

УДК 573.632

**СТРУКТУРНЫЕ ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ  $A'_{1-x}A''_x\text{MnO}_3$  ( $A'$  – La, Pr;  $A''$  – Ca, Cd, Bi)***А.Г. Рудская, Н.Б. Кофанова, Л.Е. Пустовая, Б.С. Кульбужев, М.Ф. Куприянов**Ростовский государственный университет*

Исследования структурных фазовых переходов Mn-содержащих твердых растворов  $A'_{1-x}A''_x\text{MnO}_3$  ( $A'$  – La, Pr,  $A''$  – Ca, Cd, Bi) обнаружили, что в области высоких температур (20 – 1000 °С) последовательность фазовых переходов при понижении температуры характеризуется неизменностью длин связей  $l(\text{Mn}-\text{O})$  при переходах  $S \rightarrow R$ , возникновением сильной анизотропии этих связей при переходах  $R \rightarrow O(I)$  и резким уменьшением этой анизотропии при переходах  $O(I) \rightarrow O(II)$

**Введение**

Широкие возможности практического применения эффекта значительных изменений электросопротивления ряда Mn-содержащих твердых растворов со структурой типа перовскита в магнитных полях (колоссальная или гигантская магнеторезистивность) привели к развернутым экспериментальным и теоретическим исследованиям этих веществ

Экспериментальные исследования различных оксидных Mn-содержащих систем такого типа  $A'_{1-x}A''_x\text{MnO}_3$  ( $A'$  – редкоземельные элементы;  $A''$  – щелочноземельные металлы) в виде кристаллов, керамики и тонких пленок направлены на установление корреляций между составом, валентным состоянием Mn, видами и степенями порядка в кристаллических структурах и физическими свойствами. В частности, установлено, что физические свойства систем широко варьируются в зависимости от условий приготовления образцов.

Обратим внимание на то, что эффект колоссальной магнеторезистивности (КМР) наиболее ярко проявляется в составах твердых растворов при простых целочисленных соотношениях количества  $A'$  и  $A''$  (1:1, 2:1 и т. п.).

Ранние и современные теории эффекта КМР базируются на представлениях о зарядовом, орбитальном и спиновом упорядочениях, обусловленных различными электронными состояниями  $\text{Mn}^{3+}$  и  $\text{Mn}^{4+}$  в кислородных октаэдрах перовскитовой структуры [1, 2].

Анализ обширной литературы по фазовым переходам в КМР-составах показывает, что фазовые диаграммы большинства Mn-содержащих твердых растворов все еще слабо изучены, особенно в области высоких температур. В частности, при высоких температурах (выше комнатной) ограниченные данные имеются лишь для систем твердых растворов  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  и  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  [3]. При этом отсутствуют данные о фазовых состояниях и характере температурных изменений параметров элементарных ячеек, об изменениях длин межатомных связей и параметров факторов Дебая-Валлера. Поэтому структурные исследования твердых растворов  $A'_{1-x}A''_x\text{MnO}_3$  в широкой области высоких температур актуальны.



Целью настоящей работы являлось экспериментальное определение особенностей температурных изменений структур ряда Mn-содержащих перовскитов. При этом решались следующие основные задачи:

1. Синтезировать ряд твердых растворов, в том числе и ранее неизвестных типа  $A'_{1-x}A''_x\text{MnO}_3$  ( $A'$  – La, Pr;  $A''$  – Ca, Cd, Bi);
2. Изучить изменения структур полученных составов в интервале температур от 20 °С до 1000 °С;
3. Провести анализ температурных изменений длин межатомных связей и атомных параметров факторов Дебая-Валлера;
4. Уточнить высокотемпературную часть фрагментов фазовой диаграммы  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ .

### Эксперимент

В качестве основных объектов исследований были выбраны составы системы твердых растворов  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  ( $x = 0; 0.125; 0.3; 0.5$ ), а также ранее неизвестные  $\text{La}_{0.7}\text{Bi}_{0.3}\text{MnO}_3$ ,  $\text{Pr}_{0.7}\text{Bi}_{0.3}\text{MnO}_3$  и  $\text{Pr}_{0.7}\text{Cd}_{0.3}\text{MnO}_3$ . При использовании в качестве образующих твердые растворы типа  $A'_{1-x}A''_x\text{MnO}_3$  химических элементов Cd и Bi мы исходили из следующих соображений. Если до сих пор (в основном) КМР-составы базировались на использовании в качестве  $A''$  – щелочноземельных элементов (Ca, Sr и др.) со сферически-симметричной электронной оболочкой, то представляло интерес введение в Mn-содержащие перовскиты ионов с большой анизотропией химической связи с ближайшими анионами (Cd, Bi). С другой стороны, известно, что Bi-содержащие оксиды обладают ферро- или антиферромагнитными свойствами.

Все исследуемые образцы приготовлены по обычной технологии твердофазного синтеза. Синтез проводился из стехиометрических смесей оксидов  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Pr}_2\text{O}_3$ , CaO, CdO и  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (х. ч.) при последовательных температурах от 600 °С до 1000 °С с выдержкой при каждой температуре 1 час. Контроль фазообразования проводился на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3М. Стоит отметить, что образование перовскитовых фаз у перечисленных выше материалов начинается при температурах примерно 600–700 °С.

Изучение фазовых переходов синтезированных составов  $A'_{1-x}A''_x\text{MnO}_3$  ( $A'$  – La, Pr;  $A''$  – Ca, Cd, Bi) проведено с использованием созданного измерительно-вычислительного комплекса “Рентген-структура”, включающего ДРОН-3М, температурную приставку УРД-2000, блок управления и стабилизации температуры и компьютер Pentium.

Съемка рентгенодифракционных профилей проводилась на  $\text{CuK}_\alpha$ -излучении (Ni-фильтр) по методу Брегга-Брентано ( $\theta$ - $2\theta$ ) сканированием детектора с шагом  $\Delta\theta=0.08$  град. И временем набора импульсов 1с. в интервалах  $20 \leq 2\theta \leq 70$  градусов. При обработке данных использовалась программа Powder Cell 2.3 [4].

### Результаты и обсуждение

В таблице 1 приведены структурные параметры при комнатной температуре синтезированных нами твердых растворов: параметры элементарных ячеек, позиционные и тепловые параметры атомов, обобщенные изотропные параметры факторов Дебая-Валлера атомов кислорода, Mn и типа A, факторы недостоверности структуры, а также параметры соответствующих перовскитовых подъячеек.

I. Поскольку в синтезированных нами твердых растворах можно было ожидать существование ближнего порядка в размещении атомов разного сорта в подрешетке типа A, нами проведено рентгеноструктурное изучение диффузного рассеяния рентгеновских лучей в этих составах. Для сравнения изучено рассеяние на  $\text{SrTiO}_3$ , где, очевидно, эффекты такого упорядочения отсутствуют. На рис. 1 приведены фрагменты дифрактограмм в области малых углов  $2\theta$ . Можно видеть, что на всех рентгенограммах



(за исключением  $\text{SrTiO}_3$ ) выделяются слабые широкие максимумы интенсивности. Их наличие можно связать с эффектами ближнего кристаллохимического порядка в размещении ионов La, Pr и Ca, Cd, Bi. По полученным рентгенограммам можно сделать некоторые полуколичественные оценки. Простейший расчет показывает, что наблюдаемым размытым максимумам дифракционных профилей соответствуют межплоскостные расстояния 7.5 – 8.0 Å, что приблизительно отвечает удвоенным параметрам перовскитовых ячеек. Измерения полуширин этих максимумов дают оценочные величины областей ближнего порядка примерно 30 – 40 Å.

Таким образом, наблюдение размытых диффузных максимумов в рассеянии рентгеновских лучей составами  $A'_{1-x}A''_x\text{MnO}_3$ , позволяет предполагать, что в наноразмерных областях кристаллитов (до 50 Å) присутствует ближний порядок в размещении атомов  $A'$  и  $A''$  по типу 1:1.

II. При изучении высокотемпературных фазовых переходов в выбранных составах твердых растворов мы обращали главное внимание:

- 1) на температурные зависимости параметров элементарных ячеек;
- 2) на характер изменений сверхструктуры;
- 3) на изменение длин межатомных связей;
- 4) на изменение параметров факторов Дебая-Валлера.

На рис. 2 в общем виде представлены температурные изменения фазовых состояний изученных составов, где указаны температуры смены фаз. Обращает на себя внимание особенность  $\text{La}_{0.7}\text{Bi}_{0.3}\text{MnO}_3$  – существование  $R$ -фазы во всем температурном интервале исследования. В то время как для аналогичного состава  $\text{Pr}_{0.7}\text{Bi}_{0.3}\text{MnO}_3$  ромбоэдрическая фаза возникает только при температурах выше 925 °С. Можно сделать вывод, что в составах  $\text{La}_{1-x}A''_x\text{MnO}_3$  с разновалентными ионами типа  $A'$  и  $A''$  температуры фазовых переходов из ромбоэдрических фаз в орторомбические выше, чем в составах с изовалентными ионами в связи с более высокими степенями ближнего порядка в размещении катионов  $A'$  и  $A''$ . В составах  $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$  и  $\text{Pr}_{0.7}\text{Cd}_{0.3}\text{MnO}_3$  обнаружены необычные последовательности смены фазовых состояний: с понижением температуры кубическая фаза переходит в орторомбическую фазу, далее орторомбическая фаза переходит в ромбоэдрическую и ромбоэдрическая переходит в орторомбическую ( $C \rightarrow O(I) \rightarrow R \rightarrow O(II)$ ).

Для выяснения особенностей наблюдаемых фазовых переходов мы рассмотрели температурные зависимости длин межатомных связей  $l(\text{Mn}-\text{O})$  и  $l(A-\text{O})$ . На рис. 3 представлены зависимости длин межатомных связей  $l(\text{Mn}-\text{O})$  для твердого раствора  $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ . Для орторомбической фазы  $O$  мы ввели обозначение  $O(I)$  и  $O(II)$ , которые различаются тем, что в фазе  $O(I)$  длины связей  $l(\text{Mn}-\text{O})$  сильно различаются и подразделяются на длинную ( $l$ ), среднюю ( $m$ ) и короткую ( $s$ ), а для  $O(II)$  длины связей  $l(\text{Mn}-\text{O})$  слабо отличаются. Интересно отметить, что в ромбоэдрической фазе длины связей  $l(\text{Mn}-\text{O})$ , близки по величинам к средней длине связи  $l(\text{Mn}-\text{O})$  в орторомбической фазе  $O(I)$ . Таким образом, последовательность фазовых переходов при понижении температуры типа "кубическая ( $C$ )  $\rightarrow$  ромбоэдрическая ( $R$ )  $\rightarrow$  орторомбическая ( $O(I)$ )  $\rightarrow$  орторомбическая ( $O(II)$ )" характеризуется неизменностью длин связей  $l(\text{Mn}-\text{O})$  при переходах кубическая ( $C$ )  $\rightarrow$  ромбоэдрическая ( $R$ ), возникновением сильной анизотропии этих связей при переходах ромбоэдрическая ( $R$ )  $\rightarrow$  орторомбическая ( $O(I)$ ) и резкими уменьшениями этой анизотропии при переходах орторомбическая ( $O(I)$ )  $\rightarrow$  орторомбическая ( $O(II)$ ) без изменений пространственной группы симметрии.

Последовательность фазовых переходов в  $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$  при понижении температуры типа " $C \rightarrow O(I) \rightarrow R \rightarrow O(II)$ " отличается тем, что  $R$ -фаза возникает между фазами  $O(I)$  и  $O(II)$ . При этом  $l(\text{Mn}-\text{O})$  в  $R$ -фазе соответствует средней  $l(\text{Mn}-\text{O})$  в фазе  $O(I)$ .



Можно утверждать, что данные фазовые переходы характеризуются разными, слабо взаимодействующими параметрами порядка.

На рис. 4 результаты наших исследований фазовых переходов в составах системы  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  ( $x = 0; 0.125; 0.3; 0.5$ ) объединены вместе с данными, полученными ранее другими авторами. Можно видеть, что в области высоких температур наши результаты существенно дополняют известные ранее (в частности, по переходам в кубическую фазу). Вместе с тем имеются и значительные различия, особенно по температурам фазовых переходов  $O \rightarrow R$  в составах  $x = 0; 0.125$ . Как показали наши исследования фазовых переходов в  $\text{LaMnO}_3$  ( $x = 0$ ), эти различия связаны с тем, что, например, в [5] авторы непосредственный переход из орторомбической фазы ( $O$ ) в ромбоэдрическую ( $R$ ) не регистрировали. Они, в отличие от нас, между  $O$  и  $R$  фазами наблюдали псевдокубическую фазу. Кроме того, нами впервые в системе  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  ( $x = 0.5$ ) зарегистрирована высокотемпературная орторомбическая фаза, которая при более высоких температурах переходит в кубическую, а при более низких – в ромбоэдрическую.

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

#### ЛИТЕРАТУРА

1. J.B. Goodenough, and J.M. Longo, 3 Crystallographic and magnetic properties of perovskite and perovskite-related compounds //Landolt-Börnstein. Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology. New Series. /Ed. K.-H. Hellwege. Group III/ Vol. 4a. Springer-Verlag Berlin. Heidelberg. New York. 1970. Pp. 207-262.
2. M.B. Salamon, M. Jaime, The physics of Manganites: Structure and transport // Rev. Modern Physics. 2001. 73. 583-612.
3. V.E. Naish, Crystal and Magnetic Structures of Orthorhombic Magnets: III. Phase Diagrams. Charge and Orbital Ordering //The Physics of Metals and Metallography. 92. № 5. 2001. pp. 437-450.
4. W. Kraus, G. Nolze, POWDER CELL - a Program for the Representation and Manipulation of Crystal Structures and Calculation of the Resulting X-ray Powder Patterns // J. Appl. Cryst. 1996. 29. 301-303.
5. J. Rodriguez-Carvajal, M. Hennion, F. Moussa *et. al.*, Neutron-diffraction study of the Jahn-Teller transition in stoichiometric  $\text{LaMnO}_3$  //Phys. Rev. B. 57. № 6. R3189-R3192. 1998.

#### STRUCTURAL PHASE TRANSITIONS $A'_{1-x}A''_x\text{MnO}_3$ ( $A' - \text{LA, PR}; A'' - \text{CA, CD, BI}$ )

*A.G. Rudskaya, N.B. Kofanova, L.E. Pustovaya, B.S. Koulbouzev, M.F. Kupriyanov*

*Rostov State University*

The investigations of structural phase transitions in Mn-containing solid solutions  $A'_{1-x}A''_x\text{MnO}_3$  ( $A' - \text{La, Pr}; A'' - \text{Ca, Cd, Bi}$ ) discovered that in high temperature area (20 – 1000 °C) the consecution of phase transitions with decreasing temperature characterized by stable length of bond Mn-O at transitions from cubic ( $C$ ) to rhombohedral ( $R$ ) phase, appearance of strong anisotropy of these bonds at transitions from rhombohedral to orthorhombic I ( $O(I)$ ) and sharp decrease of this anisotropy at transitions from  $O(I)$  to  $O(II)$ .