

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В. ЛОМОНОСОВА

На правах рукописи

ПЧЕЛИНА ДИАНА ИГОРЕВНА

**СТРУКТУРНЫЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА
ЛЕГИРОВАННЫХ МАНГАНИТОВ ЛАНТАНА:**

$\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_{3+\delta}$ ($\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}; x = 0.05, 0.10, 0.20$)

01.04.07 – физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Москва – 2022

Работа выполнена на кафедре общей физики физического факультета
Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова

Научный руководитель — Чистякова Наталия Игоревна, кандидат физико-математических наук, доцент.

Официальные оппоненты — Новакова Алла Андреевна, доктор физико-математических наук, профессор, МГУ имени М.В. Ломоносова, Физический факультет, кафедра физики твердого тела, главный научный сотрудник

Воронина Елена Валентиновна, доктор физико-математических наук, старший научный сотрудник, Институт физики Казанского (Приволжского) федерального университета, заведующий кафедрой физики твердого тела

Габбасов Рауль Рамилевич, кандидат физико-математических наук, НИЦ «Курчатовский институт», начальник группы мессбауэровской спектроскопии КК НБИКС-пт

Защита диссертации состоится «23» июня 2022 г. в 15:30 часов на заседании диссертационного совета МГУ.01.01 Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова по адресу: г. Москва, Ленинские горы, д.1 стр. 2, физический факультет, ауд._____

Е-mail: malyshkinaia@my.msu.ru

С диссертацией можно ознакомиться в отделе диссертаций научной библиотеки МГУ имени М.В. Ломоносова (Ломоносовский просп., д. 27) и на сайте ИАС «ИСТИНА»: <https://istina.msu.ru/dissertations/460462407/>

Автореферат разослан « » мая 2022 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат физико-математических наук

И.А. Малышкина

Общая характеристика работы

Актуальность темы диссертации. Интерес к смешанно-валентным манганитам редкоземельных элементов, содержащих ян-теллеровские ионы Mn^{3+} ($3d^4$) и Mn^{4+} ($3d^3$), связан с большим разнообразием проявляемых ими физических свойств. Наиболее известными представителями этих соединений являются перовскитоподобные манганиты лантана $La_{1-x}A_xMnO_3$, где A – ион щелочноземельного металла (Ca^{2+} , Sr^{2+} или Ba^{2+}), играющие значительную роль как в фундаментальной, так и в прикладной науке. Большое внимание этот класс магнитных материалов привлек к себе после открытия в них эффекта колоссального магнитосопротивления [1], высокой электропроводности [2] и необычных электрокаталитических свойств [3], что служит основой для развития новых технических приложений. Легированные манганиты лантана используются в устройствах записи информации и твердотельных накопителях памяти [4], в устройствах спинтроники [5], для создания на их основе цифровых микросхем с магнитооптическими преобразователями [6], а также в качестве катодов твердооксидных топливных элементов [7], селективных кислородных транспортных мембран в топливных системах [8], для фотокатализа и каталитического окисления летучих органических соединений [9], создания термостабилизирующих покрытий [10], производства водорода с помощью солнечной энергии и магнитной гипертермии [11,12].

Эти и другие привлекательные свойства манганитов лантана связаны с кооперативным эффектом Яна-Теллера – орбитальным упорядочением ионов Mn^{3+} и зарядовым упорядочением Mn^{3+}/Mn^{4+} [13]. Орбитальное упорядочение, вызванное эффектом Яна-Теллера, приводит к сильным искажениям кристаллической решетки. Появление ионов Mn^{4+} приводит к разрушению орбитального порядка и переходу к более симметричному окружению. Особые формы зарядового упорядочения являются общим проявлением сильных корреляций между решеточными, магнитными и

электронными подсистемами в легированных манганитах лантана [14]. Важнейшими механизмами формирования магнитных и транспортных свойств манганитов являются двойное обменное и суперобменное взаимодействия, происходящие в системе "локализованный магнитный ион – кислород" [15]. Гетеровалентное замещение La^{3+} на A^{2+} приводит к частичному окислению Mn^{3+} до Mn^{4+} и появлению кислородных вакансий, связанных с высокоспиновой конфигурацией Mn^{3+} (переход делокализованного электрона с p -уровня O на d -уровень Mn) [1]. Варьирование в широких пределах концентраций легирующего элемента A существенно меняет свойства данных материалов, что приводит к постановке разнообразных задач в физике сильнокоррелированных систем.

Исследования соединений стехиометрического состава с малым содержанием легирующего элемента представлены в литературе крайне мало [16-18]. Однако, именно в этой области концентраций наблюдается ряд необычных физических свойств, в том числе формирование фазового-расслоенного состояния. Образование этих состояний существенно влияет на физические свойства легированных соединений: появляются сильные искажения атомных конфигураций, аномалии магнитных свойств. Вопрос о причине возникновения наблюдаемых эффектов ставит ряд интересных задач для современной физики конденсированного состояния вещества, поскольку без понимания фундаментальных механизмов их возникновения невозможен синтез материалов с требуемыми физическими свойствами для практических приложений. Однако, область низких концентраций легирующего элемента, особенно соединений стехиометрического состава, остаётся недостаточно изученной. Исследования этого направления могут выявить ряд новых свойств манганитов, особенно при низких температурах.

Другой, не менее важной задачей в исследованиях манганитов, является выяснение механизмов взаимосвязи между кристаллической структурой и магнитными свойствами. До сих пор остаются вопросы о причинах появления

спонтанной намагниченности в системе легированных манганитов лантана, механизмах магнитных фазовых переходов и релаксационных процессах.

Цель работы. Цель диссертационной работы состояла в комплексном исследовании (включающим зондовую мессбауэровскую спектроскопию на ядрах ^{57}Fe , магнитные измерения, рентгеновскую дифракцию и сканирующую электронную микроскопию) структурных и магнитных свойств образцов легированных двухвалентными щелочноземельными элементами манганитов лантана $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_{3+\delta}$ ($\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}$; $x = 0.05, 0.10, 0.20$) нестехиометрического ($\delta \neq 0$) и стехиометрического ($\delta = 0$) составов в диапазоне температур, включающем температуры магнитных фазовых переходов.

Для достижения поставленной цели решались **следующие задачи:**

1. Провести мессбауэровские исследования на ядрах ^{57}Fe зондовых атомов Fe в манганитах лантана, легированных атомами стронция и кальция: измерить спектры в диапазоне температур, включающем температуры магнитных фазовых переходов, расшифровать и проанализировать полученные данные об электрических и магнитных сверхтонких взаимодействиях. Выявить изменения сверхтонких параметров спектров от степени легирования и условий термообработки. Рассчитать компоненты тензора градиента электрического поля на ядрах зондовых атомов Fe в позициях Mn для фаз *PnmaI* и *PnmaII*. Сравнить результаты теоретических расчетов с экспериментальными данными.

2. Провести исследования полевых и температурных зависимостей магнитных свойств образцов легированных манганитов лантана в широкой температурной области. Охарактеризовать магнитную структуру образцов до и после вакуумного отжига, и определить параметры магнитной анизотропии. Выявить закономерности поведения магнитных характеристик в зависимости от степени легирования щелочноземельными элементами и провести их анализ с учетом роли двойного и суперобменного взаимодействий.

3. Выявить образование фазово-расслоенной системы с различными структурными фазами, характеризующимися различным типом магнитного

упорядочения. Установить корреляции структурных и магнитных свойств исследуемых систем.

4. Провести исследования динамики изменения структурных параметров легированных манганитов в зависимости от температурной обработки образцов.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Все исследованные манганиты лантана нестехиометрического состава являются однофазными с ромбоэдрической структурой (пр. гр. $R\bar{3}c$), которые претерпевают переход из ферромагнитного в парамагнитное состояние при температурах от 186 до 274 К для соединения, легированного атомами стронция, и от 214 до 225 К – атомами кальция. Исключением является манганит лантана $\text{La}_{0.80}\text{Ca}_{0.20}\text{MnO}_{3+\delta}$, являющийся орторомбическим перовскитом (пр. гр. $PnmaI$) с температурой Кюри $T_C = 192 \pm 2$ К.

2. Вакуумный отжиг при 650°C исходных легированных манганитов лантана нестехиометрического состава приводит к формированию фазово-расслоенных систем, представляющих собой совокупности орторомбических фаз (пр. гр. $PnmaI$, $PnmaII^*$ и $PnmaII$) с разным ферромагнитным и антиферромагнитным расположением спиновых моментов атомов марганца. Температуры Кюри T_C и Нееля T_N для таких систем находятся в интервале от 146 до 188 К и от 119 до 134 К соответственно.

3. Изменения электрических и магнитных сверхтонких параметров спектров ядер ^{57}Fe в различных фазах, формирующихся в манганитах лантана, легированных стронцием и кальцием, в зависимости от типа и содержания легирующего элемента и условий температурной обработки. Соотношения между величинами квадрупольного расщепления: $\Delta(PnmaII) > \Delta(PnmaII^*) > \Delta(PnmaI)$, и сверхтонкого магнитного поля: $H_n(PnmaI) > H_n(PnmaII^*) > H_n(PnmaII)$.

4. Данные расчета тензора градиента электрического поля на ядрах ^{57}Fe зондовых атомов Fe в позициях Mn для фаз пр. гр. $PnmaI$ и $PnmaII$

манганита лантана. Результат сравнения с полученными данными мессбауэровских исследований манганитов, легированных атомами стронция и кальция.

5. Магнитостатические и магнитодинамические характеристики легированных манганитов лантана. Трансформация магнитной структуры в зависимости от концентрации легирующего элемента и условий отжига. Результаты расчета эффективных констант магнитной анизотропии, определения намагниченности насыщения и коэрцитивных сил для исследованных соединений.

6. Магнитные фазовые диаграммы для легированных атомами стронция и кальция манганитов лантана стехиометрического состава.

7. Формирование ферромагнитных кластеров в суперпарамагнитном состоянии в легированных манганитах лантана. Размер кластеров в исследуемых соединениях для фаз с пр. гр $R\text{-}3c$ не зависит от содержания легирующего элемента и равен ~ 6 нм; размеры кластеров для фаз с пр.гр. $Pnma$ варьируются в пределах $3\div 5$ нм.

Научная новизна. Впервые с помощью методов зондовой мессбауэровской спектроскопии, магнитных измерений, рентгеновской дифракции и сканирующей электронной микроскопии проведено исследование структурных и магнитных свойств манганитов лантана нестехиометрического и стехиометрического составов $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_{3+\delta}$ при малой концентрации гетеровалентного легирующего элемента $A = \text{Ca}, \text{Sr}$ в широком диапазоне температур, включающем температуры магнитных фазовых переходов. Такое комплексное исследование позволило выявить новые свойства этих соединений и установить основные механизмы, ответственные за формирование в них различных типов магнитного упорядочения, а также получить и проанализировать электрические и магнитные сверхтонкие взаимодействия ядер ^{57}Fe зондовых атомов Fe.

Научная и практическая значимость. Проведенные в настоящей работе комплексные исследования гетеровалентно легированных манганитов лантана нестехиометрического и стехиометрического составов расширяют понимание механизмов формирования различных типов магнитных упорядочений, позволяют приблизиться к возможности создания материалов с необходимыми для практического применения заданными свойствами. Исследования легированных манганитов лантана с различным содержанием кислорода имеют потенциальную ценность для создания каталитических элементов, используемых в устройствах топливной энергетики. Рассмотренные в работе размерные эффекты имеют ценность для связанных с интеграцией и миниатюризацией разработок современных электронных устройств.

Достоверность и обоснованность результатов. Достоверность и обоснованность полученных результатов и выводов подтверждается применением комплекса взаимодополняющих методов исследования (мессбауэровская спектроскопия, магнитные измерения, рентгеновская дифракция и электронная микроскопия), проведенного на современном научном оборудовании. Обработка и анализ данных проводились с использованием современных математических и программных средств, позволяющих учитывать априорную информацию об объекте исследования. Достоверность результатов обусловлена также хорошей воспроизводимостью экспериментальных данных, их внутренней непротиворечивостью и согласованностью с известными литературными данными. Результаты, изложенные в диссертационной работе, многократно докладывались на международных конференциях и опубликованы в высокорейтинговых научных журналах.

Апробация работы. Основные результаты работы докладывались на 9 международных научных конференциях: International conference on the applications of the Mossbauer effect ICAME 2017 (Санкт Петербург, Россия,

2017); Mossbauer Spectroscopy in Materials Science (Prague, Czech Republic, 2018); XV Международная конференция «Мессбауэровская спектроскопия и ее применения» (Сочи, Россия, 2018); Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых "Ломоносов – 2019" (Москва, Россия, 2019); 5th Mediterranean Conference on the Applications of the Mossbauer Effect and 41st Workshop of the French speaking Group of Mossbauer Spectroscopy (Монпелье, Франция, 2019); Восьмая Международная конференция «Кристаллофизика и деформационное поведение перспективных материалов» (Москва, Россия, 2019); Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых "Ломоносов – 2021" (Москва, Россия, 2021); II Международная конференция «Физика конденсированных состояний» (Черноголовка, Россия, 2021); 36th International Conference on the Applications of the Mössbauer Effect, ICAME 2021 (Брасов, Румыния, 2021).

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 14 печатных работ, в том числе 5 статей [A1–A5] в рецензируемых научных изданиях, индексирующихся в базах данных Web of Science, Scopus и RSCI и 9 тезисов докладов. Список основных публикаций представлен в конце автореферата.

Личный вклад. Автором совместно с научным руководителем сформулированы цель и задачи исследований. Все изложенные в диссертационной работе основные результаты исследований легированных манганитов лантана получены автором лично, либо при его непосредственном участии. Автор непосредственно участвовал в обсуждениях полученных данных, подготовке научных докладов и статей по результатам исследований.

Структура и объём работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, списка публикаций автора по теме диссертационной работы, списка литературы из 113 наименований. Работа изложена на 159 страницах, включает 51 рисунок и 21 таблицу.

Краткое содержание работы

Во введении обоснована актуальность выбранной темы диссертационной работы, сформулированы цели и задачи работы, основные положения, выносимые на защиту. Также отмечены научная новизна и практическая значимость полученных результатов. Приведены сведения о структуре и содержании диссертации.

В первой главе проведен анализ текущего состояния исследований структурных и магнитных превращений в перовскитоподобных манганитах лантана. В §1.1 описываются кристаллографические особенности и структурные искажения манганитов лантана. В этих соединениях установлен набор структурных модификаций, различия между которыми подробно разобраны в параграфе. В §1.2 описываются факторы, влияющие на структурные превращения в манганитах лантана. В §1.3 приводятся теоретические основы магнитных и транспортных свойств соединений, рассматриваются механизмы обменных взаимодействий. Релаксационные процессы в легированных манганитах лантана описаны в §1.4.

Вторая глава посвящена описанию способов получения образцов манганитов лантана $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_{3+\delta}$ ($\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}$; $x = 0.05, 0.10, 0.20$) и использованных методов исследования. В §2.1 приводится описание условий синтеза и рентгеноструктурная аттестация образцов. §2.2 содержит описание мессбауэровского спектрометра, дополнительного оборудования. Анализ экспериментальных данных проводился модельной расшифровкой сверхтонких параметров парциальных спектров и восстановлением распределений сверхтонких параметров, в том числе с использованием модели многоуровневой суперпарамагнитной релаксации [19] и модели Гамильтона [20]. §2.3 содержит описание протокола проведения *in situ* рентгендифракционных исследований. В §2.4 описана методика проведения магнитных исследований и использованное оборудование. Проведение

исследований при помощи сканирующей электронной микроскопии описано в §2.5.

Третья глава посвящена исследованиям структурных и магнитных свойств легированных манганитов лантана $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3+\delta}$ ($x = 0.05, 0.10, 0.20$) нестехиометрического (исходных, $\delta \neq 0$) и стехиометрического (отожжённых в вакууме, $\delta = 0$) составов в широкой области температур. Также приведены исследования динамики изменения структурных параметров и физических свойств легированных манганитов лантана в зависимости от условий вакуумного отжига.

В §3.1 представлены результаты анализа данных электрических сверхтонких взаимодействий ядер ^{57}Fe зондовых атомов Fe в лантан-стронциевых манганитах. Для всех образцов получены мессбауэровские спектры при $T = 300$ К. Установлено, что значения квадрупольного расщепления Δ_{max} , соответствующие ромбоэдрической фазе $R\text{-}3c$, уменьшаются с увеличением концентрации стронция, что обусловлено уменьшением искажения ближайшего окружения ионов железа, и, соответственно, градиента электрического поля в области расположения ядра атома ^{57}Fe за счет пространственного перераспределения заряда окружающих атомов.

Было выявлено, что вакуумный отжиг образцов легированных манганитов лантана с $x = 0.05$ и $x = 0.10$ при 650°C в течение 15 часов приводит к удалению межузельного кислорода ($\delta = 0$) и к формированию фазово-расслоенных систем, представляющих собой совокупности орторомбических фаз (пр. гр. $Pnma$). Образец с $x = 0.20$ после вакуумного отжига в тех же условиях сохраняет свою структуру (пр. гр. $R\text{-}3c$). Установлено, что квадрупольный дублет с наибольшим значением Δ соответствует фазе $PnmaII$ с максимальными искажениями решетки, связанными с эффектом Яна-Теллера; дублет с наименьшим значением Δ соответствует фазе $PnmaI$ с минимальным искажением решетки, промежуточное значение Δ относится к фазе $PnmaII^*$. Определены

относительные интенсивности парциальных спектров, соответствующих каждой из структурных фаз (Рисунок 1).

В §3.2 представлены результаты анализа данных магнитных сверхтонких взаимодействий ядер ^{57}Fe в лантан-стронциевых манганитах. Установлено, что в образцах нестехиометрического состава с ростом концентрации стронция уменьшается искажение октаэдрического кислородного окружения атомов Fe. При низких температурах (~ 80 К) мессбауэровские спектры ядер ^{57}Fe , полученные для исходных образцов, являются спектрами релаксационного типа. Выявлено динамическое поведение магнитных флуктуаций в ромбоэдрической фазе соединения, что обусловлено наличием небольших магнитных кластеров, которые находятся

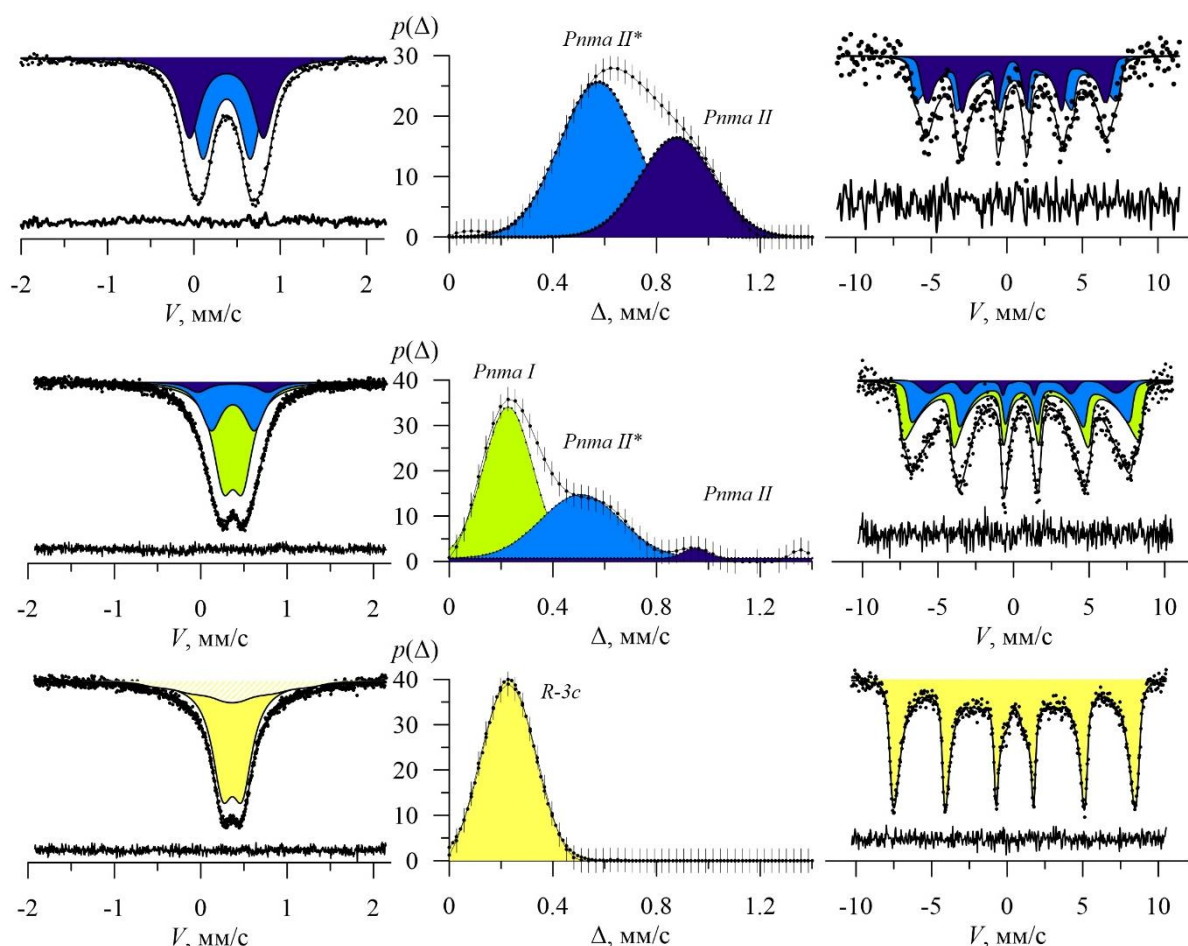


Рисунок 1. Результат расшифровки мессбауэровских спектров ядер ^{57}Fe в образцах $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ стехиометрического состава. Слева и справа представлены спектры, измеренные при 300 К и 80 К, по центру – распределения $p(\Delta)$ квадрупольных расщеплений.

в суперпарамагнитном состоянии. Определен параметр релаксации α , который увеличивается с ростом концентрации стронция.

Показано, что в спектре образца с $x = 0.05$ стехиометрического состава вклады орторомбических фаз $PnmaII^*$ и $PnmaI$ почти одинаковы. Для образца с $x = 0.10$ преобладающей фазой является $PnmaI$. При $x > 0.10$ исчезают все орторомбические фазы и формируется только ромбоэдрическая фаза $R-3c$ (Рисунок 1). Показано, что при низких температурах $PnmaI$ переходит в ферромагнитное состояние, и сверхтонкое магнитное поле на ядрах ^{57}Fe в этой структуре имеет максимальную величину. $PnmaII$ переходит в антиферромагнитное состояние с минимальным значением сверхтонкого магнитного поля на ядрах ^{57}Fe в этой структуре. Фаза $PnmaII^*$ при низких температурах характеризуется промежуточным значением сверхтонкого магнитного поля. Релаксационный характер низкотемпературных спектров фаз $PnmaI$ и $PnmaII^*$ связан с наличием небольших магнитных кластеров, как и в случае с ромбоэдрической фазой $R-3c$. Для всех фаз был рассчитан релаксационный параметр α .

В §3.3 приведены температурные зависимости динамической магнитной восприимчивости исследуемых образцов. При $T = 300$ К образцы $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3+\delta}$ ($x = 0.05, 0.10, 0.20$) и $\text{La}_{0.80}\text{Sr}_{0.20}\text{MnO}_3$ являются однофазными парамагнетиками. При понижении температуры наблюдается фазовый переход из парамагнитного в ферромагнитное состояние. Образцы после вакуумного отжига при $T = 300$ К являются парамагнетиками, состоящими из двух фаз ($PnmaII$ и $PnmaII^*$) для $\text{La}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{MnO}_3$, и из трех фаз ($PnmaII$, $PnmaII^*$, $PnmaI$) для $\text{La}_{0.90}\text{Sr}_{0.10}\text{MnO}_3$. Получены температуры Кюри T_C для фаз $R-3c$, значения которых увеличиваются с ростом концентрации стронция. Для исходного образца и образца после отжига с $x = 0.20$ T_C практически одинаковая. Для фазово-расслоенных систем в структуре образцов стехиометрического состава были определены температуры Нееля T_N и Кюри T_C . Впервые установлено, что магнитное упорядочение фазы $PnmaII^*$ – антиферромагнитное.

В §3.4 представлены полевые и температурные зависимости магнитостатических характеристик $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3+\delta}$ (Рисунок 2). Для всех образцов определены значения намагниченности насыщения, коэрцитивной силы и константы магнитной анизотропии. Установлено, что в образцах после отжига наблюдаются гораздо более низкие значения намагниченности в максимальном поле по сравнению с исходными образцами. Показано, что петля гистерезиса образцов с $x = 0.05$ и $x = 0.10$ при 100К имеет форму, характерную для образцов с антиферромагнитным типом упорядочения с наличием нескомпенсированного магнитного момента и большой коэрцитивной силой. С ростом концентрации стронция для образцов

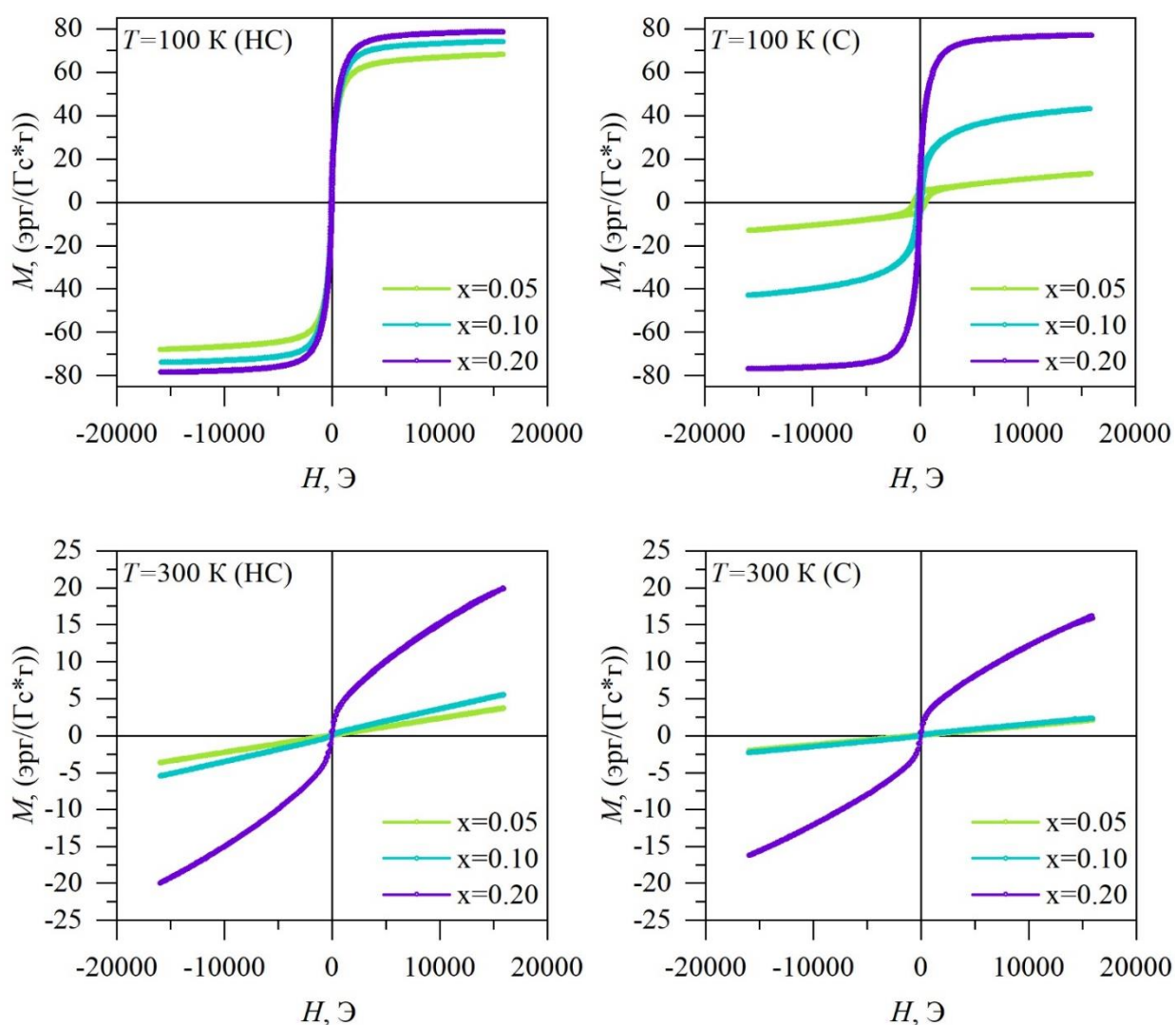


Рисунок 2. Петли гистерезиса при 300 К и 100 К для всех образцов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3+\delta}$ нестехиометрического (НС) и стехиометрического (С) составов.

стехиометрического состава растет намагниченность насыщения и уменьшается коэрцитивная сила, что связано с уменьшением относительного содержания фаз $PnmaII$ и $PnmaII^*$ с антиферромагнитным упорядочением и преобладанием фазы $PnmaI$ с ферромагнитным упорядочением. Сосуществование антиферро- и ферромагнитной фазы в одном образце приводит к наличию однонаправленной анизотропии (за счет обмена между атомами антиферромагнитной и ферромагнитной фазами).

Установлено наличие некомпенсированного магнитного момента, в первую очередь, обусловленного возникновением ферромагнитных кластеров в суперпарамагнитном состоянии. Показано, что образование кластеров происходит за счет наличия конкурирующих процессов ферромагнитного и антиферромагнитного упорядочений, когда в антиферромагнитной матрице возникают небольшие области суперпарамагнитных кластеров размером порядка нескольких постоянных решетки.

§3.5 посвящен исследованию влияния условий вакуумного отжига на термостабильность и магнитно-структурные свойства манганита лантана $La_{0.95}Sr_{0.05}MnO_{3+\delta}$. В п.3.5.1 приведены результаты высокотемпературных *in situ* рентген-дифракционных исследований образца после ступенчатого отжига от 150°C до 650°C в статическом вакууме 10^{-3} Торг. Установлено, что структура образца остается ромбоэдрической, увеличиваются параметры решетки a и c . Увеличение температуры изотермической выдержки приводит к увеличению объема элементарной ячейки, уменьшению ромбоэдрического угла α , что свидетельствует об изменении структуры в направлении кубической решетки. В п. 3.5.2 и 3.5.3 приведены мессбауэровские и магнитные исследования образца $La_{0.95}Sr_{0.05}MnO_{3+\delta}$, отожженного в вакууме в течение 8 часов. Впервые охарактеризована кристаллическая и магнитная структуры образца, являющегося структурно- ($PnmaI$, $PnmaII^*$) и магнитно- (ферро- и антиферро-) двухфазным. Показано, что недостаточная длительность отжига и как следствие присутствие избыточного кислорода в

образце ($\delta > 0$), приводит к формированию фазы $PnmaII^*$ и не дает возможность формирования фазы $PnmaII$.

В четвертой главе представлены структурные и магнитные свойства легированных манганитов лантана $La_{1-x}Ca_xMnO_{3+\delta}$ ($x = 0.05, 0.10, 0.20$) нестехиометрического и стехиометрического составов.

§4.1 посвящён исследованию электрических сверхтонких взаимодействий ядер ^{57}Fe в манганитах лантана, легированных атомами кальция (Рисунок 3). Установлено, что с увеличением содержания кальция значения Δ_{max} , соответствующие ромбоэдрической фазе, незначительно уменьшаются, что свидетельствует об уменьшении концентрации межузельного кислорода. Показано, что для образца с $x = 0.20$ значение Δ , соответствующее фазе $PnmaI$, существенно меньше, что связано с меньшими искажениями ближайшего окружения ионов железа в фазе $PnmaI$ по сравнению с фазой $R-3c$. Для образцов стехиометрического состава выявлено, что каждой из трех орторомбических фаз соответствует свой интервал величин Δ , для которого прослеживается тенденция уменьшения его значения с увеличением концентрации кальция.

В § 4.2 представлены исследования магнитных сверхтонких взаимодействий ядер ^{57}Fe в манганитах $La_{1-x}Ca_xMnO_{3+\delta}$ ($x = 0.05, 0.10, 0.20$). Мессбауэровские спектры при $T = 80\text{ K}$ имеют релаксационный характер, свойственный суперпарамагнитным частицам и обусловленный наличием небольших магнитных кластеров с различной температурой блокировки T_B

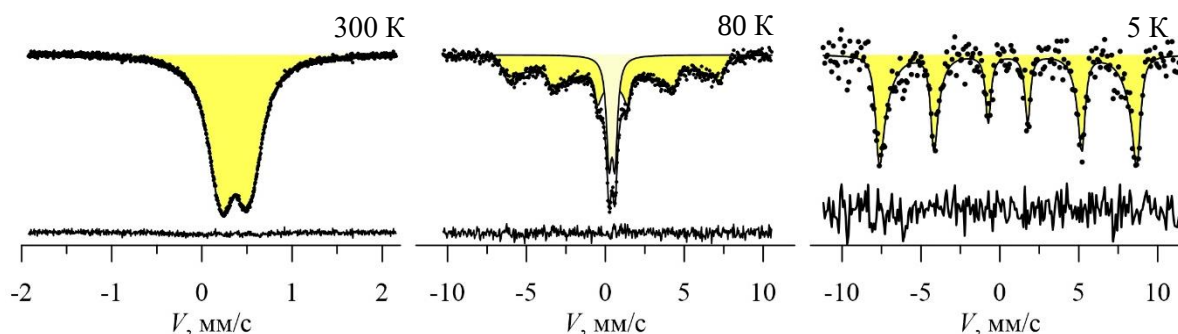


Рисунок 3. Результат расшифровки мессбауэровских спектров ядер ^{57}Fe в образцах $La_{0.95}Ca_{0.05}MnO_{3+\delta}$ нестехиометрического состава.

(Рисунок 3). Установлено, что в случае стехиометрических составов, в образце с $x = 0.05$ превалирует фаза $PnmaII$, относительное содержание фазы $PnmaI$ минимально. В случае спектра образца с $x = 0.10$, относительные вклады всех трех фаз примерно одинаковы. Для образца с $x = 0.20$ интенсивность парциального спектра, соответствующего фазе $PnmaII$, оказалась равной нулю. Показано, что значение сверхтонкого магнитного поля для спектров ядер ^{57}Fe в структуре каждой из фаз увеличивается с ростом содержания кальция. Для всех фаз был рассчитан релаксационный параметр α .

В §4.3 приведены температурные зависимости динамической магнитной восприимчивости соединений. Установлено, что при $T = 300\text{ K}$ $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_{3+\delta}$ с $x = 0.05$ и $x = 0.10$ являются однофазными парамагнетиками с кристаллической структурой $R-3c$, образец с $x = 0.20$ – парамагнетик со структурой $PnmaI$. При понижении температуры наблюдается фазовый переход из парамагнитного в ферромагнитное состояние. T_C для фазы $R-3c$ растет с увеличением концентрации кальция. В зависимости магнитной восприимчивости образца с $x = 0.05$ наблюдается два пика, которые можно отнести к антиферромагнитным переходам фаз $PnmaII$ и $PnmaII^*$. Для образца с $x = 0.10$ пик довольно узкий, предположительно относящийся к перекрывающимся близким двум пикам с близкими T_N для фаз $PnmaII$ и $PnmaII^*$. Также для данного образца наблюдается фазовый переход, относящийся к ферромагнитной фазе $PnmaI$. В зависимости магнитной восприимчивости образца с $x = 0.20$ наблюдается один узкий пик, который можно соотнести с фазой $PnmaII^*$.

В §4.4 представлены полевые и температурные зависимости магнитостатических характеристик исследуемых образцов. Для всех образцов манганитов лантана, легированных атомами кальция, определены значения намагниченности насыщения, коэрцитивной силы и константы магнитной анизотропии. Значение коэрцитивной силы увеличивается с ростом

концентрации кальция. Величина намагниченности насыщения практически одинакова для исходных образцов с $x = 0.10$ и $x = 0.20$.

Для образцов после отжига значения намагниченности насыщения имеют более низкие значения. Форма петель гистерезиса при $T = 100$ К свидетельствует о появлении однонаправленной магнитной анизотропии и подтверждает наличие антиферромагнитной фазы в отожженных образцах. Для образца $\text{La}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{MnO}_3$ наблюдается смещение петли гистерезиса на 310 Э от нулевого магнитного поля, указывающее на наличие взаимодействующих антиферромагнитной и ферромагнитной фаз (обменное смещение) [101], и увеличение однонаправленной анизотропии (Рисунок 4). Петля гистерезиса образца $\text{La}_{0.90}\text{Ca}_{0.10}\text{MnO}_3$ при $T = 100$ К, также имеет форму, характерную для образцов с антиферромагнитным типом упорядочения с нескомпенсированным магнитным моментом. Петля гистерезиса для образца с $x = 0.20$ характеризуется большим вкладом ферромагнитной фазы. Установлено, что суперпарамагнитное поведение магнитных кластеров обусловлено фрустрациями магнитного момента кластера с матрицей.

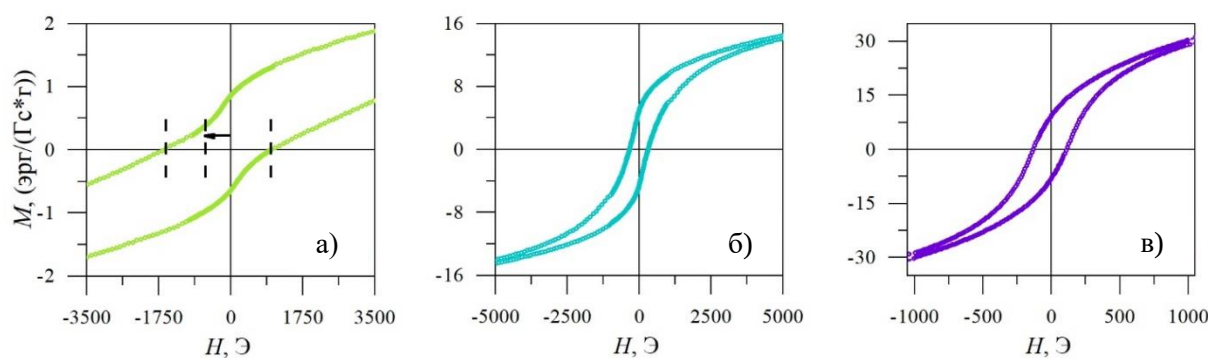


Рисунок 4. Петли гистерезиса при 100 К для образцов $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ вблизи поля коэрцитивности г) 5%, д) 10%, е) 20%.

В пятой главе изложены общие особенности и отличия структурных и магнитных превращений в легированных манганитах лантана. Показано, что основные различия между $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ и $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ обусловлены разницей ионных радиусов легирующих элементов, длин связей $\text{Mn} - \text{O}$, влиянием эффекта Яна-Теллера, конкуренцией магнитных обменных

взаимодействий и размерными эффектами. Определено, что для двух соединений легированных кальцием и стронцием манганитов лантана реализуются соотношения между величинами квадрупольных расщеплений $\Delta(PnmaII) > \Delta(PnmaII^*) > \Delta(PnmaI)$ и сверхтонких магнитных полей $H_n(PnmaI) > H_n(PnmaII^*) > H_n(PnmaII)$ (Рисунок 5). Для подтверждения правильности интерпретации полученных экспериментальных данных, проведен расчет вкладов в компоненты тензора ГЭП. Полученные величины квадрупольного смещения для спектров ядер ^{57}Fe , соответствующих фазам $PnmaI$ и $PnmaII$, полуколичественно совпадают с экспериментальными данными. Установлено, что различие квадрупольных смещений для фаз $PnmaI$ и $PnmaII$ определяется в первую очередь атомами кислорода, образующими октаэдры с различной степенью искажения.

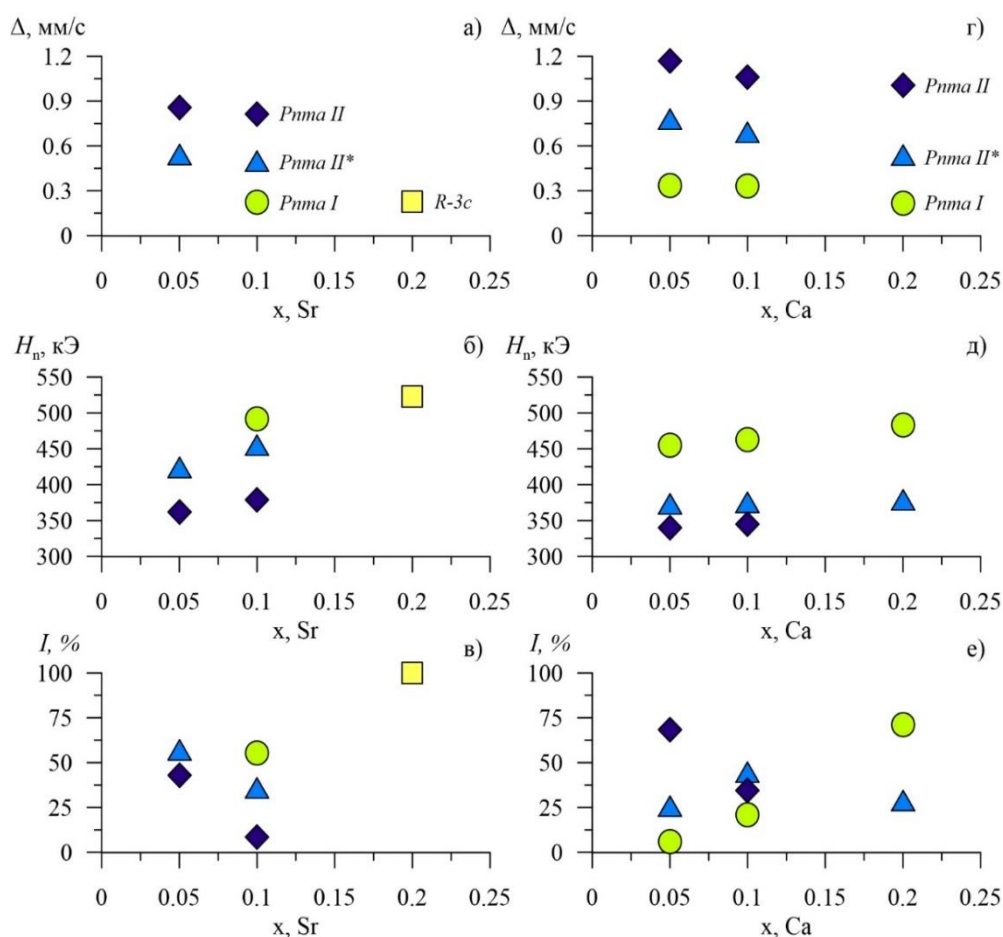


Рисунок 5. Зависимость величины квадрупольного расщепления (а,г), сверхтонкого магнитного поля (б,д) и относительных интенсивностей парциальных спектров, соответствующих каждой из фаз (в,е), от содержания стронция и кальция для спектров ядер ^{57}Fe в структуре фаз $R-3c$, $PnmaI$, $PnmaII^*$, $PnmaII$ для всех исследуемых образцов.

Была построена зависимость концентрации ионов Mn^{4+} от концентрации легирующего элемента. Выявлено, что изменение соотношения Mn^{3+}/Mn^{4+} и величины δ влияет на неоднородное распределение дефектов решетки, что приводит к неоднородному магнитному состоянию (Рисунок 6).

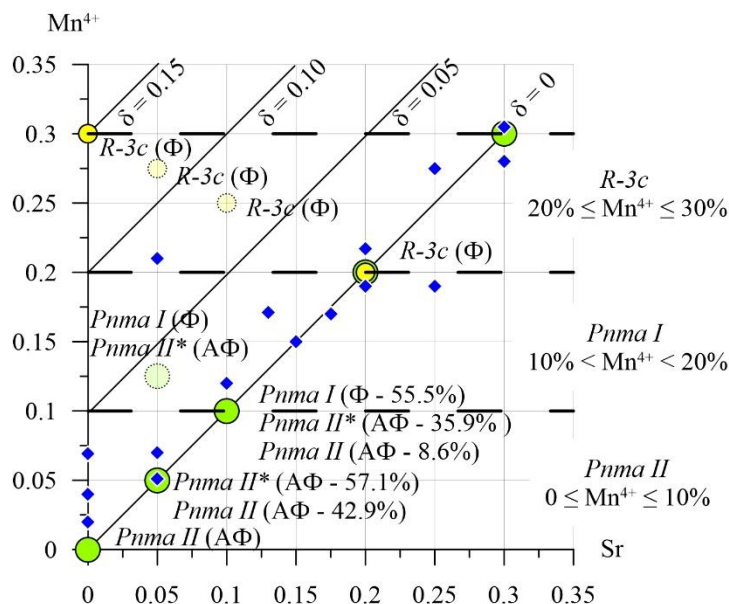


Рисунок 6. Зависимость концентрации ионов Mn^{4+} от содержания легирующего элемента в $La_{1-x}Sr_xMn_y^{2+}Mn_{1-y}^{3+}O_{3+\delta}$.

Для соединений $La_{1-x}A_xMnO_3$ ($A = Ca, Sr$) были построены магнитные фазовые диаграммы (Рисунок 7). Установлено, что T_N практически не меняются с увеличением концентрации легирующего элемента, а T_C увеличиваются с ростом x , при этом значение dT_C/dx для $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ больше, чем для $La_{1-x}Ca_xMnO_3$. Увеличение концентрации легирующего элемента приводит к усилению ферромагнитного порядка в системе.

В §5.2 представлена визуализация наноструктур легированных манганитов лантана с использованием электронного сканирующего микроскопа. Из обработки изображений СЭМ рассчитано среднее значение и стандартное отклонение размера частиц, построены гистограммы с распределением конгломератов по размерам с аппроксимацией Гаусса.

В §5.3 представлены результаты анализа суперпарамагнитного поведения ферромагнитных кластеров и проведен расчет их размера. Установлено, что фаза $Pnma I$ с ферромагнитным упорядочением при низких

температурах, имеет больший размер суперпарамагнитных кластеров, по сравнению с антиферромагнитной фазой $PnmaII^*$. Формирование ферромагнитных кластеров в антиферромагнитной матрице более затруднено и связано с фрустрациями магнитного момента ионов марганца. Установлено, что кластеры в фазе $PnmaII$ не формируются. Выявлено, что суперпарамагнитные кластеры появляются в ферромагнитной (для фаз $PnmaI$ и $R-3c$) или антиферромагнитной (для фазы $PnmaII^*$) матрицах за счет наличия ионов Mn^{4+} и усиления двойного обмена $Mn^{3+}-O^{2-}-Mn^{4+}$. Результаты расчета размера магнитных кластеров показывают, что их размер в матрице ромбоэдрических фаз не зависит от содержания легирующего элемента и равен ~ 6 нм. Для образцов стехиометрического состава размеры кластеров в матрице орторомбических фазах значительно меньше и варьируются от 3 до 5 нм. Минимальные размеры кластеров имеет антиферромагнитная фаза $PnmaII^*$.

В заключении сформулированы основные результаты и выводы настоящей диссертационной работы.

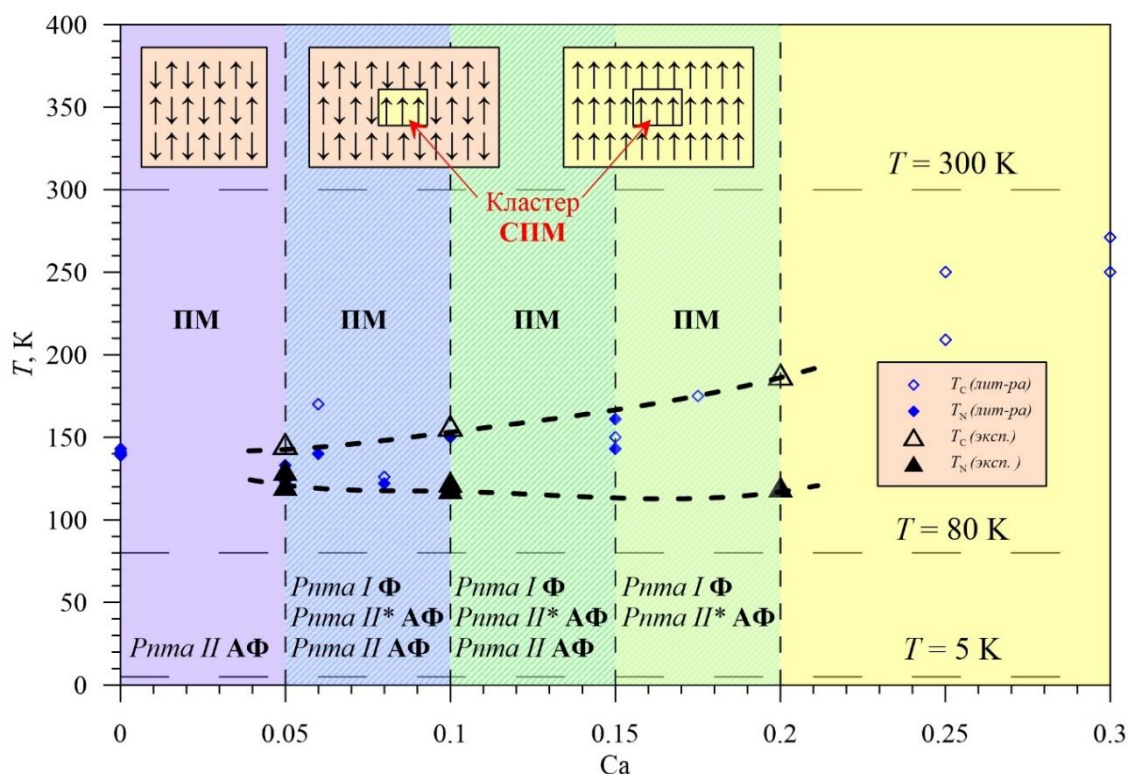


Рисунок 7. Магнитная фазовая диаграмма для соединения $La_{1-x}Ca_xMnO_3$.

Заключение. Основные результаты и выводы

Комбинацией методов зондовой мессбауэровской спектроскопии на ядрах ^{57}Fe , магнитных измерений, рентгеновской дифракции и сканирующей электронной микроскопии проведены комплексные исследования легированных двухвалентными щелочноземельными элементами манганитов лантана $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_{3+\delta}$ ($\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}$; $x = 0.05, 0.10, 0.20$) нестехиометрического (исходных, $\delta \neq 0$) и стехиометрического (отожжённых в вакууме, $\delta = 0$) составов. В итоге сформулированы следующие основные результаты и выводы.

1. Установлено, что образцы легированных манганитов лантана нестехиометрического состава являются однофазными ферромагнетиками (для всех значений x формируется ромбоэдрическая фаза $R\text{-}3\text{c}$, за исключением состава $\text{La}_{0.80}\text{Ca}_{0.20}\text{MnO}_{3+\delta}$, для которого синтезируется орторомбическая фаза $PnmaI$). Определены значения температур магнитных фазовых переходов T_C . Выявлено, что с увеличением концентрации легирующего элемента температуры переходов парамагнетик – ферромагнетик увеличиваются.

2. Показано, что увеличение концентрации легирующего элемента в образцах нестехиометрического состава, сопровождающееся уменьшением количества межузельного кислорода, приводит к уменьшению градиента электрического поля в области расположения ядра атома ^{57}Fe , обусловленного пространственным перераспределением заряда окружающих его атомов.

3. Впервые охарактеризована магнитная структура фазово-расслоенных систем, образующихся после вакуумного отжига исходных образцов при 650°C в течение 15 часов, и представляющих собой совокупности орторомбических фаз: для состава $\text{La}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{MnO}_3$ – $PnmaII^*$ и $PnmaII$, для $\text{La}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{0.90}\text{Ca}_{0.10}\text{MnO}_3$ и $\text{La}_{0.90}\text{Sr}_{0.10}\text{MnO}_3$ – $PnmaI$, $PnmaII^*$ и $PnmaII$, для $\text{La}_{0.80}\text{Ca}_{0.20}\text{MnO}_3$ – $PnmaI$ и $PnmaII^*$. Фазово-расслоенные системы с различными орторомбическими фазами для всех образцов, кроме $\text{La}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{MnO}_3$, характеризуются одновременным

проявлением антиферромагнитного и ферромагнитного упорядочений. Для $\text{La}_{0.80}\text{Sr}_{0.20}\text{MnO}_3$ структура $R\text{-}3c$ и магнитные свойства после вакуумного отжига сохраняются.

4. Впервые охарактеризована кристаллическая и магнитная структуры манганита $\text{La}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{MnO}_{3+\delta}$, полученного после вакуумного отжига в течение 8 часов, являющегося структурно- ($PnmaI$, $PnmaII^*$) и магнитно- (ферро- и антиферро-) двухфазным. Показано, что недостаточная длительность отжига и как следствие присутствие избыточного кислорода в образце ($\delta > 0$), приводит к формированию фазы $PnmaII^*$ и не дает возможность формирования фазы $PnmaII$.

5. Получены значения электрических и магнитных сверхтонких параметров зондовых атомов ^{57}Fe в структурах различных фаз, формирующихся в исследованных манганитах лантана. Установлены соотношения между величинами квадрупольных расщеплений $\Delta(PnmaII) > \Delta(PnmaII^*) > \Delta(PnmaI)$, и магнитных сверхтонких полей — $H_n(PnmaI) > H_n(PnmaII^*) > H_n(PnmaII)$.

6. Впервые проведены расчеты тензора градиента электрического поля на ядрах ^{57}Fe зондовых атомов Fe в позициях атомов Mn для фаз $PnmaI$ и $PnmaII$ манганита лантана. Различие квадрупольных расщеплений для фаз $PnmaI$ и $PnmaII$ обусловлено в первую очередь атомами кислорода, образующими в первой координационной сфере октаэдры с различной степенью искажения.

7. Впервые установлено, что при температурах ниже температуры магнитного упорядочения орторомбическая фаза $PnmaII^*$ во всех фазово-расслоенных системах находится в антиферромагнитном состоянии.

8. Определены температуры магнитных фазовых переходов для всех исследованных образцов после вакуумного отжига. Показано, что температура Кюри увеличивается при увеличении концентрации легирующего элемента, в отличие от температуры Нееля, которая остается

практически постоянной. Построены магнитные фазовые диаграммы для образцов стехиометрического состава.

9. Установлено, что для всех образцов стехиометрического состава наличие антиферромагнитной фазы наряду с ферромагнитной усиливает однонаправленную магнитную анизотропию.

10. Показано, что при малом легировании ($x \leq 0.05$) преобладают фазы с антиферромагнитным упорядочением, что, по-видимому, связано с доминированием суперобменных взаимодействий $\text{Mn}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Mn}^{3+}$. С увеличением x наблюдается образование фазы с ферромагнитным упорядочением, что связано с увеличением содержания Mn^{4+} , приводящего к усилению роли двойных обменных взаимодействий $\text{Mn}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Mn}^{4+}$.

11. Во всех исследованных образцах обнаружены наноразмерные ферромагнитные кластеры с флуктуацией их магнитного момента. Образование кластеров в образцах стехиометрического состава происходит за счет наличия конкурирующих ферро- и антиферромагнитных взаимодействий, приводящих к фрустрации магнитного момента кластера и его релаксационному поведению.

12. Проведен расчет размеров ферромагнитных кластеров в суперпарамагнитном состоянии, величина которых варьируется в пределах $3 \div 6$ нм. Размер кластеров для ферромагнитных фаз не зависит от содержания легирующего элемента. Фазы с антиферромагнитным упорядочением характеризуются меньшим размером кластеров.

Публикации автора по теме диссертации

Статьи в рецензируемых научных журналах, индексируемых в базах данных Web of Science, Scopus, RSCI, а также в изданиях, рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальности:

[A1] Д.И. Пчелина, И.Ю. Медвецкая, Н.И. Чистякова, В.С. Русаков, В.Д. Седых, Ю.А. Алехина. Мессбауэровские и магнитные исследования легированного манганита лантана $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Mn}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_{3+\delta}$ ($x = 0.05, 0.10, 0.20$): I. Нестехиометрический состав. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2018. – №. 11. – С. 3-8. D.I. Pchelina, I.Yu. Medvetskaya, N.I. Chistyakova, V.S. Rusakov, V.D. Sedykh, Yu.A. Alekhina. Mössbauer and Magnetic Studies of Doped Lanthanum Manganite $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Mn}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_{3+\delta}$ ($x = 0.05, 0.10, 0.20$): I. Nonstoichiometric Composition. Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques, 12(6), 1047-1051, 2018. IF=0,863 (WoS), вклад автора – 0,6.

[A2] Д.И. Пчелина, И.Ю. Медвецкая, Н.И. Чистякова, В.С. Русаков, В.Д. Седых, Ю.А. Алехина. 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. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2019. – №. 6. – С. 3-9. D.I. Pchelina, I.Yu. Medvetskaya, N.I. Chistyakova, V.S. Rusakov, V.D. Sedykh, Yu.A. Alekhina. Mössbauer and Magnetic Studies of Doped Lanthanum Manganite $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Mn}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_3$ ($x = 0.05, 0.10, 0.20$): II. Stoichiometric Composition and Phase Segregation. Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques, 13(3), 462-468, 2019. IF=0,863 (WoS), вклад автора – 0,6.

[A3] В.Д. Седых, И.Ю. Медвецкая, Д.И. Пчелина, Н.И. Чистякова, В.С. Русаков, Ю.А. Алехина. 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. // Кристаллография. –

2020. – Т. 65. – №. 3. – С. 357-361. Sedykh V.D. I.Yu. Medvetskaya, D.I.Pchelina, N.I. Chistyakova, V.S. Rusakov, Yu. A. Alekhina. Mössbauer and Magnetic Study of Lanthanum Manganite $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Mn}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_{3+\delta}$ ($x = 0.05, 0.10, 0.20$): Nonstoichiometric and Stoichiometric Composition. Crystallography Reports, 65(3), 347-351, 2020. IF=0,758 (WoS), вклад автора – 0,5.

[A4] **D.I. Pchelina**, V.D. Sedykh, O.G. Rybchenko, B. Fraisse, M.T. Sougrati. *In situ* high temperature XRD study of Sr-doped ceramics $\text{La}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{MnO}_{3+\delta}$. // Solid State Communications. – 2021. – Т. 336. – С. 114401. IF=1,804 (WoS), вклад автора – 0,6.

[A5] **D.I. Pchelina**, V.D. Sedykh, N.I. Chistyakova, V.S. Rusakov, Yu.A. Alekhina, A.N. Tselebrovskiy Alexey, B. Fraisse, L. Stievano, M.T. Sougrati. Alkaline-earth metal-doped perovskites $\text{La}_{0.95}\text{A}_{0.05}\text{MnO}_{3+\delta}$ ($\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}$): New structural and magnetic features revealed by ^{57}Fe Mössbauer spectroscopy and magnetic measurements. // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 2021. – Т. 159. – С. 110268. IF=3,995 (WoS), вклад автора – 0,6.

Список литературы

- [1] Э.Л. Нагаев, Манганиты и лантана и другие магнитные проводники с гигантским магнитосопротивлением, Успехи Физических Наук. 166 (1996) 833–858.
- [2] R.J. Singh, Some Important Features of Manganites, J. Mod. Phys. 04 (2013) 191–199.
- [3] N. Rezlescu, E. Rezlescu, C. Doroftei, P.D. Popa, M. Ignat, Nanostructured lanthanum manganite perovskites in catalyst applications, J. Nanomater. Biostructures. 8, 581–587.
- [4] S.S.P. Parkin, Giant Magnetoresistance in Magnetic Nanostructures, Annu. Rev. Mater. Sci. 25 (1995) 357–388.
- [5] Y. Tokura, Y. Tomioka, Colossal magnetoresistive manganites, J. Magn. Magn. Mater. 200 (1999) 1–23.
- [6] Я.М. Муковский, Получение и свойства материалов с колоссальным магнетосопротивлением, Рос. Хим. Ж. XLV (2001) 32–41.
- [7] K. Huang, J. Wan, J.B. Goodenough, Oxide-ion conducting ceramics for solid oxide fuel cells, J. Mater. Sci. 36 (2001) 1093–1098.

- [8] S.P. Jiang, Development of lanthanum strontium manganite perovskite cathode materials of solid oxide fuel cells: A review, *J. Mater. Sci.* 43 (2008) 6799–6833.
- [9] S.N. Tijare, M. V. Joshi, P.S. Padole, P.A. Mangrulkar, S.S. Rayalu, N.K. Labhsetwar, Photocatalytic hydrogen generation through water splitting on nano-crystalline LaFeO_3 perovskite, *Int. J. Hydrogen Energy*. 37 (2012) 10451–10456.
- [10] M.M. Mikhailov, V.A. Vlasov, T.A. Utebekov, A.N. Sokolovskiy, A.A. Lovizkii, A.E. Smolin, Solid-state synthesis of LaSrMnO_3 powders for smart coatings, *Mater. Res. Bull.* 89 (2017) 154–160.
- [11] N. Gokon, K. Hara, Y. Sugiyama, S. Bellan, T. Kodama, C. Hyun-seok, Thermochemical two-step water splitting cycle using perovskite oxides based on LaSrMnO_3 redox system for solar H_2 production, *Thermochim. Acta.* 680 (2019) 178374.
- [12] M.C. Ferreira, B. Pimentel, V. Andrade, V. Zverev, R.R. Gimaev, A.S. Pomorov, A. Pyatakov, Y. Alekhina, A. Komlev, L. Makarova, N. Perov, M.S. Reis, Understanding the Dependence of Nanoparticles Magnetothermal Properties on Their Size for Hyperthermia Applications: A Case Study for La-Sr Manganites, *Nanomater.* 2021, Vol. 11, Page 1826. 11 (2021) 1826.
- [13] J.D. Lee, B.I. Min, Charge ordering in doped manganese oxides: lattice dynamics and magnetic structure, (1997).
- [14] M. Coey, Charge-ordering in oxides, *Nature*. 430 (2004) 7–8.
- [15] M.B. Salamon, M. Jaime, The physics of manganites: Structure and transport, *Rev. Mod. Phys.* 73 (2001) 583–628.
- [16] V.D. Sedykh, V.S. Shekhtman, A. V. Dubovitskiĭ, I.I. Zverkova, V.I. Kulakov, Mössbauer and X-Ray studies of the dynamics of phase transformations and suppression of polymorphism in the $\text{LaMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3+\delta}$ compound ($x = 0.015\text{--}0.500$), *Phys. Solid State*. 51 (2009) 373–380.
- [17] V.D. Sedykh, V.S. Rusakov, I.I. Zver'kova, A. V. Dubovitskii, V.I. Kulakov, Specific features of the structural transformations in $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Mn}_{0.98}^{57}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_{3+\delta}$ ($x = 0.05\text{--}0.50$), *Phys. Solid State*. 53 (2011) 1440–1447.
- [18] S.F. Dubinin, A. V. Korolev, S.G. Teploukhov, V.E. Arkhipov, É.A. Neĭfeld, V.D. Parkhomenko, N.A. Ugryumova, Phase separation in a manganite $\text{La}_{0.95}\text{Ba}_{0.05}\text{MnO}_3$ crystal, *Phys. Solid State*. 50 (2008) 71–78.
- [19] D.H. Jones, K.K.P. Srivastava, Many-state relaxation model for the Mössbauer spectra of superparamagnets, *Phys. Rev. B*. 34 (1986) 7542–7548.
- [20] C.J. Voyer, D.H. Ryan, A complete solution to the Mössbauer problem, all in one place, *Hyperfine Interact.* 2006 1701. 170 (2006) 91–104.