

УДК 573.2.539.1.87

## МЕССБАУЭРОВСКИЕ И МАГНИТНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ЛЕГИРОВАННОГО МАНГАНИТА ЛАНТАНА $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Mn}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_3$ ( $x = 0.05, 0.10, 0.20$ ): II. СТЕХИОМЕТРИЧЕСКИЙ СОСТАВ, ФАЗОВОЕ РАССЛОЕНИЕ

© 2019 г. Д. И. Пчелина<sup>1</sup>, И. Ю. Медveckая<sup>1</sup>, Н. И. Чистякова<sup>1</sup>, В. С. Русаков<sup>1</sup>,  
В. Д. Седых<sup>2, \*</sup>, Ю. А. Алехина<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
119991 Москва, Россия

<sup>2</sup>Институт физики твердого тела РАН,  
142432 Черноголовка, Московская область, Россия

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

Поступила в редакцию 14.08.2018 г.

После доработки 23.09.2018 г.

Принята к публикации 23.09.2018 г.

Проведены мессбауэровские, рентгеновские и магнитные исследования фазового расслоения в легированном кальцием манганите лантана  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Mn}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_3$  ( $x = 0.05, 0.10, 0.20$ ) стехиометрического состава в широком диапазоне температур. Структурное фазовое расслоение представляет собой сосуществование трех ромбических фаз (I, II и II\*), описываемых одной пространственной группой *R<sub>3</sub>m* и характеризующихся различными типами магнитного упорядочения при низких температурах. При понижении температуры фаза I переходит в ферромагнитное состояние, а фазы II и II\* – в антиферромагнитное. При температуре 80 К образцы стехиометрического состава демонстрируют релаксационное поведение, которое может быть обусловлено наличием малоразмерных магнитных кластеров. С увеличением содержания Ca растет относительное содержание ферромагнитной фазы и возрастает температура ее магнитного перехода.

**Ключевые слова:** легированные манганиты лантана, фазовое расслоение, мессбауэровская спектроскопия, магнитные свойства, суперпарамагнетизм.

**DOI:** 10.1134/S0207352819060106

### ВВЕДЕНИЕ

Сильный интерес к легированным манганитам лантана обусловлен тем, что обнаружена тенденция к образованию в них фазово-расслоенных состояний, т.е. к сосуществованию нескольких структурных модификаций, сильно влияющему на их физические свойства [1]. Наличие фазового расслоения может играть существенную роль в формировании необычных физических свойств в оксидах марганца  $\text{La}_{1-x}\text{Me}_x\text{MnO}_3$  (где *Me* = Ca, Sr, Ba). Обнаружено, что при  $x \sim 0.1$  в этих оксидах реализуется переход от антиферромагнитного порядка ( $T_N = 139.5$  К) к ферромагнитному ( $T_C = 140$  К) [2].

При температурах ниже комнатной в легированных манганитах лантана могут происходить как магнитные, так и структурные превращения. При понижении температуры в этих материалах обнаружены мартенситные превращения (бездиффузионные структурные переходы) первого

рода [3–5] между высокотемпературной фазой и низкотемпературной фазой с пониженной симметрией [6]. Превращение идет через коллективное смещение атомов. Перестройка сопровождается самоорганизацией фазового расслоения в широкой температурной области, когда высоко- и низкотемпературные фазы, даже относящиеся к разным пространственным группам, могут сосуществовать. Фазовое расслоение было обнаружено и исследовано в манганите лантана, легированном 5% Ba [4]. При большом содержании легирующего элемента (20–30%) синтезированное соединение имеет стехиометрический состав (когда уже нет межузельного кислорода), и в нем не наблюдается фазовое расслоение. Такие соединения достаточно хорошо изучены в литературе. Соединения стехиометрического состава с малым содержанием легирующего элемента практически не изучены.

В настоящей работе проведено комплексное исследование фазового расслоения в легированном

**Таблица 1.** Параметры решетки полученных фаз в образцах  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Mn}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_3$  стехиометрического состава при разном содержании Са

$x$	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$V, \text{Å}^3$	Фаза
0.00	5.725(2)	7.703(3)	5.537(2)	244.5(3)	II
0.05	5.681(2)	7.718(3)	5.534(2)	242.9(3)	II*
0.10	5.654	7.721	5.530	241.4	II* (75%)
	5.543	7.783	5.530	238.6	I (25%)
0.20	5.638	7.669	5.484	237.1	II* (15%)
	5.521	7.771	5.516	236.7	I (85%)

Примечание. Для сравнения в таблице также приведены данные для базисного соединения  $\text{LaMnO}_3 + \delta$  с добавкой 1.5% изотопа  $^{57}\text{Fe}$  [8].

кальцием манганите лантана  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Mn}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_3$  ( $x = 0.05, 0.10, 0.20$ ) стехиометрического состава в широкой температурной области с использованием мессбауэровской спектроскопии, рентгеноструктурного анализа и магнитных измерений. Стехиометрический состав получен отжигом синтезированных образцов в вакууме, что позволило расширить область содержания легирующего элемента в сторону его уменьшения.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Поликристаллические образцы получены методом золь-гель из нитратов лантана и кальция, водного раствора нитрата изотопа  $^{57}\text{Fe}$  и ацетата марганца. Все соли предварительно анализировали на содержание основных элементов, затем растворяли в стехиометрическом соотношении в водном растворе (2 ат. %) поливинилового спирта с добавлением лимонной кислоты в избытке до полного растворения образовавшихся осадков. Поскольку ионные радиусы  $\text{Mn}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  близки друг к другу, такая замена не вносит заметных структурных искажений.

Полученный раствор осторожно выпаривали при температуре 150–180 К до разложения органических компонентов смеси. Предварительный отжиг проводили при температуре 800°C. Основной синтез осуществляли на воздухе при 1100°C в течение 10–20 ч. Для получения стехиометрического состава образцы  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Mn}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_3$  отжигали при  $T = 650^\circ\text{C}$  в вакууме ( $10^{-3}$  Торр). Соотношение валентных состояний марганца  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$  определяли методом йодометрического титрования.

Для аттестации порошковых образцов использовали дифрактометр Siemens D-500 ( $\text{CuK}_{\alpha 1}$ - и  $\text{CoK}_{\alpha}$ -излучение). Расчет параметров решетки выполнен по программе PowderCell (Werner Kraus & Gert Nolze, BAM Berlin).

Мессбауэровские исследования проведены с использованием источника  $^{57}\text{Co}$  в матрице Rh на спектрометре MS-1104Em при комнатной температуре и 80 К. Спектры обрабатывали с помощью модельной расшифровки парциальных спектров по программе SpectrRelax [7]. В работе также использовали модель Гамильтона [7], в которой предполагается комбинированное магнитное дипольное и электрическое квадрупольное взаимодействие.

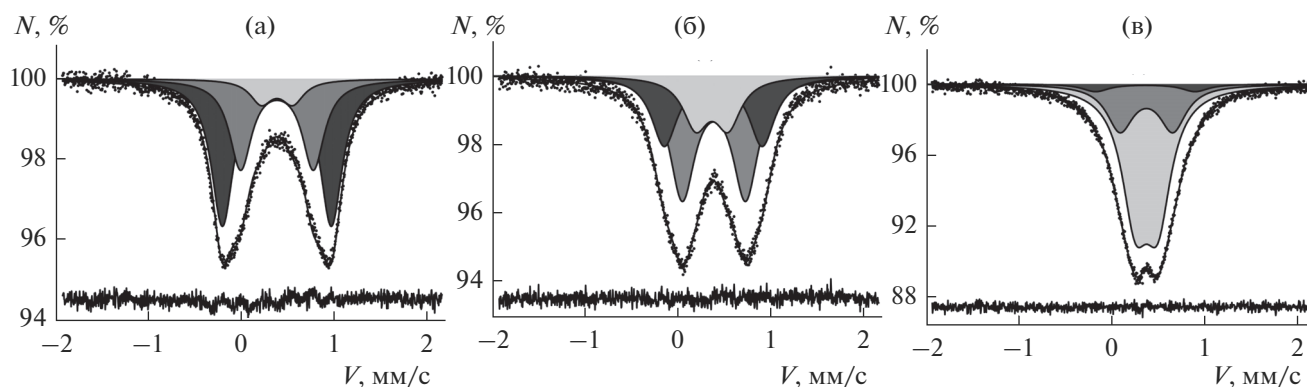
Измерения намагниченности выполнены на вибрационном магнитометре фирмы Lake Shore при температуре от 100 до 300 К в полях до 16 кЭ. Установка позволяет проводить измерения в широком интервале температур и магнитных полей с высокой степенью их стабилизации. Температурную зависимость намагниченности во внешнем магнитном поле 100 Э в режимах ZFC/FC (охлаждение в нулевом магнитном поле (ZFC – Zero-Field Cooling) и в ненулевом поле (FC – Field Cooling)) исследовали в диапазоне температур 100–300 К.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

**Рентгеноструктурные данные.** Согласно данным йодометрического титрования [8] образцы после вакуумного отжига имеют стехиометрический состав  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Mn}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_3$ . Рентгеноструктурные данные показывают, что в образцах формируется смесь двух ромбических фаз II\* и I (пр. гр. *Pnma*) при  $x = 0.10, 0.20$  и фазы II\* (пр. гр. *Pnma*) при  $x = 0.05$  [8]. Параметры решетки полученных фаз при разном содержании Са приведены в табл. 1 [8]. Поскольку параметры элементарных ячеек, соответствующих фазам II\* и I в смеси фаз указанных составов, отличаются незначительно, погрешность в определении относительного вклада каждой фазы достаточно высокая. В исследуемых соединениях с ростом содержания Са параметры решетки, особенно параметр  $a$ , и объем элементарной ячейки уменьшаются (табл. 1) из-за большой разницы в ионных радиусах  $\text{La}^{3+}$  (1.13 Å) и  $\text{Ca}^{2+}$  (0.99 Å) (по Полингу [9]).

**Мессбауэровские исследования.** Мессбауэровские спектры легированных манганитов лантана  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Mn}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_3$  ( $x = 0.05, 0.10, 0.20$ ) стехиометрического состава предварительно были измерены при комнатной температуре в широком диапазоне скоростей ( $\pm 11$  мм/с). Спектры образцов представляли собой сильно уширенные квадрупольные дублеты, секстеты в спектрах отсутствовали.

Для более тщательного исследования были получены спектры образцов в узком диапазоне скоростей (рис. 1), которые хорошо совпадают с данными [8, 10]. Каждый спектр описан комбинацией трех квадрупольных дублетов, параметры



**Рис. 1.** Мессбауэровские спектры, измеренные при комнатной температуре, манганитов лантана стехиометрического состава, легированных Са с концентрацией  $x$ : а – 0.05; б – 0.10; в – 0.20.

которых представлены в табл. 2. Полученные значения изомерных сдвигов мессбауэровской линии для всех парциальных спектров соответствуют трехвалентным атомам железа в высокоспиновом состоянии.

В [11] было показано, что в манганите лантана, легированном двухвалентным элементом, с ростом содержания легирующего элемента растет количество ионов  $Mn^{4+}$ , а количество межузельного кислорода уменьшается. Это наблюдается по динамике изменения величины квадрупольного расщепления, отвечающей за искажение локальной симметрии окружения.

При исследовании базового соединения  $LaMnO_{3+\delta}$  с 1.5% Fe, замещающего ионы Mn, в

[10] было показано, что фазе II, в которой присутствуют только ян-теллеровские ионы  $Mn^{3+}$ , соответствует мессбауэровский спектр с максимальным квадрупольным расщеплением, т.е. с максимальным искажением локального окружения ионов железа, когда решетка сильно искажена за счет эффекта Яна–Теллера. В фазе I часть ионов  $Mn^{3+}$  переходит в  $Mn^{4+}$  (например, при окислении), орбитальный порядок, связанный с эффектом Яна–Теллера, разрушается, повышается симметрия решетки. Мессбауэровский спектр с минимальной величиной квадрупольного расщепления соответствует этой фазе. При переходе из фазы II в I появляется промежуточная фаза II\* [11], которой соответствует парциальный месс-

**Таблица 2.** Параметры парциальных спектров ядер  $^{57}Fe$  в  $La_{1-x}Ca_xMn_{0.98}Fe_{0.02}O_3$  ( $x = 0.05, 0.10, 0.20$ ) стехиометрического состава при комнатной температуре

№ парциального спектра	Параметры парциального спектра	$x$		
		0.05	0.10	0.20
1 (Фаза I)	$\delta_1$ , мм/с	$0.379 \pm 0.002$	$0.360 \pm 0.003$	$0.370 \pm 0.001$
	$\epsilon_1$ , мм/с	$0.169 \pm 0.005$	$0.174 \pm 0.005$	$0.121 \pm 0.002$
	$\Gamma_1$ , мм/с	$0.290 \pm 0.002$	$0.334 \pm 0.005$	$0.348 \pm 0.007$
	$I$ , %	$9.0 \pm 0.4$	$20.3 \pm 1.1$	$69.3 \pm 1.7$
2 (Фаза II*)	$\delta_2$ , мм/с	$0.379 \pm 0.002$	$0.382 \pm 0.001$	$0.369 \pm 0.002$
	$\epsilon_2$ , мм/с	$0.391 \pm 0.002$	$0.340 \pm 0.004$	$0.283 \pm 0.005$
	$\Gamma_2$ , мм/с	$0.290 \pm 0.002$	$0.334 \pm 0.005$	$0.348 \pm 0.007$
	$I$ , %	$34.5 \pm 0.5$	$50.4 \pm 0.9$	$26.2 \pm 1.3$
3 (Фаза II)	$\delta_3$ , мм/с	$0.377 \pm 0.001$	$0.375 \pm 0.002$	$0.357 \pm 0.009$
	$\epsilon_3$ , мм/с	$0.585 \pm 0.001$	$0.525 \pm 0.004$	$0.533 \pm 0.013$
	$\Gamma_3$ , мм/с	$0.290 \pm 0.002$	$0.334 \pm 0.005$	$0.348 \pm 0.007$
	$I$ , %	$56.5 \pm 0.5$	$29.3 \pm 0.8$	$4.4 \pm 0.5$

Примечание.  $\delta$  – сдвиг мессбауэровской линии,  $\epsilon$  – квадрупольное смещение,  $\Gamma$  – ширина мессбауэровской линии,  $I$  – относительная интенсивность парциального спектра.

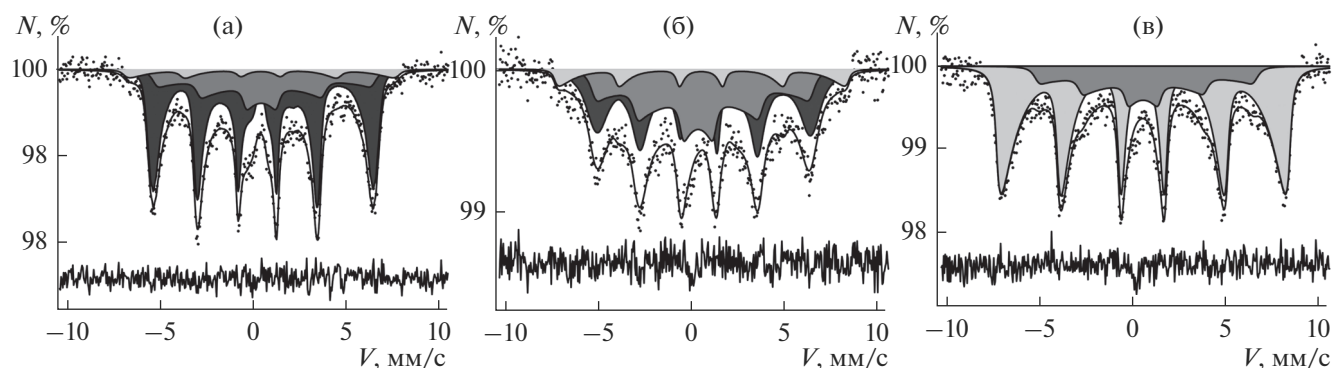


Рис. 2. Мессбауэровские спектры, измеренные при 80 К, манганитов лантана стехиометрического состава, легированных Са с концентрацией  $x$ : а – 0.05; б – 0.10; в – 0.20.

бауэровский спектр с промежуточным квадрупольным смещением.

По аналогии с [10] парциальный спектр 3 (табл. 2) с наибольшей величиной квадрупольного смещения соответствует ромбической фазе II. Парциальный спектр 1 с наименьшим значением квадрупольного смещения соответствует фазе I, парциальный спектр 2 – промежуточной фазе II\*. С ростом содержания Са наблюдается увеличение ширины мессбауэровской линии Г, вызванное локальной неоднородностью в окружении атомов железа.

Для подтверждения правильности интерпретации полученных экспериментальных данных с помощью программы Lattice [12] проведен расчет вкладов в компоненты тензора градиента электрического поля (ГЭП)  $\{V_{ij}\}$  точечных зарядов атомов кислорода  $V_{ij}^{\text{mon}}$ :

$$V_{ZZ} = (1 - \gamma_{\infty})V_{ij}^{\text{mon}},$$

где  $\gamma_{\infty} = -9.14$  – фактор антиэкранирования Штернхеймера [13]. Для расчета использовали формальные заряды атомов:  $Z_{\text{O}} = -2$ ,  $Z_{\text{La}} = +3$ ,  $Z_{\text{Ca}} = +2$ ,  $Z_{\text{Mn}} = +3$ . Данные о положениях атомов  $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{MnO}_3$  были выбраны согласно [14].

Величину квадрупольного смещения резонансных линий в спектре оценивали по формуле:

$$\epsilon_{\text{calc}} = \frac{e^2 Q V_{zz}}{4} \left( 1 + \frac{\eta^2}{3} \right)^{1/2},$$

где  $e$  – заряд электрона,  $Q = 0.21$  барн – квадрупольный момент ядра атома  $^{57}\text{Fe}$  в возбужденном состоянии [13],  $V_{zz}$  – главная компонента и  $\eta$  – параметр асимметрии тензора ГЭП. В результате расчета были получены величины квадрупольного смещения для фаз I и II:  $+0.096$  и  $+0.539$  соответственно. Данные расчетов хорошо коррелируют с полученными экспериментальными результатами (табл. 2), а также со значениями для образцов нестехиометрического состава [15].

Тензор ГЭП и оценка величины квадрупольного смещения в выбранной модели показывает, что величина смещения положительна и полуколичественно совпадает для образцов. Результаты расчетов показывают также, что различие квадрупольных смещений для фаз I и II определяется в первую очередь атомами кислорода, образующими искаженные в различной степени октаэдры.

Таким образом, в легированных образцах  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Mn}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_3$  стехиометрического состава при комнатной температуре формируется фазово-расслоенная система, состоящая из трех ромбических фаз, описываемых одной пространственной группой  $Pnma$ . При увеличении концентрации кальция в мессбауэровских спектрах изменяется соотношение парциальных спектров, т.е. изменяется соотношение фаз в образцах.

Для данных образцов были также проведены мессбауэровские измерения при температуре 80 К. Соответствующие мессбауэровские спектры приведены на рис. 2. Они представляют собой секстеты с уширенными линиями и имеют характерный релаксационный вид.

Обработку спектров всех образцов проводили путем одновременного восстановления распределения сверхтонкого магнитного поля в модели Гамильтона (парциальный спектр 3) и модельной расшифровки с использованием двух релаксационных спектров (парциальных спектров 1 и 2) в модели многоуровневой суперпарамагнитной релаксации [16]. Модель Гамильтона была использована для обработки спектра ромбической фазы II с наибольшим квадрупольным смещением при комнатной температуре (табл. 2), характеризующим наибольшее искажение локальной симметрии, и наименьшей напряженностью сверхтонкого магнитного поля (табл. 3). Необходимость использования этой модели вызвана достаточно большой энергией квадрупольного взаимодействия по сравнению с энергией магнитного взаимодействия, когда наблюдается нарушение экви-

дистантности в расположении компонент спектра по шкале доплеровских скоростей. Парциальный спектр 1 соответствует ромбической фазе I с наименьшим квадрупольным смещением при комнатной температуре (и наибольшей напряженностью сверхтонкого магнитного поля). Парциальный спектр 2 с промежуточным значением квадрупольного смещения при комнатной температуре (табл. 3) соответствует фазе II\* (табл. 2).

С ростом содержания кальция в образцах  $La_{1-x}Ca_xMn_{0.98}Fe_{0.02}O_3$  изменяются относительные вклады парциальных спектров при 80 К (табл. 3). Обработка спектра образца с  $x = 0.05$  показала, что фаза II превалирует, объем фазы I минимален. В спектре образца с  $x = 0.20$ , измеренного при 80 К, интенсивность парциального спектра 3, соответствующего ромбической фазе II, оказалась равной нулю. Это согласуется с данными, полученными при комнатной температуре (табл. 2), где в спектре образца с  $x = 0.20$  превалирует фаза I, а фаза II почти подавлена (интенсивность соответствующего дублета  $4.4 \pm 0.5\%$ ).

Из литературы известно [14], что при низких температурах фаза I переходит в ферромагнитное состояние, а фаза II – в антиферромагнитное. Сверхтонкие магнитные поля и вклады каждого парциального спектра (каждой фазы) для образцов  $La_{1-x}Ca_xMn_{0.98}Fe_{0.02}O_3$  ( $x = 0.05, 0.10, 0.20$ ) стехиометрического состава, измеренных при 80 К, приведены в табл. 3. Исходя из полученных результатов и опираясь на литературные данные, можно считать, что при низких температурах фаза I (парциальный спектр 1) переходит в ферромагнитное состояние и имеет максимальную напряженность сверхтонкого магнитного поля. Фаза II (парциальный спектр 3) переходит в антиферромагнитное состояние и имеет минимальную напряженность сверхтонкого магнитного поля (табл. 3). Поскольку сверхтонкие поля парциальных спектров 2 и 3 близки, то можно предположить, что фаза II\* (парциальный спектр 2) при низких температурах также переходит в антиферромагнитное состояние.

Релаксационный характер низкотемпературных спектров фаз I и II\* может быть связан с наличием небольших магнитных кластеров разных размеров, которые ведут себя подобно суперпарамагнитным частицам. Существование аналогичных магнитных кластеров в системах легированных манганитов лантана было выявлено в [17–19].

В модели многоуровневой суперпарамагнитной релаксации был рассчитан варьируемый параметр  $\alpha$  (как в [15]), равный отношению энергии магнитной анизотропии к энергии тепловых колебаний, который составляет  $\sim 4$  для фазы I и  $\sim 1$  для фазы II\*. Если предположить, что константы магнитной анизотропии для этих фаз существенно не различаются, можно утверждать, что размеры областей магнитных кластеров отличаются в

**Таблица 3.** Сверхтонкое магнитное поле  $H_n$  и вклад каждого парциального спектра (каждой фазы)  $I$  для образцов стехиометрического состава  $La_{1-x}Ca_xMn_{0.98}Fe_{0.02}O_3$  ( $x = 0.05, 0.10, 0.20$ ) при 80 К

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

Примечание. fix – фиксированное значение.

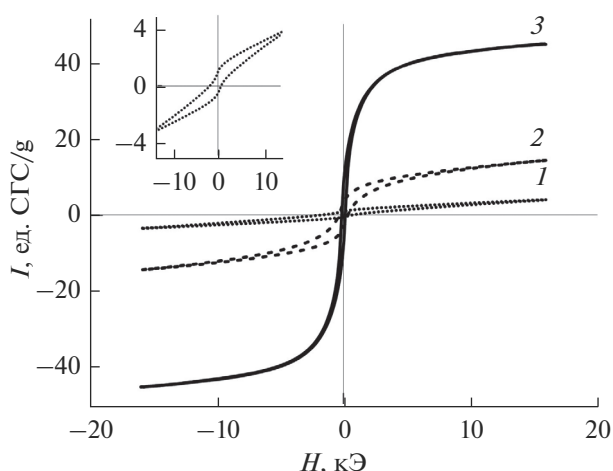
четыре раза. По предварительным оценкам скорость релаксации для фазы II\* заметно больше, чем для фазы I.

Таким образом, мессбауэровские исследования легированных кальцием манганитов лантана стехиометрического состава показали, что при низких температурах каждая ромбическая фаза переходит в соответствующее магнитное состояние.

**Магнитные исследования.** Для подтверждения результатов, полученных методом мессбауэровской спектроскопии, дополнительно были проведены магнитные исследования образцов  $La_{1-x}Ca_xMn_{0.98}Fe_{0.02}O_3$  ( $x = 0.05, 0.10, 0.20$ ) стехиометрического состава. Для каждого из образцов были измерены петли гистерезиса при температуре 100 К в полях до 16 кЭ и температурные зависимости намагниченности во внешнем магнитном поле 100 Э в режимах ZFC/FC в диапазоне температур от 100 до 300 К в поле 100 Э.

Петли гистерезиса всех образцов представлены на рис. 3. Такой вид петель характерен для наноструктурных магнитных материалов, содержащих магнитомягкую ферромагнитную и высокоанизотропную антиферромагнитную фазу. На вставке рис. 3 в крупном масштабе показан фрагмент петли для образца с  $x = 0.05$ , на которой наблюдается заметное смещение петли гистерезиса перемагничивания относительно оси полей. Такое смещение петли по полю указывает на наличие двухфазного магнитного (ферромагнитного–антиферромагнитного) состояния [20].

Для образцов  $La_{1-x}Ca_xMn_{0.98}Fe_{0.02}O_3$  стехиометрического состава характерно наличие магнитной анизотропии, которая приводит к появлению заметной коэрцитивной силы. С уменьшением содержания Ca коэрцитивная сила  $H_c$  растет (табл. 4). Высокое коэрцитивное поле образца с  $x = 0.05$  характерно для магнитотвердых материалов ( $H_c = 1235$  Э), что подтверждает его антиферромагнитное поведение. Образцы с  $x = 0.10$  и  $0.20$  являются магнитомягкими (табл. 4).



**Рис. 3.** Петли гистерезиса, измеренные при 100 К, для легированных кальцием манганитов лантана стехиометрического состава с  $x$ : 0.05 (1); 0.10 (2); 0.20 (3). На вставке показан в крупном масштабе фрагмент петли для образца с  $x = 0.05$ .

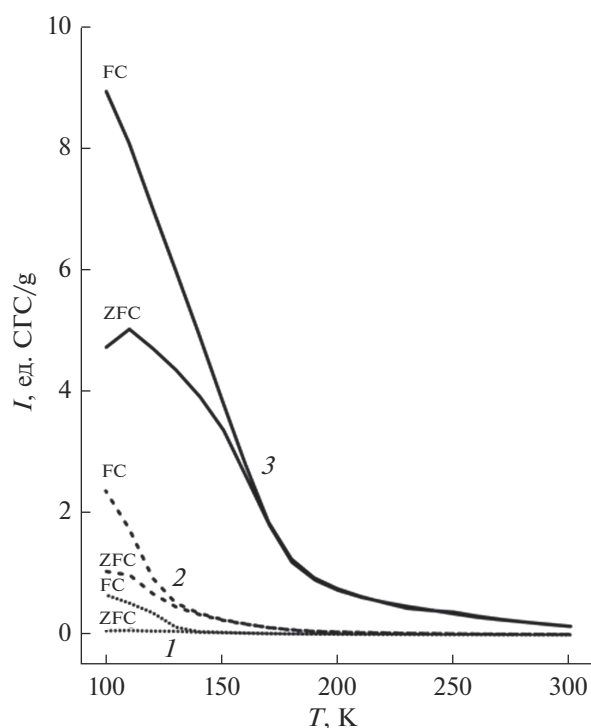
Кроме того, с ростом концентрации кальция наблюдается увеличение намагниченности насыщения (табл. 4), что связано с уменьшением относительного содержания фаз II и II\*, обладающих антиферромагнитным упорядочением, и преобладанием фазы I с ферромагнитным упорядочением. Образец с  $x = 0.05$  проявляет антиферромагнитное поведение (относительное содержание фазы I с ферромагнитным упорядочением при комнатной температуре составляет по мессбауэровским данным  $9.0 \pm 0.4\%$ ) в отличие от образца с  $x = 0.20$ , который демонстрирует ферромагнитное поведение (относительное содержание фазы I составляет  $69.3 \pm 1.7\%$ ).

Нужно отметить, что в случае аналогичных образцов нестехиометрического состава [15] с ростом концентрации легирующего элемента наблюдалось увеличение коэрцитивной силы от 44 до 71 Э. Образцы нестехиометрического состава характеризуются большими значениями намагниченности насыщения, что обусловлено ферромагнитным упорядочением магнитных моментов в этих образцах.

Измерения температурной зависимости намагниченности насыщения во внешнем магнит-

**Таблица 4.** Коэрцитивная сила  $H_c$ , намагниченность насыщения  $I_s$  при температуре 100 К в поле 16 кЭ, температура блокировки  $T_b$  для  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Mn}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_3$  ( $x = 0.05, 0.10, 0.20$ ) стехиометрического состава

$x$	$H_c$ , Э	$I_s$ , ед. СГС/г	$T_b$ , К
0.05	$1235 \pm 12$	$1.6 \pm 0.5$	$140 \pm 2$
0.10	$255 \pm 9$	$8.8 \pm 1.0$	$160 \pm 2$
0.20	$128 \pm 5$	$39 \pm 4$	$170 \pm 3$



**Рис. 4.** Температурные зависимости намагниченности (ZFC/FC-измерения) в поле 100 Э для легированных кальцием манганитов лантана стехиометрического состава с  $x$ : 0.05 (1); 0.10 (2); 0.20 (3).

ном поле 100 Э в режимах ZFC/FC проведены в диапазоне температур 100–300 К (рис. 4). Для всех образцов характерна расхожимость зависимостей ZFC/FC. Это означает, что данные образцы демонстрируют суперпарамагнитное поведение, что также подтверждается данными мессбауэровской спектроскопии. С ростом содержания Ca температура блокировки возрастает (табл. 4).

Таким образом, из полученных данных следует, что при низких температурах ромбическая фаза переходит в ферромагнитное состояние, а фазы II\*, II – в антиферромагнитное. С ростом концентрации кальция возрастает относительное содержание фазы с ферромагнитным упорядочением.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные мессбауэровские и магнитные исследования легированных манганитов лантана  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Mn}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_3$  ( $x = 0.05, 0.10, 0.20$ ) стехиометрического состава показали следующее. В исследуемом оксиде после удаления межузельного кислорода в результате вакуумного отжига происходит структурное фазовое расслоение – образуются три ромбические фазы (I, II и II\*), описываемые одной пр. гр. *Rnma* и характеризующиеся различными типами магнитного упорядочения при низких температурах. При температуре 80 К образцы стехиометрического состава демонстри-



руют релаксационное поведение, которое может быть обусловлено наличием малоразмерных магнитных кластеров. Проведенные оценки показывают, что фаза I характеризуется большим размером области магнитных кластеров, чем фаза II\*, и, соответственно, меньшим значением скорости релаксации. Магнитные измерения указывают на наличие при низких температурах двухфазного ферромагнитного—антиферромагнитного состояния, что подтверждается мессбауэровскими данными для 80 К. С ростом содержания Ca увеличивается относительное содержание ферромагнитной фазы, возрастает намагниченность и температура блокировки. Магнитные исследования подтверждают сосуществование нескольких структурных фаз в системе, характеризующихся различными типами магнитного упорядочения.

Таким образом, расширена область концентраций в сторону уменьшения количества легирующего элемента в образцах стехиометрического состава. Это позволило изучить динамику изменения структуры и магнитных свойств в зависимости от содержания легирующего элемента, выявить в образцах стехиометрического состава при малом количестве легирующего элемента конкурирующие процессы — влияние эффекта Яна—Теллера (орбитальный порядок) и появление ионов  $Mn^{4+}$  (разрушение орбитального порядка).

#### БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность д. ф.-м. н. Г.Е. Абросимовой за помощь при обработке рентгеновских данных, профессору Н.С. Перову за обсуждение результатов магнитных измерений.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Локтев В.М., Погорелов Ю.Г. // Физика низких температур. 2000. Т. 26. № 3. С. 231.
2. Moussa F., Hennion M., Biotteau G. et al. // Phys. Rev. B. 1999. V. 60. P. 12299.
3. Polishchuk D.M., Tovstolytkin A.I., Fertman E. et al. // J. Magn. Mater. 2012. V. 324. № 24. P. 4225.
4. Дубинин С.Ф., Королев А.В., Теплоухов С.Г. и др. // ФТТ. 2008. Т. 50. № 1. С. 69.
5. Arkhipov V.E., Bebenin N.G., Dyakina V.P. et al. // Phys. Rev. B. 2000. V. 61. № 17. P. 11229.
6. Beznosov A.B., Fertman E.L., Desnenko V.A. et al. // Fiz. Nizk. Temp. 2009. V. 35. № 6. P. 571.
7. Matsnev M.E., Rusakov V.S. // AIP Conf. Proceed. 2012. V. 1489. P. 178.
8. Sedykh V.D. // AIP Conf. Proceed. 2014. V. 1622. P. 72.
9. Коттон Ф., Уилкинсон Дж. Современная неорганическая химия. М.: Мир, 1969. 224 с.
10. Седых В.Д., Русаков В.С., Зверькова И.И. и др. // ФТТ. 2011. Т. 53. № 7. С. 1367.
11. Sedykh V., Abrosimova G.E., Shekhtman V.Sh. et al. // Physica C. 2005. V. 418. № 3–4. P. 144.
12. Русаков В.С., Гапочка А.М. Св. гос. регистрации программы для ЭВМ (Lattice) № 2016661909 от 25.10.2016 г.
13. Gutlich P., Bill E., Trautwein A.X. Mössbauer Spectroscopy and Transition Metal Chemistry Fundamentals and Applications. Berlin, Heidelberg: Springer–Verlag, 2011.
14. Huang Q., Santoro A., Lynn J.W. et al. // Phys. Rev. B. 1997. V. 55. P. 14987.
15. Пчелина Д.И., Медвецкая И.Ю., Чистякова Н.И. и др. // Поверхность. Рентген-, синхротр. и нейтрон. исслед. 2018. № 11. С. 3. doi 10.1134/S020735281811015X
16. Jones D.H., Srivastava K.K.P. // Phys. Rev. B. 1986. V. 34. P. 7542.
17. Hannover B., Marest G., Greneche J.M. et al. // Phys. Rev. B. 2000. V. 61. P. 9613.
18. Barandiarán J.M., Greneche J.M., Hernández T. et al. // Phys. Condens. Matter. 2002. V. 14. № 47. P. 12563.
19. Junga G., Markovich V., Yuzhelevski Y. et al. // J. Magn. Mater. 2004. V. 272–276. P. 1800.
20. Kouvel J.S. // J. Phys. Chem. Solids. 1961. V. 21. № 1–2. P. 57.

## Mössbauer and Magnetic Studies of Doped Lanthanum Manganite $La_{1-x}Ca_xMn_{0.98}Fe_{0.02}O_3$ ( $x = 0.05, 0.10, 0.20$ ): II. Stoichiometric Composition and Phase Segregation

D. I. Pchelina, I. Yu. Medvetskaya, N. I. Chistyakova, V. S. Rusakov, V. D. Sedykh, Yu. A. Alekhina

Phase segregation in doped lanthanum manganite of a stoichiometric composition  $La_{1-x}Ca_xMn_{0.98}Fe_{0.02}O_3$  ( $x = 0.05, 0.10, 0.20$ ) has been studied in a wide temperature range by Mössbauer spectroscopy, X-ray diffraction analysis, and magnetic methods. The structural phase segregation is a coexistence of three orthorhombic phases, I, II, and II\*, described by the same space group  $Pnma$  and characterized by different types of magnetic ordering at low temperatures. The phase I transits to ferromagnetic state with a decrease in temperature and phases II and II\* become antiferromagnetic. At 80 K, stoichiometric samples demonstrate a relaxation behavior which can be due to the presence of small-sized magnetic clusters. The relative content of the ferromagnetic phase increases with increasing in Ca content, and the temperature of its magnetic transition rises.

**Keywords:** doped lanthanum manganites, phase separation, Mössbauer spectroscopy, magnetic properties, superparamagnetism.