

## Фазовые переходы марганецсодержащих перовскитов

© А.Г. Рудская, Н.Б. Кофанова, Л.Е. Пустовая, Б.С. Кульбужев, М.Ф. Куприянов

Ростовский государственный университет,  
344090 Ростов-на-Дону, Россия

E-mail: kupri@phys.rsu.ru

(Поступила в Редакцию 11 февраля 2004 г.)

В твердых растворах со структурой перовскита  $A'_{1-x}A''_x\text{MnO}_3$  (в том числе ранее неизвестных с  $A' = \text{La, Pr}$ ,  $A'' = \text{Cd, Bi}$ ) в орторомбических фазах, возникающих из ромбоэдрических фаз при понижении температуры, обнаружена большая анизотропия связей  $\text{Mn}-\text{O}$ , которая резко уменьшается при более низких температурах.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 04-03-32039).

Разнообразие физических свойств структур кислородно-октаэдрического типа (перовскитов, пироксенов, калиево-вольфрамовых бронз, ильменитов, слоистых структур, фаз Аурвиллиуса и др.) многие годы определяет устойчивый интерес исследователей. В этих объектах наиболее значимыми для практического применения являются сегнетоэлектрические свойства, высокотемпературная сверхпроводимость, колоссальный (в ряде случаев гигантский) магнеторезистивный эффект. Анализ литературных данных показывает, что если для структур основных сегнетоэлектриков и высокотемпературных сверхпроводников имеется развернутая достаточно достоверная информация, то для материалов, обладающих колоссальным магнеторезистивным эффектом, информация недостаточна и частично противоречива. Это связано с рядом причин.

Во-первых, хорошо известно, что структурные состояния оксидов со структурой типа перовскита обладают большой чувствительностью к качеству и количеству дефектов разного рода, в том числе к нарушениям стехиометрии и к нанометровым размерам кристаллитов. Это означает, что варьирование структурного порядка-беспорядка на микроскопическом (в масштабе элементарной ячейки), мезоскопическом (в масштабе кристаллического блока) и макроскопическом (в масштабе кристалла) уровнях приводит к значительному изменению физических свойств объектов исследований.

Очевидно, что проявление эффекта колоссальной магнеторезистивности, обусловленного особенностями зарядового, орбитального и магнитного (спинового) упорядочения [1,2], существенно зависит от параметров структурного порядка-беспорядка в исследуемых объектах.

Мн-содержащие перовскиты  $A'_{1-x}A''_x\text{MnO}_3$  отличаются тем, что в зависимости от зарядового состояния катионов  $A'$  ( $\text{La}^{3+}$  и т.п.) и  $A''$  ( $\text{Ca}^{2+}$  и т.п.) катионы  $\text{Mn}$  оказываются либо  $\text{Mn}^{4+}$  ( $t_{2g}^3 e_g^0$ ), либо  $\text{Mn}^{3+}$  ( $t_{2g}^3 e_g^1$ ). Эта ситуация допускает ферро- или антиферромагнитное взаимодействие и разные виды магнитного порядка, зависящие от способов размещения связей  $\text{Mn}-\text{O}$  в структуре типа перовскита. Физическая модель эффекта колоссальной магнеторезистивности в этом приближении учитывает только двойной обмен. Более

современная интерпретация эффекта переноса заряда в Мн-содержащих перовскитах основывается на существовании в них поляронов, энергия которых согласована с искажениями решетки. При этом электрон-решеточное взаимодействие связывается с наличием моноуровня  $e_g$  в  $\text{Mn}^{3+}$  и его отсутствием в  $\text{Mn}^{4+}$ . Вырождение  $e_g$  снимается понижением симметрии правильного кислородного октаэдра малыми его искажениями (эффект Яна-Теллера).  $\text{Mn}^{4+}$  в структуре не вносит вклада в искажение решетки. Таким образом, ян-теллеровское искажение локально связывает носители заряда, образуя малые поляроны [3].

Во-вторых, для большой группы перовскитовых структур многократно обсуждались проблемы малых деформаций при фазовых переходах, не имеющих природы сегнетоэлектрических спонтанных деформаций. Такие фазовые изменения ранее были названы Исуповым „фазовыми переходами смятия“ [4]. Позже за ними закрепилось название „ротационные“ фазовые переходы, поскольку в базовых публикациях [5–7] деформации структур типа перовскита рассматривались как результат поворотов недеформируемых кислородных октаэдров вследствие замораживания  $M_3$ - или  $R_{25}$ -мод нормальных колебаний.

Целью настоящей работы является экспериментальное определение особенностей изменений структур ряда Мн-содержащих перовскитов в широком интервале температур, включающем области высокотемпературных фазовых переходов. При этом предполагалось изучение изменений симметрии, параметров элементарных ячеек, длин межатомных связей и параметров факторов Дебая–Валлера индивидуальных атомов структуры в изотропном гармоническом приближении.

В качестве объектов исследований выбраны составы наиболее известной системы твердых растворов  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  ( $x = 0, 0.125, 0.3, 0.5$ ) и ранее неизвестные  $\text{La}_{0.7}\text{Bi}_{0.3}\text{MnO}_3$ ,  $\text{La}_{0.7}\text{Cd}_{0.3}\text{MnO}_3$ ,  $\text{Pr}_{0.7}\text{Bi}_{0.3}\text{MnO}_3$  и  $\text{Pr}_{0.7}\text{Cd}_{0.3}\text{MnO}_3$ .

### 1. Эксперимент

Приготовление образцов проводилось методом твердофазного синтеза из стехиометрических смесей про-

**Таблица 1.** Структурные параметры твердых растворов  $A'_{1-x}A''_x\text{MnO}_3$  ( $A' = \text{La, Pr}$ ;  $A'' = \text{Ca, Cd, Bi}$ ) при комнатной температуре (точности определения структурных параметров одинаковы для всех составов)

| Параметр                             | $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ |             |           |           | $A'_{1-x}/A''_x$ ( $x = 0.3$ ) |        |         |
|--------------------------------------|--|-------------|-----------|-----------|--------------------------------|--------|---------|
|                                      | $x = 0$                                  | $x = 0.125$ | $x = 0.3$ | $x = 0.5$ | Pr/Cd                          | Pr/Bi  | La/Bi   |
|                                      | $Pnma$                                   | $Pnma$      | $Pnma$    | $Pnma$    | $Pnma$                         | $Pnma$ | $R-3c$  |
| $A_O, A_H, \text{Å}$                 | 5.4793(3)                                | 5.4811      | 5.4613    | 5.4504    | 5.4370                         | 5.4717 | 5.5211  |
| $B_O, \text{Å}$                      | 7.7634(4)                                | 7.7595      | 7.7243    | 7.6905    | 7.7069                         | 7.7181 |         |
| $C_O, C_H, \text{Å}$                 | 5.5229(3)                                | 5.5179      | 5.4858    | 5.4415    | 5.4852                         | 5.4954 | 13.4571 |
| $A'/A''$ $x$                         | 0.480(1)                                 | 0.480       | 0.481     | 0.480     | 0.480                          | 0.455  |         |
| $A'/A''$ $z$                         | 0.506(1)                                 | 0.506       | 0.497     | 0.498     | 0.506                          | 0.513  |         |
| $B(A'/A''), \text{Å}^2$              | 1.06(2)                                  | 0.90        | 0.69      | 0.32      | 1.07                           | 0.99   | 1.80    |
| $B(\text{Mn}), \text{Å}^2$           | 0.71(2)                                  | 0.19        | 0.10      | 0.17      | 0.71                           | 0.09   | 0.30    |
| O1, O $x$                            | 0.009(1)                                 | 0.009       | 0.008     | 0.018     | 0.009                          | 0.095  | 0.440   |
| O1, O $z$                            | 0.438(1)                                 | 0.437       | 0.559     | 0.569     | 0.437                          | 0.440  |         |
| $B(\text{O1}, \text{O}), \text{Å}^2$ | 1.35(2)                                  | 1.36        | 0.21      | 0.46      | 1.36                           | 0.11   | 0.04    |
| O2 $x$                               | 0.228(1)                                 | 0.229       | 0.221     | 0.196     | 0.229                          | 0.208  |         |
| O2 $y$                               | 0.033(1)                                 | 0.043       | 0.033     | 0.031     | 0.033                          | 0.063  |         |
| O2 $z$                               | 0.771(1)                                 | 0.771       | 0.778     | 0.725     | 0.771                          | 0.778  |         |
| $B(\text{O2}), \text{Å}^2$           | 1.09(2)                                  | 1.10        | 2.36      | 0.15      | 1.09                           | 0.50   |         |
| $\bar{B}_O, \text{Å}^2$              | 0.50(2)                                  | 1.58        | 0.71      | 2.91      | 1.50                           | 3.42   | 1.98    |
| $R_p, \%$                            | 9.55                                     | 6.34        | 9.25      | 8.83      | 7.11                           | 11.61  | 10.16   |
| $a_p = c_p, a_R, \text{Å}$           | 3.8899(3)                                | 3.8888      | 3.8704    | 3.8509    | 3.8616                         | 3.8775 | 3.8976  |
| $b_p, \text{Å}$                      | 3.8817(3)                                | 3.8777      | 3.8622    | 3.8453    | 3.8535                         | 3.8591 |         |
| $\beta_p, \alpha_R, \text{deg}$      | 90.45(2)                                 | 90.39       | 90.26     | 90.09     | 90.51                          | 90.25  | 89.91   |
| $V_p, \text{Å}^3$                    | 58.73(2)                                 | 58.63       | 57.85     | 57.02     | 57.46                          | 58.02  | 59.21   |

Примечание. Здесь и в табл. 2 параметры элементарных ячеек  $A_O, B_O, C_O$  орторомбической фазы, координата  $x$  атома кислорода O1, а также параметры соответствующих перовскитовых подъячеек  $a_p = c_p, b_p$  относятся к пространственной группе симметрии  $Pnma$ ; параметры элементарных ячеек  $A_H, C_H$  ромбоэдрической фазы, координата  $x$  атома кислорода O, а также параметры соответствующих перовскитовых подъячеек  $a_R, \alpha_R$  относятся к пространственной группе симметрии  $R-3c$ .

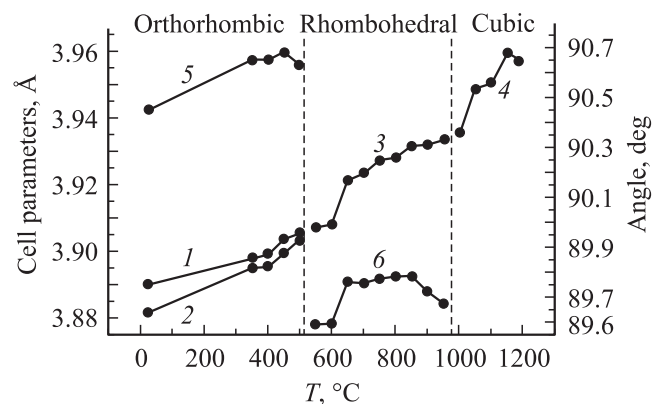
стных оксидов  $\text{La}_2\text{O}_3$  (осч),  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  (осч),  $\text{MnO}_2$  (осч),  $\text{CdO}$  (осч),  $\text{CaO}$  (чда) и  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (ч) с помощью последовательного отжига в воздушной атмосфере при разных температурах (600–1000°C) в течение часа. Состав  $\text{LaMnO}_3$  синтезировался в температурной камере непосредственно на рентгеновском дифрактометре, что позволяло наблюдать процесс структурообразования в температурно-временном режиме. Керамические образцы получались обычным спеканием при 1100–1250°C в течение часа.

Температурные зависимости электропроводности измерялись на образцах с серебряными электродами в интервале температур 100–300 К с использованием цифрового прибора Щ-302.

Рентгеноструктурный анализ образцов проводился по схеме Брэгга–Брентано на дифрактометре ДРОН-3М ( $\text{CuK}\alpha$ -излучение, Ni-фильтр) с компьютерной записью рентгенограмм в интервале  $20 \leq 2\theta \leq 75^\circ$  при пошаговом сканировании детектора (шаг  $0.08^\circ$ , время счета 1 с). Полученные дифракционные профили обрабатывались с помощью программы Powder Cell 2.3 [8]. Точности определения структурных параметров составляли: для параметров элементарной ячейки  $\pm 0.0004 \text{ Å}$ , для длин межатомных связей  $\pm 0.02 \text{ Å}$ , для параметров факторов Дебая–Валлера  $\pm 0.2 \text{ Å}^2$ .

## 2. Результаты и обсуждение

В табл. 1 приведены структурные параметры синтезированных составов при комнатной температуре: параметры элементарных ячеек орторомбической ( $A_O, B_O, C_O$ ) и ромбоэдрической ( $A_H, C_H$ ) фаз, соответствующих перовскитовых подъячеек ( $a_p = c_p, b_p, \beta_p$  и  $a_R, \alpha_R$ ) и их



**Рис. 1.** Температурные зависимости параметров приведенной перовскитовой подъячейки  $\text{LaMnO}_3$ . 1 —  $a_p = c_p$ , 2 —  $b_p$ , 3 —  $a_R$ , 4 —  $a_c$ , 5 —  $\beta_p$ , 6 —  $\alpha_R$ .

**Таблица 2.** Структурные параметры  $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$  при разных температурах (точности определения структурных параметров одинаковы для всех температур)

| Параметр                        | $T, ^\circ\text{C}$ |           |         |        |         |
|---------------------------------|---------------------|-----------|---------|--------|---------|
|                                 | 600                 | 650       |         | 800    | 1000    |
|                                 | $Pnma$              | $Pnma$    | $R-3c$  | $Pnma$ | $Pm-3m$ |
| $A_O, A_H, \text{Å}$            | 5.4740(3)           | 5.4718    | 5.4923  | 5.4912 |         |
| $B_O, \text{Å}$                 | 7.7431(4)           | 7.7731    |         | 7.7877 |         |
| $C_O, C_H, \text{Å}$            | 5.4883(3)           | 5.4876    | 13.3740 | 5.5126 |         |
| Доля, %                         | 100                 | 54        | 46      | 100    | 100     |
| La/Ca                           | $x$                 | 0.498(1)  | 0.497   | 0.498  |         |
|                                 | $z$                 | 0.498(1)  | 0.497   | 0.498  |         |
| $B(\text{La,Ca}), \text{Å}^2$   |                     | 1.97(2)   | 0.62    | 1.76   | 2.00    |
| $B(\text{Mn}), \text{Å}^2$      |                     | 1.41(2)   | 0.27    | 1.00   | 0.50    |
| O1, O                           | $x$                 | 0.198(1)  | 0.018   | 0.490  |         |
|                                 | $z$                 | 0.512(1)  | 0.569   | 0.569  |         |
| $B(\text{O1, O}), \text{Å}^2$   |                     | 0.55(2)   | 0.56    | 0.76   | 3.00    |
| O2                              | $x$                 | 0.276(1)  | 0.199   | 0.202  |         |
|                                 | $y$                 | 0.002(1)  | 0.031   | 0.031  |         |
|                                 | $z$                 | 0.745(1)  | 0.725   | 0.725  |         |
| $B(\text{O2}), \text{Å}^2$      |                     | 0.36(2)   | 0.45    | 1.05   |         |
| $\bar{B}_O, \text{Å}^2$         |                     | 1.01(2)   | 1.35    | 1.07   | 1.49    |
| $R_p, \%$                       |                     | 9.26      | 9.46    | 9.56   | 9.58    |
| $a_p = c_p, a_R, a_c, \text{Å}$ |                     | 3.8758(3) | 3.8747  | 3.8760 | 3.8905  |
| $b_p, \text{Å}$                 |                     | 3.8716(3) | 3.8866  |        | 3.8939  |
| $\beta_p, \alpha_R, \text{deg}$ |                     | 90.15(2)  | 90.17   | 89.74  | 90.22   |
| $V_p, \text{Å}^3$               |                     | 58.16(2)  | 58.35   | 58.23  | 58.94   |
|                                 |                     |           |         |        | 59.19   |

Примечание. Параметр  $a_c$  относится к пространственной группе симметрии  $Pm-3m$  (см. также примечание к табл. 1).

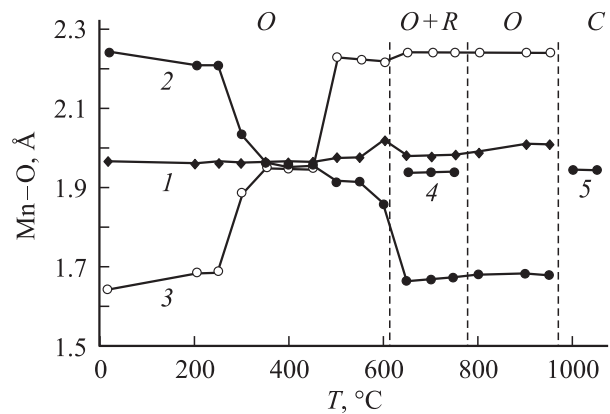
объемы ( $V_p$ ); позиционные параметры атомов ( $x, y, z$ ); изотропные ( $B(A'/A'')$ ,  $B(\text{Mn})$ ,  $B(\text{O})$ ) и обобщенные ( $\bar{B}_O$ ) параметры факторов Дебая–Валлера атомов структуры и профильные факторы недостоверности ( $R_p$ ).

Сравнение полученных данных при комнатной температуре с известными из литературы для составов системы  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  [9–14] показывает, что структурные параметры полученных нами составов хорошо согласуются с литературными данными для стехиометрических по кислороду составов. Это позволяет считать и наши составы стехиометрическими. Отметим, что прямое определение валентности Mn является крайне сложной задачей [15].

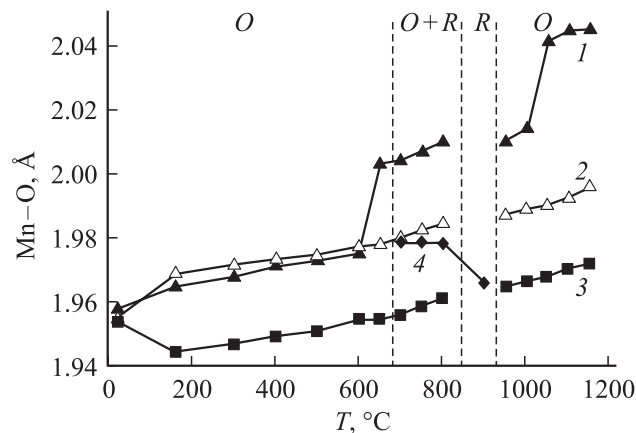
На рис. 1 приведены температурные зависимости параметров перовскитовых подъячеек орторомбической ( $Pnma$ ), ромбоэдрической ( $R-3c$ ) и кубической ( $Pm-3m$ ) фаз  $\text{LaMnO}_3$ . В отличие от результатов [10], где между  $T_1 = 477^\circ\text{C}$  и  $T_2 = 737^\circ\text{C}$  зафиксирована псевдокубическая фаза, в нашем исследовании наблюдался непосредственный фазовый переход при  $T_1 = 525^\circ\text{C}$  из орторомбической в ромбоэдрическую фазу, а при  $T_2 = 975^\circ\text{C}$  из ромбоэдрической в кубическую фазу. Отмеченные различия можно объяснить как разным структурным качеством образцов, так и разными точностями в обработке экспериментальных данных.

В табл. 2 приведены результаты уточнения структур состава  $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$  при нескольких температурах в окрестностях высокотемпературных фазовых переходов (отметим, что результаты получены для восемнадцати температурных точек с шагом  $\Delta T = 50^\circ\text{C}$ ).

Из табл. 2 видно, что в данном составе имеет место необычная последовательность смены фазовых состояний. С понижением температуры кубическая фаза сначала



**Рис. 2.** Зависимости длин межкатомных связей Mn–O от температуры для  $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ . 1 — Mn–O1, 2 — Mn–O2 (1), 3 — Mn–O2 (2) орторомбической (O) фазы, 4 — Mn–O ромбоэдрической (R) фазы, 5 — Mn–O кубической (C) фазы.



**Рис. 3.** Зависимости длин межатомных связей Mn–O от температуры для  $\text{Pr}_{0.7}\text{Cd}_{0.3}\text{MnO}_3$ . 1 — Mn–O1, 2 — Mn–O2 (1), 3 — Mn–O2 (2) орторомбической (O) фазы, 4 — Mn–O ромбоэдрической (R) фазы.

ла переходит в орторомбическую ( $T_1 = 975^\circ\text{C}$ ), которая лишь при  $T_2 = 775^\circ\text{C}$  частично переходит в ромбоэдрическую. Ниже  $T_3 = 625^\circ\text{C}$  в образце присутствует только орторомбическая фаза. Характер изменений длин связей Mn–O показан на рис. 2; подобная последовательность температурных фазовых изменений обнаружена нами и в составе  $\text{Pr}_{0.7}\text{Cd}_{0.3}\text{MnO}_3$  (рис. 3).

Особенности орторомбической фазы состоят в том, что ниже  $300^\circ\text{C}$  с увеличением температуры укороченная связь Mn–O удлиняется, а удлиненная укорачивается и обе эти связи приближаются к средней, что свидетельствует о приближении формы кислородных октаэдров к идеальной. Выше  $450^\circ\text{C}$  укороченная при низких температурах связь Mn–O превращается в удли-

ненную, а удлиненная — в укороченную. Средняя связь Mn–O изменяется слабо во всем интервале температур и близка к связи Mn–O в ромбоэдрической и кубической фазах.

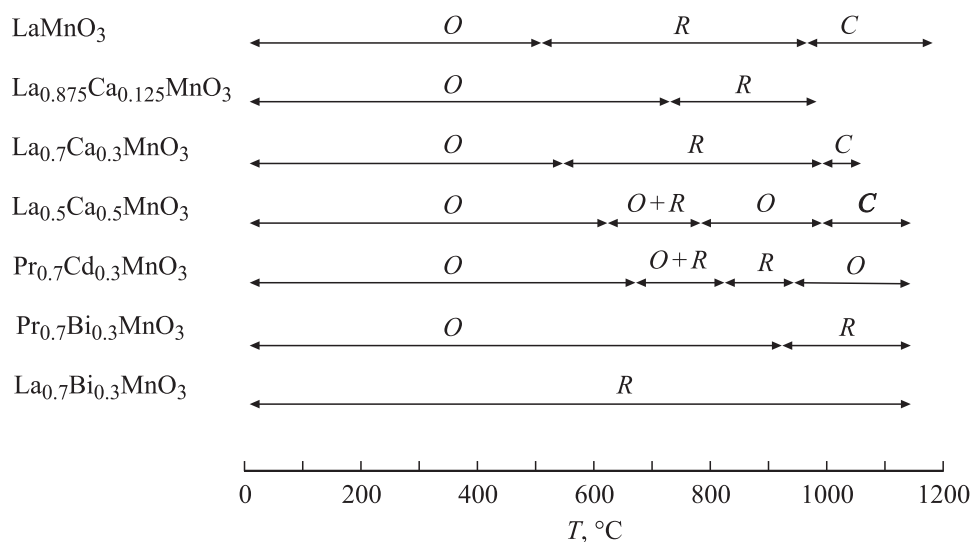
Таким образом, можно предполагать, что выявленная анизотропия длины связи Mn–O в орторомбической фазе является следствием особого деформационного параметра порядка, не связанного ни с эффектом Яна-Теллера, ни с эффектами замораживания мод  $M_3$  или  $R_{25}$ .

На рис. 4 представлены области температур разных фазовых состояний изученных составов Mn-содержащих перовскитов.

Обращает на себя внимание особенность  $\text{La}_{0.7}\text{Bi}_{0.3}\text{MnO}_3$  — существование ромбоэдрической фазы во всем исследованном температурном интервале. Для аналогичного состава  $\text{Pr}_{0.7}\text{Bi}_{0.3}\text{MnO}_3$  ромбоэдрическая фаза возникает только при температурах выше  $925^\circ\text{C}$ . В области высоких температур для составов  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  ( $x = 0; 0.125, 0.3, 0.5$ ) наши результаты дополняют известные ранее [16]. Например, в составе  $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$  нами впервые зарегистрирована высокотемпературная орторомбическая фаза, которая при более высоких температурах переходит непосредственно в кубическую, а при более низких — в ромбоэдрическую.

Совокупность структурных данных о фазовых состояниях в изучаемых составах показывает, что указанные твердые растворы характеризуются не только явлениями зарядового, орбитального и спинового порядка-беспорядка (при низких температурах), но и другими параметрами порядка (при высоких температурах).

Авторы выражают благодарность В.П. Сахненко и Ю.М. Гуфану за плодотворные дискуссии и замечания при выполнении работы.



**Рис. 4.** Области существования орторомбических (O), ромбоэдрических (R) и кубических (C) фаз составов  $A'_{1-x}A''\text{MnO}_3$  ( $A'$  — La, Pr;  $A''$  — Ca, Cd, Bi) в интервале температур от 20 до  $1180^\circ\text{C}$ .

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 04-03-32039).

## Список литературы

- [1] J.B. Goodenough, J.M. Longo. Landolt–Börnstein. Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology. New Series / Ed. K.-H. Hellwege. Group III/4a. Springer-Verlag, Berlin–Heidelberg–N.Y. (1970). P. 207.
- [2] M.B. Salamon, M. Jaime. Rev. Mod. Phys. **73**, 583 (2001).
- [3] C.P. Adams, J.W. Lynn, Y.M. Mukovskii, A.A. Arsenov, D.A. Shulyatev. Phys. Rev. Lett. **85**, 18, 3954 (2000).
- [4] В.А. Исупов. Кристаллография **4**, 4, 603 (1959).
- [5] A.M. Glaser. Acta. Cryst. A **31**, 6, 756 (1975).
- [6] A.M. Glaser. Acta. Cryst. B **28**, 2, 338 (1972).
- [7] К.С. Александров, А.Т. Анистратов, Б.В. Безносиков, Н.В. Федосеева. Фазовые переходы в кристаллах галоидных соединений АВХ<sub>3</sub>. Наука, Новосибирск (1981).
- [8] W. Krause, G. Nolze. J. Appl. Cryst. **29**, 301 (1996).
- [9] Q. Huang, A. Santoro, J.W. Lynn, R.W. Erwin, J.A. Borchers, J.L. Peng, R.L. Greene. Phys. Rev. B **55**, 22, 14987 (1997).
- [10] J. Rodriguez-Carvajal, M. Hennion, F. Moussa, A.H. Moudolen, L. Pinsard, A. Revcolevschi. Phys. Rev. B **57**, 6, R 3189 (1998).
- [11] J. He, R. Wang, J. Gui, C. Dong. Phys. Stat. Sol. (b) **229**, 3, 1145 (2002).
- [12] P.G. Radaelli, D.E. Cox, M. Marezio, S.-W. Cheong. Phys. Rev. B **55**, 5, 3015 (1997).
- [13] S.J.L. Billinge, Th. Proffen, V. Petkov, J.L. Sarrao, S. Kycia. Phys. Rev. B **62**, 2, 1203 (2000).
- [14] C.H. Booth, F. Bridges, G.H. Kwei, J.M. Lawrence, A.L. Cornelius, J.J. Neumeier. Phys. Rev. B **57**, 17, 10440 (1998).
- [15] Z.L. Wang, J.S. Yin, Y.D. Jiang. Appl. Phys. Lett. **70**, 25, 3362 (1997).
- [16] V.E. Naish. Phys. Met. Metallogr. **92**, 5, 437 (2001).