3 – номер частичного спектра: 1 – фаза Pnma I, 2 – фаза Pnma II*, 3 – фаза Pnma II.

Из расчета вкладов в компоненты тензора градиента электрического поля от точечных зарядов атомов кислорода [11] следует, что различие в ϵ для фаз Pnma I и Pnma II определяется в первую очередь атомами кислорода, образующими октаэдры с различной степенью искажения.

Мессбауэровские спектры образцов, измеренные при 80 К (рис. 2), представляют собой секстеты с уширенными линиями с характерной для релаксационных спектров формой, а для образца LCM–NS с $x = 0.05$ – комбинацию секстета и квадрупольного дублета. Параметры мессбауэровских спектров исследуемых образцов LCM–NS приведены в [10]. Релаксационный характер спектров типичен для суперпарамагнитных частиц и обусловлен, как предполагается, наличием небольших магнитных кластеров различных размеров, которые ведут себя подобно суперпарамагнитным частицам. Наличие дублета в спектре образца с $x = 0.05$ может свидетельствовать о существовании более мелких областей намагничивания, для которых температура блокировки лежит ниже 80 К. Это подтверждает спектр, измеренный при 5 К (рис. 3). О наличии мелких магнитных кластеров в системах легированных манганитов лантана свидетельствуют также данные [12, 13].

Из обработки спектров образцов LCM–S [11] следует наличие нескольких магнитных частичных спектров, параметры которых приведены в [11]. Частичный спектр с наименьшим значением сверхтонкого магнитного поля H_n имеет наибольшее значение ϵ при комнатной температуре, характеризующее наибольшее искажение локальной симметрии, и соответствует фазе Pnma II. Частичный спектр с наибольшим значением H_n

имеет наименьшее значение ϵ и соответствует фазе Pnma I. Частичный спектр с промежуточным значением H_n соответствует фазе Pnma II*.

Исходя из полученных результатов и опираясь на данные [14], можно заключить, что при низких температурах фаза Pnma I с максимальным значением H_n (рис. 2) переходит в ферромагнитное состояние (табл. 1), а фаза Pnma II с минимальным значением H_n (рис. 2) – в антиферромагнитное (табл. 1). Поскольку H_n частичных спектров для фаз Pnma II и Pnma II* близки (табл. 1), то можно предположить, что фаза Pnma II* (рис. 2) при низких температурах также переходит в антиферромагнитное состояние.

Таким образом, из анализа мессбауэровских данных следует, что ромбоэдрическая фаза после вакуумного отжига, когда образцы достигают сте-

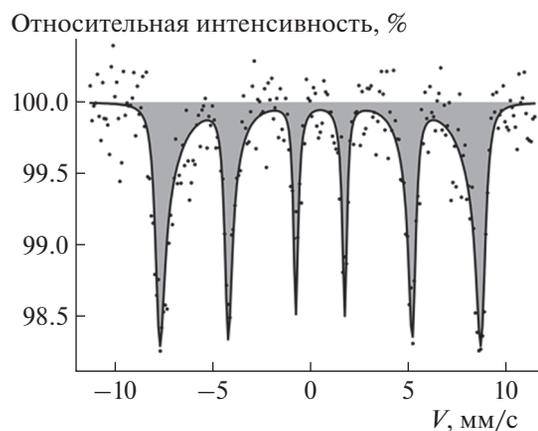


Рис. 3. Мессбауэровский спектр LCM–NS с $x = 0.05$ (рис. 2а), измеренный при 5 К.

Таблица 1. Сверхтонкое магнитное поле H_n (кЭ) и вклад каждого парциального спектра I (%) (каждой фазы) для образцов LCM–S ($x = 0.05, 0.10, 0.20$), измеренных при 80 К

x, Ca		0.05	0.10	0.20
1 (<i>Pnma</i> I)	$H_n, \text{кЭ}$	452 ± 7	483 – fix	482.8 ± 0.6
	$I, \%$	6.9 ± 1.1	10.1 ± 1.2	76.4 ± 2.3
2 (<i>Pnma</i> II*)	$H_n, \text{кЭ}$	373 – fix	373 – fix	373 ± 12
	$I, \%$	26.0 ± 0.2	40.0 ± 0.6	23.6 ± 2.4
3 (<i>Pnma</i> II)	$H_n^{\text{max}}, \text{кЭ}$	356.4 ± 0.4	353 ± 2	
	$I, \%$	67.1 ± 0.1	49.9 ± 1.1	

Примечание. 1–3 – номера парциального спектра.

Таблица 2. Коэрцитивная сила H_C , намагниченность насыщения I_S при температуре 100 К в поле 16 кЭ, температура блокировки T_b для LCM–NS и LCM–S

x, Ca	LCM–NS			LCM–S		
	0.05	0.10	0.20	0.05	0.10	0.20
$H_C, \text{Э}$	46 ± 1	57 ± 1	69 ± 1	1235 ± 12	255 ± 9	128 ± 5
$I_S, \text{ед. сгс/г}$	29 ± 1	35 ± 1	72 ± 1	1.6 ± 0.5	8.8 ± 1.0	39 ± 4
$T_b, \text{К}$	147 ± 2	184 ± 2	283 ± 1	140 ± 2	160 ± 2	170 ± 3

хиометрического по кислороду состояния, переходит в смесь трех ромбических фаз *Pnma* I, *Pnma* II и *Pnma* II*, т.е. происходит фазовое расслоение. При низких температурах в LCM–S каждая ромбическая фаза переходит в соответствующее магнитное состояние.

Магнитные измерения. Для образцов LCM–NS и LCM–S были измерены петли гистерезиса при температуре 100 К в полях до 16 кЭ и температурные зависимости намагниченности (ZFC/FC-измерения) в поле 100 Э, которые показаны на рис. 4 и 5. Значения намагниченности насыщения I_S , коэрцитивной силы H_C и температуры блокировки T_b приведены в табл. 2.

Форма кривых перемангничивания образцов LCM–NS (рис. 4а) характерна для ферромагнетиков с малой H_C , небольшие значения которой свойственны магнитомягким материалам. С ростом концентрации Са наблюдается увеличение H_C (табл. 2).

Вид петель для образцов LCM–S (рис. 4б) характерен для магнитных материалов, имеющих магнитомягкую ферромагнитную и высокоанизотропную антиферромагнитную фазу. На вставке рис. 4б показан фрагмент петли гистерезиса для образца с $x = 0.05$, на которой наблюдается заметное смещение петли относительно оси полей, что указывает на магнитно-двухфазное ферроантиферромагнитное состояние [15]. Высокое

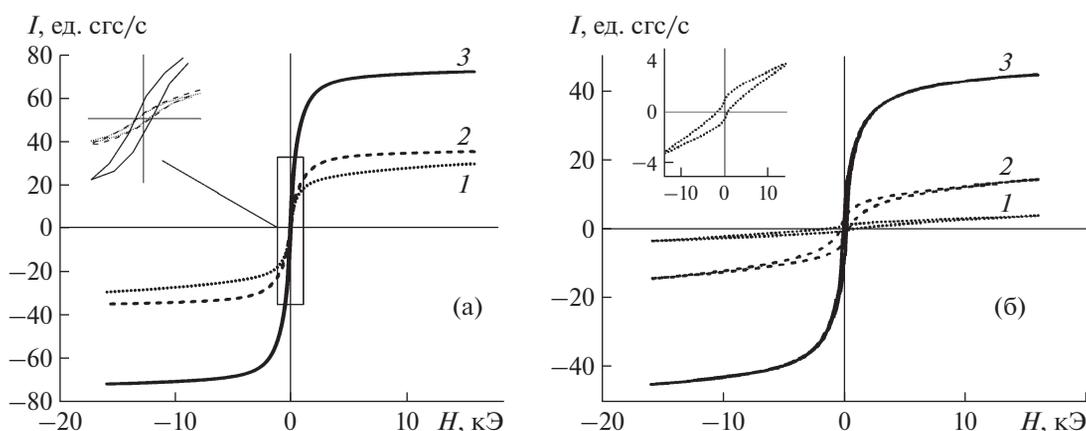


Рис. 4. Петли гистерезиса, измеренные при 100 К, для LCM–NS (а) и LCM–S (б) с содержанием Са x : 0.05 (1), 0.10 (2), 0.20 (3). На вставках показан фрагмент петли для образца с $x = 0.05$.

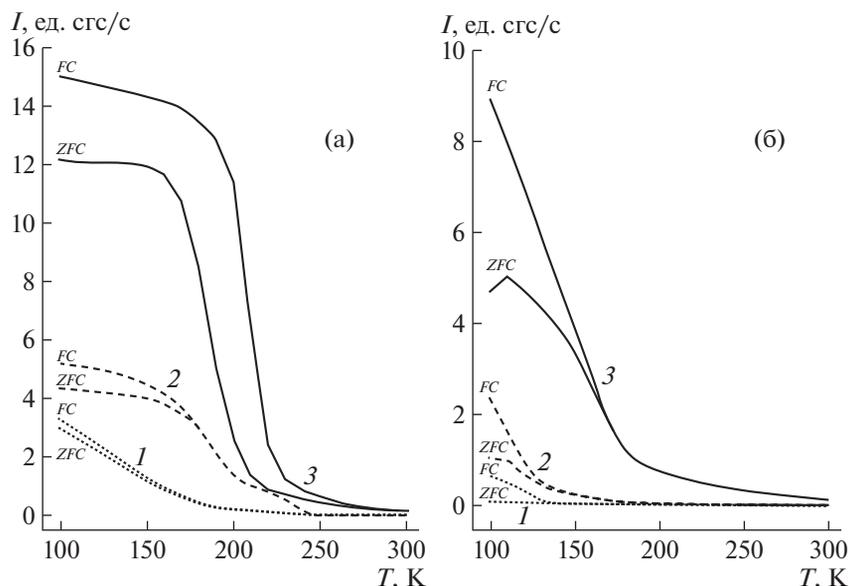


Рис. 5. Температурные зависимости намагниченности I_S (ZFC/FC-измерения) в поле 100 Э для LCM–NS (а) и LCM–S (б) с содержанием Ca x : 0.05 (1), 0.10 (2), 0.20 (3).

значение H_C образца с $x = 0.05$ характерно для магнитотвердых материалов (табл. 2), что подтверждает его антиферромагнитное поведение. Образцы с $x = 0.10$ и 0.20 являются магнитомягкими.

Наблюдаемое разветвление кривых ZFC и FC на температурной зависимости намагниченности (рис. 5) свидетельствует о наличии суперпарамагнитного поведения магнитных кластеров во всех образцах, которое подтверждают мессбауэровские исследования.

Для образцов LCM–S с ростом концентрации Ca намагниченность насыщения увеличивается (табл. 2), что связано с уменьшением относительного содержания фаз $Pnma$ II и $Pnma$ II* с антиферромагнитным упорядочением и увеличением фазы $Pnma$ I с ферромагнитным порядком.

Образцы LCM–NS имеют довольно большие значения I_S (табл. 2), что связано с ферромагнитным упорядочением магнитных моментов.

ВЫВОДЫ

Проведенные мессбауэровские и магнитные исследования легированных манганитов лантана $La_{1-x}Ca_xMn_{0.98}Fe_{0.02}O_{3+\delta}$ ($x = 0.05, 0.10, 0.20$) показали, что расширение области концентраций в сторону малого количества легирующего элемента в образцах LCM–S (используя вакуумный отжиг) позволило выявить при малом количестве Ca конкурирующие процессы — один связан с орбитальным порядком, другой — с появлением не янтеллеровского иона Mn^{4+} , разрушающего орбитальный порядок, и изучить динамику структурных переходов и магнитных свойств в зависимости от

содержания Ca. Кроме того, показана сильная корреляция структурных и магнитных свойств.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Salamon M.B., Jaime M. // Rev. Mod. Phys. 2001. V. 73. P. 583.
2. Нагаев Э.Л. // Успехи физ. наук. 1996. Т. 66. № 8. С. 833.
3. Ralph J.M., Vaughney J.T., Krumpelt M. // Proceed. of the Seventh International Symposium “Solid Oxide Fuel Cells”/ Eds. Yokokawa H., Singhal S.C. Electrochemical Society, Pennington. New Jersey. 2001. P. 466.
4. Huang K., Wang J., Goodenough J.B. // J. Mater. Sci. 2001. V. 36. P. 1093.
5. Седых В.Д., Русаков В.С., Зверькова И.И. и др. // ФТТ. 2011. Т. 53. № 7. С. 1367.
6. Matsnev M.E., Rusakov V.S. // AIP Conf. Proceed. 2012. V. 1489. P. 178.
7. Sedykh V., Shekhtman V.Sh., Zverkova I.I. et al. // Physica C. 2006. V. 433. P. 189.
8. Sedykh V., Abrosimova G.E., Shekhtman V.Sh. et al. // Physica C. 2005. V. 418. P. 144.
9. Sedykh V.D. // AIP Conf. Proceed. 2014. V. 1622. P. 72.
10. Пчелина Д.И., Медвецкая И.Ю., Чистякова Н.И. и др. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтр. исслед. 2018. № 11. С. 3.
11. Пчелина Д.И., Медвецкая И.Ю., Чистякова Н.И. и др. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтр. исслед. 2019. № 6. С. 3.
12. Hannooyer B., Marest G., Greneche J.M. et al. // Phys. Rev. B. 2000. V. 61. P. 9613.
13. Song Hajung, Kim Woojin, Kwon Soon-Ju, Kang Jeong-soo. // J. Appl. Phys. 2001. V. 89. P. 3398.
14. Topfer J., Goodenough J.B. // J. Solid State Chem. 1997. V. 130. P. 117.
15. Kouvel J.S. // J. Phys. Chem. Solids. 1961. V. 21. № 1–2. P. 57.