

УДК 538.67
© 1990

КРИСТАЛЛОСТРУКТУРНЫЕ ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В МАНГАНИТАХ СО СТРУКТУРОЙ ПЕРОВСКИТА

*И. О. Троянчук, А. Н. Чобот, Л. В. Балько,
А. В. Мазовко, С. Н. Пастушок, А. К. Богуш*

Исследованы кристаллическая структура, магнитные и упругие свойства манганитов со структурой перовскита. Предложены механизмы кристаллоструктурных фазовых превращений.

Известно [1], что в манганитах $A^{3+}Mn^{3+}O_3$ со структурой перовскита параметры орторомбической элементарной ячейки соотносятся между собой как $c\sqrt{2} < a < b$, тогда как в перовскитах ABO_3 ($B=Fe, Cr, Co$) $a < c\sqrt{2} < b$. Гудинаф [2] предположил, что подобное отличие обусловлено кооперативным эффектом Яна—Теллера в манганитах и назвал структуру $A^{3+}Mn^{3+}O_3$ O' -орторомбической.

В результате нейтронографических исследований [3] установлено, что искажение октаэдров $Mn^{3+}O_6$ в $LaMnO_3$ можно объяснить антиферродисторсионным упорядочением орбиталей d_{xz} . Согласно теории [4], в перовскитах при повышении температуры кооперативный статический эффект Яна—Теллера должен переходить в динамический путем фазового превращения II рода. Однако экспериментально наблюдалось превращение I рода [5, 6].

При замещении Mn^{3+} на Mn^{4+} антиферромагнитная O' -фаза переходит в ферромагнитную O -фазу с динамическим эффектом Яна—Теллера [2]. В промежуточной области сосуществуют антиферромагнитная и ферромагнитная фазы [7, 8] или неколлинеарная и ферромагнитная [9]. Согласно [10, 11], реализуется только однородная неколлинеарная фаза. В $LaMnO_{3+\lambda}$ и $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ при 10—14 % Mn^{4+} наблюдали сосуществование O' - и O -фаз [5, 12].

Другим классом манганитов, в которых предполагается наличие кооперативного эффекта Яна—Теллера, являются перовскиты с химической формулой $[AC_3]B_4O_{12}$. Элементарная ячейка $[LaMn_3]Mn_4^{3+}O_{12}$ моноклинно искажена, по-видимому, вследствие упорядочения орбиталей ионов марганца в В-подрешетке [13, 14]. В настоящей работе сообщаются результаты исследования кристаллической структуры, магнитных и упругих свойств манганитов в широком интервале температур.

Условия получения ортоманганитов сообщались в [5, 12]. Соединение $[LaMn_3]Mn_4^{3+}O_{12}$ получено при давлении $P=7$ ГПа и $T=1323$ К. Химический анализ выполнен по методике [15]. Рентгенографические исследования проведены на дифрактометре ДРОН-3 в FeK_α излучении. Следов других фаз, кроме перовскитной, на рентгенограммах не обнаружено. Модуль Юнга измерялся резонансным методом, намагниченность — на вибрационном магнитометре, динамическая восприимчивость — мостом взаимной индукции. Кристаллоструктурные исследования систем $LaMnO_{3+\lambda}$ и $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ проведены в [5, 12].

Перовскиты $Nd_{1-x}Ca_xMnO_3$ ($x=0\div 0.4$) характеризуются наличием на рентгенограммах рефлексов O' -структуры. Однако тщательный анализ

профилей рефлексов (220), (004) и (040) составов $0.1 \leq x \leq 0.4$, выполненный по методике [5], дает основание предположить сосуществование O' - и O -фаз с близкими кристаллоструктурными параметрами. С увеличением концентрации ионов Mn^{4+} доля O' -фазы уменьшается.

В результате температурных рентгенографических исследований $[LaMn_3]Mn_4O_{12}$ обнаружено, что при 690–5 К симметрия элементарной ячейки повышается с моноклинной до кубической (рис. 1). Скачка объема элементарной ячейки не наблюдалось, что указывает на фазовый переход II рода.

Магнитные свойства ортоманганитов исследовались в ряде работ [5, 6]. Однако измерения проводились в высоких магнитных полях, что не способствует выявлению фазовых переходов. Поэтому мы провели исследования в малых магнитных полях и в зависимости от магнитной предыстории. На рис. 2 представлены зависимости статической намагниченности от температуры в поле 20 Э образцов $La_{1-x}Ca_xMnO_3$, полученные после охлаждения в нулевом магнитном поле. Для $x=0.05$ наблюдался максимум намагниченности. Образцы $0.1 \leq x \leq 0.2$ характеризуются двумя аномалиями на зависимости $\sigma(T)$. После охлаждения в поле, при котором

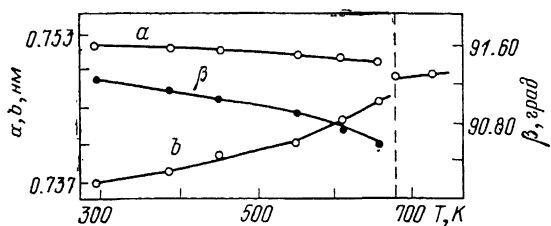


Рис. 1. Параметры элементарной ячейки $[LaMn_3]Mn_4O_{12}$ в зависимости от температуры.

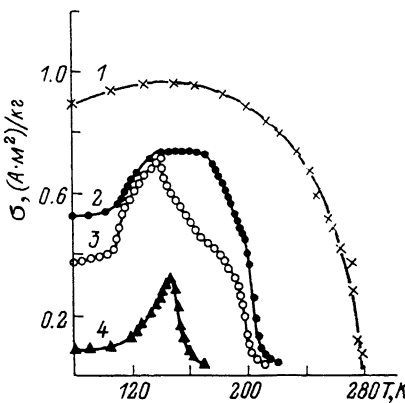


Рис. 2. Зависимость намагниченности $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ от температуры в поле 20 Э после охлаждения в нулевом поле.

x : 1 — 0.30, 2 — 0.125, 3 — 0.10, 4 — 0.05.

проводились измерения, максимумов на зависимостях $\sigma(T)$ не наблюдалось. При $x=0.1$ обнаружено, что термоостаточная намагниченность релаксирует по логарифмическому закону. Подобное поведение магнитных свойств характерно для микромагнетиков. Намагниченность образцов $x=0.3$ и 0.4 почти не увеличивалась с повышением температуры (рис. 2). Это свойственно однородным ферромагнетикам. В образцах состава $0.45 \leq x \leq 0.6$ при $T=200$ К наблюдались максимумы намагниченности. После охлаждения в магнитном поле $H=20$ Э максимумов на зависимостях $\sigma(T)$ не обнаружено.

Магнитные свойства $LaMnO_{3+\lambda}$ ($\lambda \leq 0.12$) также зависят от предыстории. При $\lambda < 0.05$ на зависимостях $\sigma(T)$, измеренных после охлаждения в $H=0$, имеется один максимум. Эти образцы характеризуются наличием относительно небольшой остаточной намагниченностью и высокой коэрцитивной силой, что свойственно для антиферромагнетиков с ферромагнитными кластерами. В случае $\lambda < 0.05$ на кривых $\sigma(T)$ при $T_1=115$ и $T_2=160$ К наблюдались аномалии. Величина аномалий магнитных свойств при T_1 постепенно уменьшалась с ростом λ . Характерные температуры T_1 и T_2 не менялись в интервале $0.05 < \lambda \leq 0.12$. Удельная намагниченность образца $\lambda=0.12$ близка к значению, которое следует ожидать из ферромагнитного упорядочения магнитных моментов ионов Mn^{3+} и Mn^{4+} . Магнитные свойства $Nd_{1-x}Ca_xMnO_3$ ($x \leq 0.4$) также свидетельствуют о магнитной гетерофазности.

Зависимость модуля Юнга от температуры $E(T)$ образца $\text{LaMnO}_{3.1}$ характеризуется наличием сильно размытого по температуре минимума (рис. 3). Ниже 140 К жесткость решетки резко возрастает. Для $\text{LaMnO}_{3.06}$ размытый минимум на зависимости $E(T)$ наблюдался выше комнатной температуры. Модуль Юнга $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ ниже 280 К начинает сильно увеличиваться, тогда как в интервале 290—500 К очень слабо увеличивается с ростом температуры (рис. 3). В $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ около 280 К модуль Юнга имеет хорошо выраженный минимум. В области наибольшего размягчения решетки наблюдался максимум внутреннего трения.

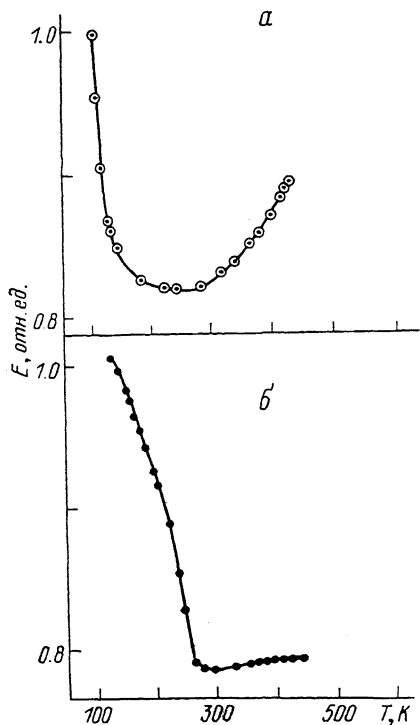


Рис. 3. Зависимость модуля Юнга от температуры образцов $\text{LaMnO}_{3.1}$ (а) и $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ (б).

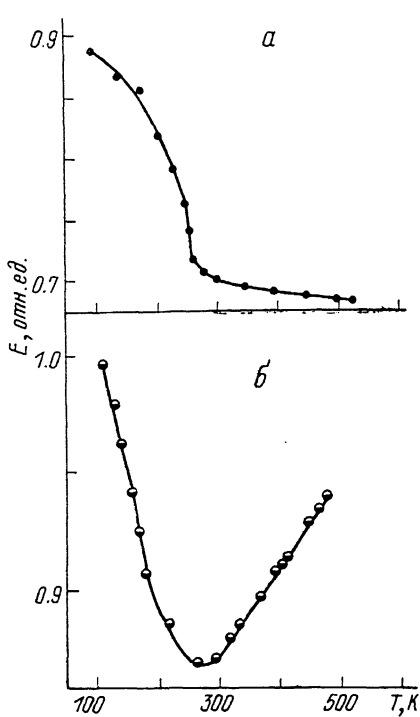


Рис. 4. Зависимость модуля Юнга от температуры образцов $\text{NdMnO}_{3.06}$ (а) и $\text{Nd}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{MnO}_3$ (б).

Зависимость $E(T)$ для $\text{NdMnO}_{3.06}$ характеризуется изломом вблизи комнатной температуры (рис. 4). Если в $\text{NdMnO}_{3.06}$ выше 290 К модуль уменьшается с увеличением температуры, то в $\text{Nd}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($0.1 \leq x \leq 0.7$) зафиксировано увеличение модуля Юнга. В этих образцах, кроме максимума внутреннего трения около комнатной температуры, наблюдаются еще один максимум вблизи азотных температур. Для образцов $\text{NdMnO}_{3.06}$, $\text{Nd}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ и $\text{Nd}_{0.3}\text{Ca}_{0.7}\text{MnO}_3$ были проведены dilatометрические исследования теплового расширения. Однако аномалий в интервале $T = 293-900$ К не наблюдалось.

Результаты измерений указывают на то, что большинство исследованных образцов ортоманганитов является гетерофазными. Мы предполагаем, что твердые растворы $\text{A}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($\text{A} = \text{La}, \text{Nd}$) и $\text{LaMnO}_{3+\lambda}$ термодинамически нестабильны ниже температуры $O'-O$ перехода. В таких системах возможен спинодальный распад на домены фаз, термодинамически устойчивых при низких температурах [16]. С этой точки зрения рассмотрим температурный и концентрационный переходы от O' - к O -структуре.

В LaMnO_3 переход наблюдался в интервале 640—710 К [5]. В этом температурном интервале обнаружено сосуществование O' - и O -фаз. Согласно рентгенографическим исследованиям, объем элементарной

ячейки резко уменьшался при переходе, тогда как dilatометрические исследования [5] не зафиксировали отрицательных значений коэффициента теплового расширения. На наш взгляд, результаты измерений можно объяснить исходя из предположений: 1) исследованный в [5] образец манганита лантана не является полностью стехиометрическим, 2) выводы теории [4] не применимы к ортоманганатам.

Первое предположение основано на том, что в образцах, полученных по методике [5], мы наблюдали ряд свойств, присущих неоднородным антиферромагнетикам с ферромагнитными кластерами. При нагревании таких образцов возможен диффузный переход по типу спиноподобного распада. Второе предположение основано на том, что при $O'-O$ переходе происходит смена знака обменных взаимодействий с антиферромагнитного при низких температурах на ферромагнитное при высоких [17]. Согласно [18], знак обмена между ионами Mn^{3+} положителен при угле связи $Mn-O-Mn$, большем 150° , и отрицателен в противном случае. По-видимому, орбитальное упорядочение в ортоманганитах инициирует сильное изменение кристаллической структуры путем поворота октаэдров наподобие того, что происходит при кристаллоструктурных превращениях, обусловленных несоответствием радиусов А и В катионов в ABO_3 [5]. Это обстоятельство при расчетах [4] не учитывалось. Напротив, в перовскитах $[AC_3]B_4O_{12}$ октаэдры жестко закреплены и угол $B-O-B$ почти постоянен во всех веществах этого класса [19]. Отклонение от стехиометрии по кислороду также очень мало [19]. Поэтому смена типа эффекта Яна—Теллера в этих веществах происходит как фазовый переход II рода, как и предсказано в [4].

Аналогично происходит концентрационный $O'-O$ переход. В промежуточной области сосуществуют антиферромагнитные домены O' -фазы и ферромагнитные домены O -фазы. На границе доменов двух фаз возникают фрустрированные обменные связи, что приводит к магнитным свойствам, присущим спиновым стеклам. Максимумы намагниченности (рис. 2) и резкое возрастание динамической восприимчивости [9] обусловлены переходом антиферромагнитных доменов в парамагнитное состояние. Характерные размеры доменов O' -фазы в промежуточной области не менее $3000-4000 \text{ \AA}$, так как соответствующие этой фазе рефлексы на рентгенограммах и нейтронограммах не уширены.

При увеличении степени замещения Mn^{3+} на Mn^{4+} вблизи комнатной температуры появляется аномалия на зависимости модуля Юнга (рис. 3, 4). Ферромагнитное упорядочение в широком концентрационном интервале сменяется на антиферромагнитное. В промежуточной области опять наблюдались свойства, характерные для спиновых стекол. Согласно дифракционным исследованиям [6], при $x \geq 0.4$ вблизи комнатной температуры происходит упорядочение Mn^{3+} и Mn^{4+} в отношении 1 : 1. Электропроводность при переходе меняется очень незначительно [6], что возможно в случае гетерогенных систем. Мы предполагаем, что фазовое превращение, обусловленное упорядочением разновалентных ионов марганца, также происходит по механизму спиноподобного распада. Совокупность свойств при переходе ферромагнетик—антиферромагнетик можно объяснить сосуществованием антиферромагнитных доменов фаз с упорядоченным расположением ионов Mn^{3+} и Mn^{4+} и ферромагнитных доменов с неупорядоченным расположением ионов.

Список литературы

- [1] Gilleo M. A. // Acta Cryst. 1957. V. 10. N 3. P. 161—166.
- [2] Гудинаф Д. Магнетизм и химическая связь. М., 1968. 328 с.
- [3] Elemans J. B., Van Loor B., Loopstra B. O. // J. Solid. St. Chem. 1971. V. 3. N 2. P. 238—242.
- [4] Halperin B., Englimen R. // Phys. Rev. 1971. V. B3. N 5. P. 1698—1708.
- [5] Bogush A. K., Pavlov V. I., Balyko L. V. // Cryst. Res. Technol. 1983. V. 18. N 5. P. 589—598.
- [6] Pollert E., Krupička S., Kuzmičova E. // J. Phys. Chem. Solids. 1982. V. 43. N 12. P. 1137—1145.

- [7] Wollan E. O., Koehler W. C. // Phys. Rev. 1955. V. 10. N 2. P. 545—563.
[8] Нагаев Э. А. Физика магнитных полупроводников. М., 1979. 432 с.
[9] Троянчук И. О., Бычков Г. Л., Богущ А. К. // ФТТ. 1989. Т. 31. № 8. С. 272—274.
[10] De Gennes P. G. // Phys. Rev. 1960. V. 118. N 1. P. 141—158.
[11] Jirak Z., Krupička S., Nekvasil V. e. a. // J. Magn. Magn. Mater. 1980. V. 15—18. Pt 2. P. 519—520.
[12] Pavlov V. I., Bychkov G. L., Bogush A. K. // Cryst. Res. Technol. 1986. V. 21. N 4. P. 487—494.
[13] Vochu B., Chenavas J., Joubert J., Marezio M. // J. Sol. St. Chem. 1974. V. 11. N 1. P. 83—89.
[14] Treyanehuk I. O., Bashkirov L. A., Balyko L. V. // Cryst. Res. Technol. 1986. V. 21. N 6. P. 705—710.
[15] Novak J., Souřova P. // Chem. zvesti. 1969. V. 23. N 1. P. 61—66.
[16] Устиновщиков Ю. И. Выделение второй фазы в твердых растворах. М., 1988. 173 с.
[17] Lotgering F. K. // Philips Res. Repts. 1970. V. 25. N 1. P. 8—16.
[18] Havinga E. E. // Philips Res. Repts. 1966. V. 21. N 6. P. 432—445.
[19] Троянчук И. О., Башкиров Л. А., Пирогов А. Н. // Изв. АН СССР, неорг. матер. 1988. Т. 24. № 5. С. 840—844.

Институт физики твердого тела и полупроводников
АН БССР
Минск

Поступило в Редакцию
25 июля 1989 г.
В окончательной редакции
15 ноября 1989 г.