

Фазовые состояния в системе твердых растворов $Y_{1-x}Ca_xMnO_3$

© А.Г. Разумная, А.Г. Рудская, М.Ф. Куприянов, Ю.В. Кабиров

Южный федеральный университет,
Ростов-на-Дону, Россия

E-mail: razumnaya2@yandex.ru

(Поступила в Редакцию 10 марта 2009 г.)

В системе твердых растворов $Y_{1-x}Ca_xMnO_3$ впервые обнаружена область существования при комнатной температуре тетрагональной фазы. Концентрационные положения границ этой фазы с орторомбической ($x > 0.5$) и гексагональной ($x < 0.25$) фазами чувствительны к режимам приготовления образцов. Область сосуществования двух фаз (гексагональной и тетрагональной) при $0.15 < x < 0.25$ свидетельствует о реконструктивном фазовом переходе первого рода между ними. Проведены предварительные измерения эффектов магнитного упорядочения в составах с $x = 0.3, 0.5, 0.7$.

Работа частично поддержана РФФИ (грант № 08-03-13504 офи_ц).

PACS: 61.05.cf, 75.47.Lx, 77.80.Bh

1. Введение

Перспективность применения материалов, обладающих комплексом магнитных и электрических (диэлектрических) свойств, определяет устойчивый интерес исследователей к Mn-содержащим оксидам [1–3]. Начиная с работы Берто [4] пристальное внимание исследователей в последние годы привлечено к изучению проблемы сосуществования магнитных и сегнетоэлектрических свойств в системе Y–Mn–O. Известно [5], что $YMnO_3$ (h) можно перевести в $YMnO_3$ (p) при высоких температурах и высоком давлении. Механизм такого превращения до настоящего времени не выяснен. Значительный интерес представляют не только индивидуальные соединения, но и твердые растворы, в которых могут иметь место монотонные изменения структур и свойств при изменениях концентраций компонентов.

Многочисленные исследования твердых растворов типа $A'_{1-x}A''_xMnO_3$ (A' — редкоземельные элементы, A'' — щелочно-земельные металлы) (см., например, [6,7]) связаны с обнаружением в них магнитных фазовых переходов (обычно с температурами переходов ниже комнатной), но возможные сегнетоэлектрические фазовые переходы в них практически не изучались.

Целью настоящей работы является создание и исследование составов системы твердых растворов $Y_{1-x}Ca_xMnO_3$, в которых особый интерес представляет реконструктивный фазовый переход между гексагональной и перовскитовой структурами при изменении x .

2. Эксперимент

Порошковые образцы твердых растворов $Y_{1-x}Ca_xMnO_3$ ($x = 0, 0.15, 0.17, 0.19, 0.21, 0.23, 0.25, 0.3, 0.5, 0.7$) приготовлены из стехиометрических смесей оксидов Y_2O_3 , MnO_2 , $CaCO_3$ по обычной технологии твердофазного синтеза при последовательных обжигах

при температурах от 800 до 1280°C в течение 3 h. Спекание керамических образцов проведено при температуре 1300°C. Образцы изучались при комнатной температуре методом рентгеноструктурного анализа на дифрактометре ДРОН-3М ($U = 35$ kV, $I = 36$ mA, CuK_{α} -излучение, Ni-фильтр) в режиме пошагового сканирования дифракционных профилей в интервале $20 \leq 2\theta \leq 75^\circ$. Обработка экспериментальных данных проводилась методом полнопрофильного анализа с использованием компьютерной программы PowderCell 2.4.

3. Результаты и их обсуждение

На рис. 1, $a-c$ представлены рентгенодифракционные профили образцов системы твердых растворов $Y_{1-x}Ca_xMnO_3$ ($x = 0, 0.3, 0.7$). В результате уточнения их структур установлено, что $YMnO_3$, как и ожидалось, является гексагональным. Составы $Y_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ и $Y_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$ имеют тетрагональную, а $Y_{0.3}Ca_{0.7}MnO_3$ — орторомбическую перовскитовую структуру.

В табл. 1 приведены результаты обработки дифракционных профилей порошковых образцов, синтезированных при 1280°C: параметры элементарных ячеек гексагональной, тетрагональной и орторомбической фаз. В интервале концентраций $0.15 \leq x \leq 0.25$ сосуществуют гексагональная фаза, подобная фазе $YMnO_3$, и тетрагональная перовскитовая фаза.

Концентрационные зависимости этих фаз приведены на рис. 2. Можно видеть, что при увеличении x в области $0.15 \leq x \leq 0.25$ концентрация тетрагональной фазы $Y_{1-x}Ca_xMnO_3$ увеличивается, а гексагональной фазы уменьшается до нуля при $x = 0.3$. Если предполагать стехиометрию составов по содержанию кислорода, то при увеличении концентрации Ca в твердых растворах $Y_{1-x}Ca_xMnO_3$ должно изменяться валентное (зарядовое) состояние Mn ($Mn^{3+} \rightarrow Mn^{4+}$). Таким образом, если $YMnO_3$ синтезируется со структурой

Таблица 1. Структурные параметры составов $Y_{1-x}Ca_xMnO_3$ (I — гексагональная фаза, II — тетрагональная и орторомбическая перовскитовые фазы) при комнатной температуре

x	I			II					
	$a_H, \text{Å}$	$c_H, \text{Å}$	$V^*, \text{Å}^3$	$a_T, \text{Å}$	$c_T, \text{Å}$	$a_O, \text{Å}$	$b_O, \text{Å}$	$c_O, \text{Å}$	$V, \text{Å}^3$
0	6.151(1)	11.383(2)	62.15	—	—	—	—	—	—
0.15	6.148	11.379	62.08	3.729(1)	3.836(1)	—	—	—	53.34
0.17	6.152	11.389	62.22	3.727	3.845	—	—	—	53.42
0.19	6.155	11.400	62.34	3.739	3.835	—	—	—	53.60
0.21	6.156	11.401	62.37	3.734	3.841	—	—	—	53.55
0.23	6.155	11.393	62.30	3.741	3.835	—	—	—	53.67
0.25	6.156	11.397	62.33	3.738	3.835	—	—	—	53.58
0.3	—	—	—	3.721	3.817	—	—	—	52.86
0.5	—	—	—	3.743	3.804	—	—	—	53.28
0.7	—	—	—	—	—	5.279(1)	7.454(2)	5.313(1)	52.26
1.0	—	—	—	—	—	5.265	7.451(2)	5.279(1)	51.78

Примечание. V^* — приведенный объем гексагональной ячейки, приходящийся на одну „молекулу“ ABO_3 . В скобках указаны точности определения параметров элементарных ячеек гексагональной, тетрагональной и орторомбической фаз.

Таблица 2. Структурные параметры твердых растворов $Y_{1-x}Ca_xMnO_3$ ($x = 0.3, 0.5, 0.7$)

Состав (пр. гр.)	Параметры ячейки			Координаты атомов			
	$a_O, a_H,$ $a_T, \text{Å}$	$b_O, \text{Å}$	c_O, c_H $c_T, \text{Å}$	Атом	x	y	z
$Y_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ ($P4mm$)	3.721	—	3.817	Y/Ca	0	0	1
Mn				0.5	0.5	0.520	
O1				0.5	0.5	0.450	
O2				0.5	0	0.550	
$Y_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$ ($P4mm$)	3.742	—	3.803	Y/Ca	0	0	1
Mn				0.5	0.5	0.520	
O1				0.5	0.5	0.240	
O2				0.5	0	0.550	
$Y_{0.3}Ca_{0.7}MnO_3$ ($Pnma$)	5.279	7.453	5.312	Y/Ca	0.481	0.25	0.495
Mn				0	0	0.5	
O1				0.700	0.25	0.941	
O2				0.221	0.003	0.725	

перовскитового типа лишь при высоком давлении [5], то образование перовскитовой фазы в твердых растворах $Y_{1-x}Ca_xMnO_3$ с $x \geq 0.15$ происходит при атмосферном давлении.

Результаты уточнения позиционных параметров атомов для составов $Y_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$, $Y_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$, $Y_{0.3}Ca_{0.7}MnO_3$ приведены в табл. 2. При минимизации R -факторов было установлено, что основное влияние на их величины оказывают параметры элементарных ячеек, в меньшей степени — позиционные параметры атомов. Атомные параметры факторов Дебая—Валлера слабо отличались от 1 Å и поэтому не уточнялись. Приведенные в табл. 2 величины структурных параметров соответствовали значениям R -факторов 0.045—0.050.

На рис. 3 представлены зависимости от x объемов элементарных ячеек, приходящихся на одну „молекулу“ ABO_3 , и последовательность фазовых состояний с изменением x . При переходе от $YMnO_3$ к $CaMnO_3$ одновременно происходит замещение иона Y^{3+} ($r(Y^{3+}) = 0.97 \text{ Å}$) ионом Ca^{2+} ($r(Ca^{2+}) = 1.04 \text{ Å}$) и иона Mn^{3+} ($r(Mn^{3+}) = 0.70 \text{ Å}$) ионом Mn^{4+} ($r(Mn^{4+}) = 0.52 \text{ Å}$), в результате чего наблюдается уменьшение объема элементарной ячейки, что соответствует уплотнению структуры.

Керамические образцы всех составов системы $Y_{1-x}Ca_xMnO_3$ приготовлены спеканием при 1300°C в течение 3 h. Рентгеноструктурный анализ образцов показал, что границы гексагональной—тетрагональной и тетрагональной—орторомбической фаз смещаются в области меньших x на 0.06 и 0.20 соответственно (табл. 3). Это, скорее всего, связано с изменениями

Таблица 3. Структурные параметры керамических образцов составов $Y_{1-x}Ca_xMnO_3$ (I — гексагональная фаза, II — тетрагональная и орторомбическая перовскитовые фазы) при комнатной температуре

x	I		II					$R_p, \%$
	$a_H, \text{Å}$	$c_H, \text{Å}$	$a_T, \text{Å}$	$c_T, \text{Å}$	$a_O, \text{Å}$	$b_O, \text{Å}$	$c_O, \text{Å}$	
0	6.142	11.393	—	—	—	—	—	3.09
0.15	6.143	11.364	3.727	3.839	—	—	—	5.08
0.17	6.150	11.333	3.728	3.845	—	—	—	5.81
0.19	6.148	11.314	3.725	3.840	—	—	—	5.94
0.21	—	—	3.724	3.839	—	—	—	5.76
0.23	—	—	3.716	3.827	—	—	—	5.60
0.25	—	—	3.702	3.831	—	—	—	6.03
0.3	—	—	3.718	3.827	—	—	—	5.24
0.5	—	—	—	—	5.305	7.404	5.395	4.78
0.7	—	—	—	—	5.184	7.517	5.346	6.79

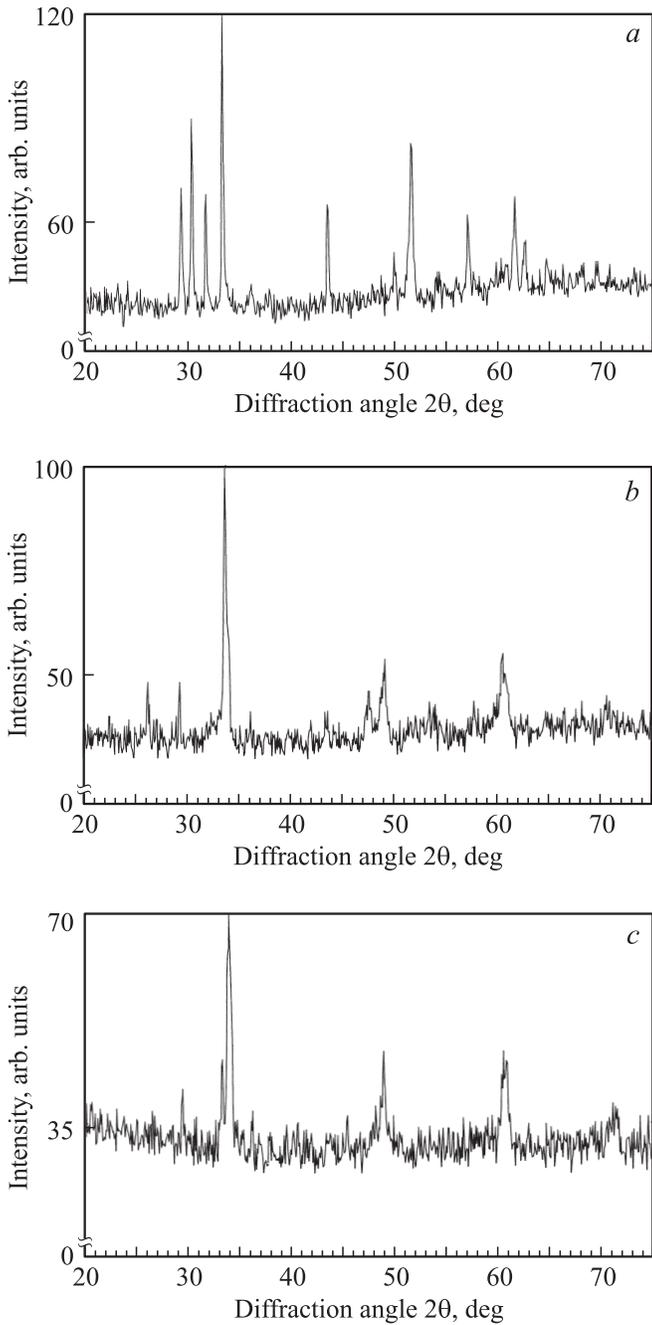


Рис. 1. Экспериментальные профили $YMnO_3$ (a), $Y_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ (b) и $Y_{0.3}Ca_{0.7}MnO_3$ (c).

структур составов в областях морфотропных фазовых переходов в зависимости от концентраций дефектов, как это неоднократно показано для систем типа ЦТС (ЦТС — твердые растворы на основе титаната-цирконата свинца ($PbZrO_3-PbTiO_3$)).

Результаты предварительных измерений магнитных свойств составов $Y_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$, $Y_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$, $Y_{0.3}Ca_{0.7}MnO_3$ приведены на рис. 4. Можно видеть, что эффекты магнитного упорядочения в этих составах имеют место при температурах 30–100 К.

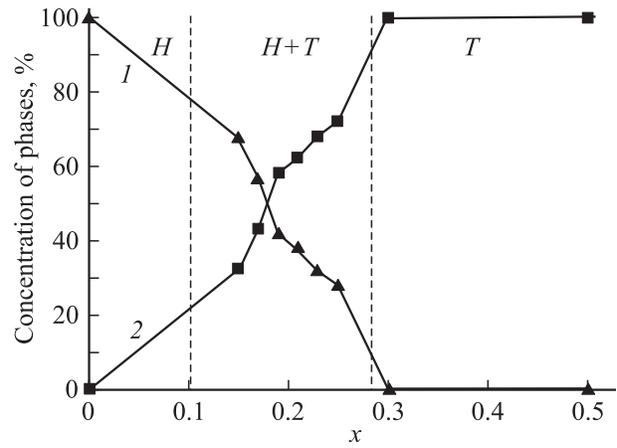


Рис. 2. Зависимости содержания гексагональной (1) и тетрагональной (2) фаз $Y_{1-x}Ca_xMnO_3$ от x . H — область существования гексагональной, T — тетрагональной фазы.

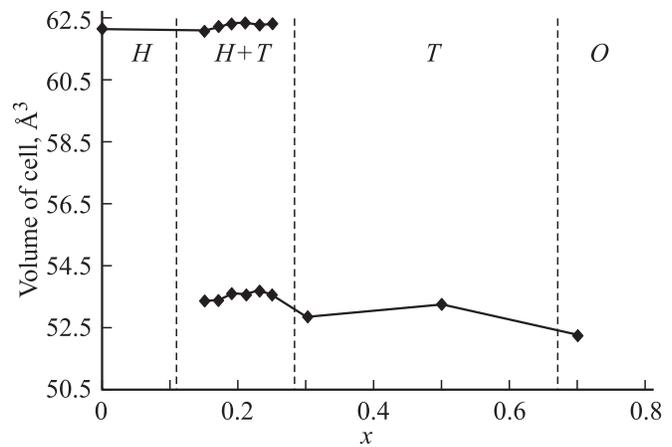


Рис. 3. Зависимости объемов приведенных ячеек $Y_{1-x}Ca_xMnO_3$ от x . H , T , O — области существования гексагональной, тетрагональной и орторомбической фаз соответственно.

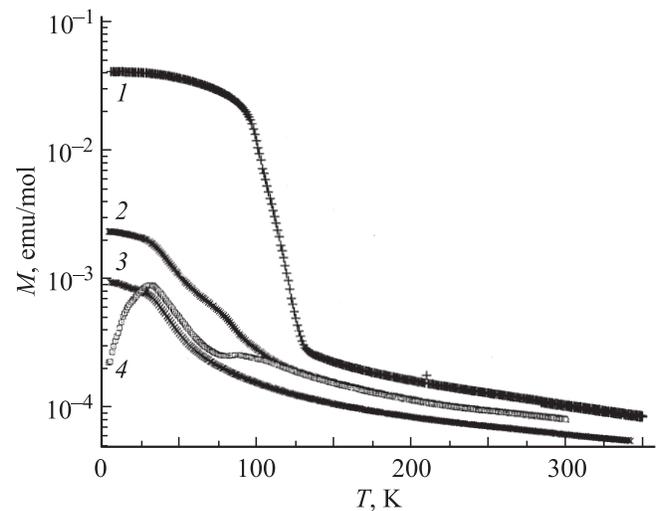


Рис. 4. Зависимости намагниченности от температуры для составов $Y_{1-x}Ca_xMnO_3$ с $x = 0.7$ (1), 0.5 (2) и 0.3 (3) в поле $H = 5$ Oe (FC) и с $x = 0.5$ без поля (ZFC) (4).

4. Заключение

Установлено, что порошкообразные образцы составов $Y_{1-x}Ca_xMnO_3$ ($x < 0.25$) при комнатной температуре имеют гексагональную структуру с пространственной группой симметрии $P6_3cm$. В интервале концентраций Ca $0.15 \leq x \leq 0.25$ наблюдается сосуществование двух фаз $Y_{1-x}Ca_xMnO_3$: гексагональной и тетрагональной. Составы $Y_{1-x}Ca_xMnO_3$ с $x = 0.3, 0.5$ характеризуются тетрагональной перовскитовой структурой с пространственной группой симметрии $P4mm$, при $x = 0.7$ — орторомбической перовскитовой структурой с пространственной группой симметрии $Pnma$. В гексагональной и перовскитовой структурах составов данной системы твердых растворов весьма вероятны при высоких температурах сегнетоэлектрические фазовые переходы. Результаты более детальных исследований электрических и магнитных свойств керамических образцов и их структурных фазовых переходов будут представлены в дальнейшем.

Авторы выражают благодарность Dr. D. Korolkov за исследования магнитных свойств, проведенные в Forschungszentrum Jülich.

Список литературы

- [1] J.B. Goodenough. Phys. Rev. **100**, 564 (1955).
- [2] B.B. van Aken, T.T. M. Palstra, A. Filippetti, N.A. Spaldin. Nature Mater. **3**, 164 (2004).
- [3] S.C. Abrahams. Acta Cryst. **57**, 485 (2001).
- [4] E.F. Bertaut, E.F. Forrat, P.H. Fang. C.R. Acad. Sci. (Paris) **256**, 1963 (1958).
- [5] A. Filippetti, N.A. Hill. Phys. Rev. B **65**, 195 120 (2002).
- [6] C. Moure, M. Villegas, J.F. Fernandez, J.Tartaj, P. Duran. J. Mater. Sci. **34**, 2565 (1999).
- [7] M.N. Iliev, B. Lorenz, A.P. Litvinchuk, Y.Q. Wang, Y.Y. Sun, C.W. Chu. J. Phys.: Cond. Matter **17**, 3333 (2005).