

Концентрационный структурный переход в системе $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_{3-\delta}$

С. В. Труханов¹⁾, И. О. Троянчук, А. В. Труханов⁺, И. А. Бобриков, В. Г. Симкин*, А. М. Балагуров**

Объединенный институт физики твердого тела и полупроводников НАН Беларусь, 220072 Минск, Республика Беларусь

+ Витебский государственный университет им. П.М. Машерова, 210036 Витебск, Республика Беларусь

** Объединенный институт ядерных исследований, 141980 Дубна, Россия*

Поступила в редакцию 17 июля 2006 г.

Выполнены исследования кристаллической структуры порошков анион-дефицитных мanganитов $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_{3-\delta}$ ($\delta = 0, 0.10, 0.15, 0.20$) методом дифракции нейтронов при комнатной температуре. Кристаллическая структура стехиометрического $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_3$ и анион-дефицитного $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_{2.90}$ образцов удовлетворительно описывается ромбоэдрической пространственной группой $R\bar{3}c$. Анион-дефицитный образец $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_{2.85}$ расслоен на две перовскитные фазы с пространственными группами $R\bar{3}c$ и $I4/mcm$. Кристаллическая структура $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_{2.80}$ может быть описана одной перовскитной фазой в группе $I4/mcm$. Установлено, что причиной кристаллоструктурного фазового расслоения при 293 К в анион-дефицитных мanganитах $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_{3-\delta}$ является кластеризация вакансий кислорода.

PACS: 61.12.-q, 61.50.Nw, 61.72.Ji

Многообразие фазовых состояний и фазовых переходов, а также открытие эффекта "колossalного" магнитосопротивления (КМС) стимулировало интенсивное исследование физико-химических свойств ортоманганидов [1–12]. Значение КМС в этих соединениях намного превосходит аналогичную величину для многослойных пленок и гранулированных систем, причем иногда это наблюдается при комнатных температурах и в не очень сильных магнитных полях [1]. Это обстоятельство открывает широкие перспективы для практического использования ортоманганидов в устройствах хранения информации и датчиках магнитного поля. Еще одним практически важным явлением, найденным в ортоманганидах, является резкое возрастание ионной проводимости при появлении вакансий кислорода, что представляет интерес для технических применений в газовых сенсорах [13].

В работе [14] было проведено исследование кристаллоструктурных, магнитных и электрических свойств анион-дефицитных образцов $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_{3-\delta}$. Было установлено, что в концентрационном интервале $0.075 < \delta < 0.15$ происходит переход от ромбоэдрической ($SG = R\bar{3}c$, $Z = 1$) к O' -орторомбической ($SG = Pnma$, $Z = 4$) структуре. В этой работе [14] также было установлено, что для $\delta \geq 0.15$ образцы переходят из

орбитально разупорядоченного в орбитально упорядоченное состояние и наблюдается кооперативный статический эффект Яна-Теллера (ЭЯТ), присущий системам, содержащим ионы Mn^{3+} .

Следует отметить, что структурные данные в данной работе были получены методом порошковой рентгеновской дифракции. Такое структурное поведение вызывает определенные сомнения, так как наличие вакансий кислорода должно нарушать симметрию в расположении d -орбиталей ионов марганца и препятствовать установлению орбитального упорядочения. В упомянутой работе [14] также были исследованы магнитные и электрические свойства анион-дефицитных ортоманганидов $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_{3-\delta}$. Было показано, что наблюдается концентрационный магнитный фазовый переход от орбитально разупорядоченного ферромагнетика с металлическим типом проводимости ниже T_C к орбитально упорядоченному антиферромагнетику с полупроводниковым типом проводимости. Однако в упомянутой работе [14] структурные данные представлены с недостаточной степенью точности и полноты.

В более поздней работе [15] было изучено влияние стехиометрии по кислороду на кристаллическую структуру и магнитные свойства подобных анион-дефицитных ортоманганидов $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_{3-\delta}$. В системе $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_{3-\delta}$, изученной в [15], средняя валентность ионов марганца постепенно умень-

¹⁾e-mail: truhanov@iftpp.bas-net.by

шается с образованием 20 % Mn^{2+} при $\delta = 0.25$. Образцы с $0 \leq \delta \leq 0.13$ обладают ромбоэдрической ($SG = R\bar{3}c$, $Z = 1$) элементарной ячейкой, а с $\delta \geq 0.20$ – тетрагональной ($SG = I4/mcm$, $Z = 2$). Наблюдался переход от ферромагнетика к спиновому стеклу. В работе [16] было показано, что образец $La_{0.70}Sr_{0.30}MnO_{2.85}$ является спиновым стеклом, причем природа магнитного состояния значительно не изменяется под действием гидростатического давления вплоть до ~ 1 ГПа.

Надо отметить, что в более поздней работе [15] структура исследовалась с помощью рентгеновского излучения, и структурные данные для анион-дефицитных ортоманганитов $La_{0.70}Sr_{0.30}MnO_{3-\delta}$ также представлены недостаточно полно. Для устранения структурных противоречий, обнаруженных в работах [14] и [15], нами были выполнены прецизионные исследования кристаллической структуры упомянутых составов методом порошковой дифракции нейтронов высокого разрешения. Данный метод был также использован, как наиболее адекватный, для получения информации о количественном содержании и возможном упорядочении вакансий кислорода.

Методика получения анион-дефицитных манганитов $La_{0.70}Sr_{0.30}MnO_{3-\delta}$ ($\delta = 0, 0.10, 0.15, 0.20$) дана в работах [15, 17]. Фазовый контроль синтезированных образцов был проведен на дифрактометре ДРОН-3 на фильтрованном $Cr-K\alpha$ излучении при комнатной температуре в интервале углов $30^\circ \leq 2\theta \leq 100^\circ$. Величина содержания кислорода определялась термогравиметрическим анализом. Кристаллическая структура образцов определялась на порошковом нейтронном дифрактометре HRFD [18] (импульсный реактор ИБР-2, Дубна, Россия), обладающим разрешением по межплоскостному расстоянию на уровне $\Delta d/d \approx 0.001$. Высокая разрешающая способность дифрактометра позволила уверенно разделять дифракционные спектры от существующих фаз и анализировать эффекты, связанные с уширением пиков.

Появление вакансий кислорода в стехиометрическом манганите $La_{0.70}Sr_{0.30}MnO_3$ приводит к кристаллоструктурному фазовому расслоению. Так, кристаллическая структура стехиометрического $La_{0.70}Sr_{0.30}MnO_3$ при комнатной температуре (293 К) удовлетворительно описывается ромбоэдрической пространственной группой $R\bar{3}c$. Параметры элементарной ячейки и длины связей при комнатной температуре для четырех исследованных образцов представлены на рис.1. Данные для стехиометрического образца хорошо согласуются с данными,

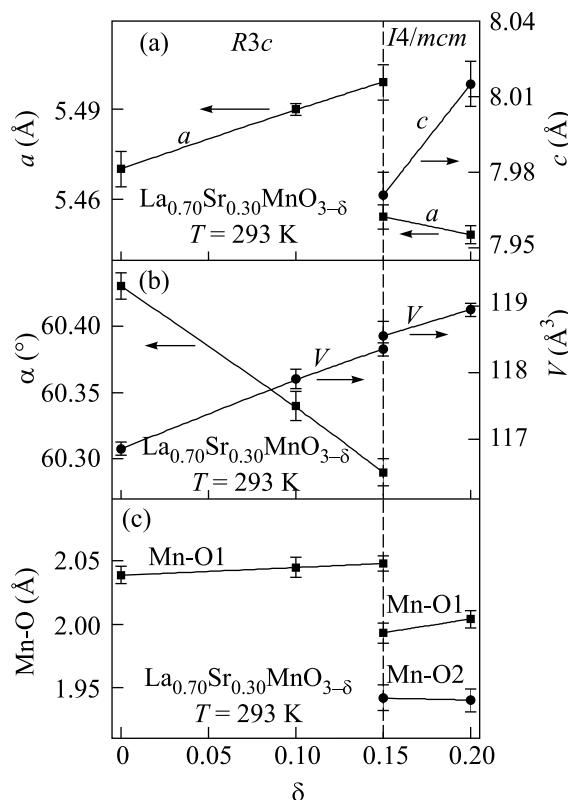


Рис.1. Концентрационная зависимость параметров элементарной ячейки a и c (а), угла α и объема элементарной ячейки V (б), а также длин связей Mn–O1 и Mn–O2 (с) при комнатной температуре для анион-дефицитных образцов $La_{0.70}Sr_{0.30}MnO_{3-\delta}$

полученными ранее другими авторами [19, 20]. Какие-либо другие фазы для этого образца не были зафиксированы.

Кристаллическая структура анион-дефицитного образца $La_{0.70}Sr_{0.30}MnO_{2.90}$ также описывается ромбоэдрической пространственной группой $R\bar{3}c$ (рис.2). Параметр элементарной ячейки для этого образца увеличился на $\varepsilon_a \approx 0.36\%$ (рис.1а) по сравнению со стехиометрическим, а угол уменьшился на $\varepsilon_\alpha \approx 0.15\%$ (рис.1б). Для этого образца было обнаружено наличие небольшого (< 1%) количества фазы MnO , которая описывается пространственной группой $Fm\bar{3}m$. Появление новой фазы связано с выпадением катионов Mn^{2+} из перовскитной структуры при восстановлении.

Увеличение объема элементарной ячейки анион-дефицитного образца $La_{0.70}^{3+}Sr_{0.30}^{2+}Mn_{0.90}^{3+}Mn_{0.10}^{4+}O_{2.90}^{2-}$ объясняется переходом катионов марганца из четырехвалентного в трехвалентное состояние. Катионы Mn^{3+} имеют в октаэдрическом окружении анионов кислорода эффективный ионный радиус, больший ($R\{Mn^{3+}(6)\} = 0.645 \text{ \AA}$), чем катионы Mn^{4+}

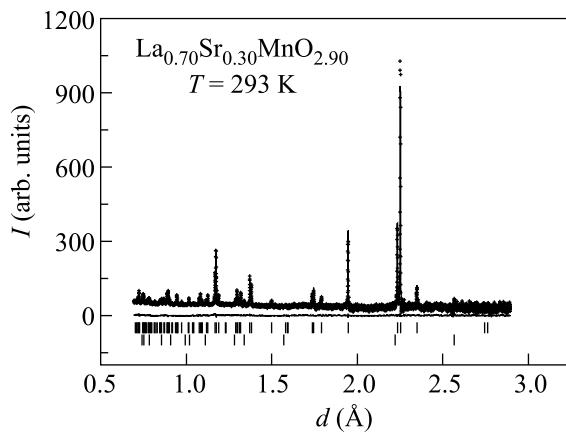


Рис.2. Дифракционный спектр, полученный на ФДВР для анион-дефицитного La_{0.70}Sr_{0.30}MnO_{2.90} при 293 К. Показаны экспериментальные точки (+), расчетная кривая (сплошная линия), допустимые позиции брэговских рефлексов (||) для пространственной группы R̄3c (верхний ряд) и примеси MnO SG = Fm̄3m (нижний ряд), а также разностная кривая (нижняя сплошная линия)

($R\{Mn^{4+}(6)\} = 0.530 \text{ \AA}$). При появлении вакансий кислорода происходит также уменьшение координационного числа, а следовательно, и эффективного радиуса катионов Mn³⁺. Вакансии кислорода образуются именно возле катионов Mn³⁺, так как сила электростатического отталкивания между ними будет меньше, чем в случае катионов Mn⁴⁺. Эффективный радиус Mn³⁺(5) в пентаэдрической координации равен 0.580 Å [21].

Следует отметить, что увеличение средней длины связи $\langle \text{Mn}-\text{O} \rangle$, как правило, ведет к уменьшению интенсивности обменного взаимодействия в ортоманганитах [22]. Наблюдаемое в данной работе поведение средней длины связи (рис.1c) хорошо согласуется с магнитными данными, полученными в [15]. Для анион-дефицитного образца La_{0.70}Sr_{0.30}MnO_{2.90} длина связи Mn–O1 увеличивается на ~ 0.3% по сравнению со стехиометрическим образцом.

Установлено, что анион-дефицитный образец La_{0.70}Sr_{0.30}MnO_{2.85} состоит из двух перовскитных фаз, кристаллическая структура которых описывается ромбоэдрической, R̄3c, и тетрагональной, I4/mcm, пространственными группами (рис.3). Объемное соотношение между двумя этими фазами составляет $V(R̄3c)/V(I4/mcm) \approx 96/4$. Для ромбоэдрической фазы параметр элементарной ячейки увеличился на $\varepsilon_a \approx 0.53\%$ (рис.1a) по сравнению со стехиометрической фазой, а угол уменьшился на $\varepsilon_\alpha \approx 0.23\%$ (рис.1b). Для тетрагональной фазы структурные изменения более выражены. Так, уве-

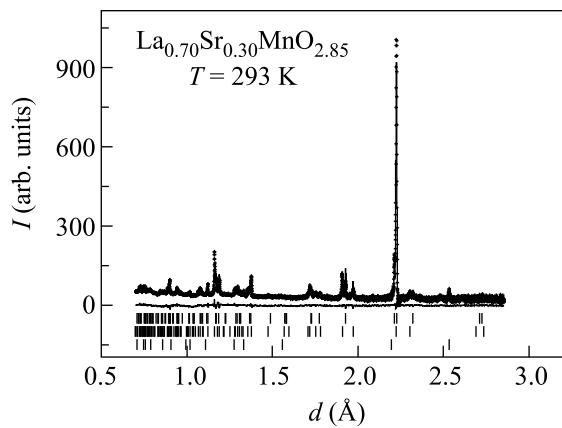


Рис.3. Дифракционный спектр, полученный на ФДВР для анион-дефицитного La_{0.70}Sr_{0.30}MnO_{2.85} при 293 К. Показаны экспериментальные точки (+), расчетная кривая (сплошная линия), допустимые позиции брэговских рефлексов (||) для основной фазы – группы R̄3c (верхний ряд) и I4/mcm (средний ряд) и примеси MnO SG=Fm̄3m (нижний ряд), а также разностная кривая (нижняя сплошная линия)

личение объема элементарной ячейки по сравнению со стехиометрическим случаем составило $\varepsilon_V \approx 1.43\%$ (рис.1b). В тетрагональной фазе вакансии кислорода появляются только в позиции O2 с координатами (0.22(1), 0.72(1), 0). Средняя длина связи $\langle \text{Mn}-\text{O} \rangle$ для тетрагональной фазы меньше на ~ 4%, чем для ромбоэдрической (рис.1c). Этот факт, казалось бы, должен способствовать увеличению интенсивности обменных взаимодействий. Однако, как показывают результаты ранее проведенных магнитных исследований [15], образцы La_{0.70}Sr_{0.30}MnO_{3-δ} с $\delta \geq 0.15$ являются спиновыми стеклами. По всей видимости, наличие вакансий кислорода является значимым параметром, который вносит существенный вклад в формирование магнитных свойств систем одинакового химического состава с переменной валентностью ионов марганца. Таким образом, появление вакансий кислорода в ортоманганитах La_{0.70}Sr_{0.30}MnO_{3-δ} приводит к формированию новой тетрагональной перовскитной фазы и структурному фазовому расслоению. Количество примесной фазы MnO для образца La_{0.70}Sr_{0.30}MnO_{2.85} остается небольшим (< 1%).

Кристаллическая структура анион-дефицитного образца La_{0.70}Sr_{0.30}MnO_{2.80} удовлетворительно описывается в одной тетрагональной пространственной группе I4/mcm (рис.4). Увеличение объема элементарной ячейки по сравнению со стехиометрическим случаем составляет $\varepsilon_V \approx 1.75\%$ (рис.1b). Для La_{0.70}Sr_{0.30}MnO_{2.80} также наблюдалось небольшое

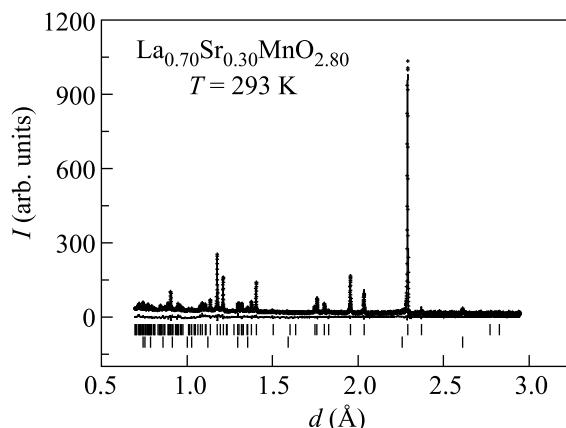


Рис.4. Дифракционный спектр, полученный на ФДВР для анион-дефицитного $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_{2.80}$ при 293 К. Показаны экспериментальные точки (+), расчетная кривая (сплошная линия), допустимые позиции брэговских рефлексов (|) для основной фазы $I4/mcm$ (верхний ряд) и примеси MnO $SG = Fm\bar{3}m$ (нижний ряд), а также разностная кривая (нижняя сплошная линия)

количество ($< 1\%$) фазы MnO . Таким образом, вакансии кислорода в системе $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_{3-\delta}$ распределются неоднородно по кристаллической структуре и в концентрационном интервале $0.1 < \delta < 0.2$ вызывают кристаллоструктурное фазовое расслоение при 293 К. Причиной этого кристаллоструктурного фазового расслоения является химическое фазовое расслоение – кластеризация вакансий кислорода.

Наличие ян-теллеровских катионов Mn^{3+} с электронной конфигурацией ($S = 2$), входящих в состав стехиометрического соединения $\text{La}^{3+}\text{Mn}^{3+}\text{O}_3^{2-}$, обуславливает O' -орторомбическую ($c/\sqrt{2} < a \leq b$) симметрию ($SG = Pbnm$, $Z = 4$) его элементарной ячейки. Такой тип искажения элементарной ячейки объясняется кооперативным статическим ЭЯТ и антиферродисторсионным упорядочением d_{z^2} орбиталей катионов Mn^{3+} . ЭЯТ заключается в уменьшении свободной энергии вырожденной электронной системы путем понижения ее симметрии в результате снятия вырождения электронных уровней. Необходимым условием для возникновения ЭЯТ является наличие вырожденной электронной системы. Это могут быть ионы d^0 и d^7 в низкоспиновом и d^4 в высокоспиновом состояниях. В случае ортоманганиотов происходит снятие вырождения e_g -уровней Mn^{3+} в октаэдрическом окружении анионов кислорода.

Для твердых растворов $\text{La}_{1-x}\text{A}_x^{2+}\text{Mn}_{1-x}^{3+}\text{Mn}_x^{4+}\text{O}_3^{2-}$ с $x > 0.15$ концентрация ян-теллеровских ионов Mn^{3+} уменьшается ниже критического значения и кооперативный статический ЭЯТ заменяется локальным динамическим. Разрушается также орбитальное упо-

рядочение. Как следствие этого, элементарная ячейка приобретает O' -орторомбическую ($a < c/\sqrt{2} < b$) симметрию ($SG = Pbnm$, $Z = 4$) [23]. Наблюдаемый концентрационный структурный фазовый переход от ромбоэдрической симметрии элементарной ячейки к тетрагональной, а не к O' -орторомбической, указывает на отсутствие в системе $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_{3-\delta}$ при $\delta \geq 0.15$ кооперативного статического ЭЯТ и антиферродисторсионного упорядочения d_{z^2} -орбиталей.

На отсутствие кооперативного статического ЭЯТ и орбитального упорядочения указывает также незначительное различие длин связей $\text{Mn}-\text{O}1$ и $\text{Mn}-\text{O}2$ в тетрагональной фазе. Это различие составляет $\sim 2.56\%$ и $\sim 3.19\%$ (рис.1c) для образцов $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_{2.85}$ и $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_{2.80}$, соответственно, в то время как для ян-теллеровских искаженных решеток оно достигает $\sim 10\%$ [24].

Таким образом, в результате выполнения данной работы методом нейтронной дифракции высокого разрешения было подтверждено, что с появлением вакансий кислорода в системе анион-дефицитных ортоманганитов $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_{3-\delta}$, $\delta \geq 0.15$, наблюдается концентрационный структурный переход от ромбоэдрической симметрии элементарной ячейки ($SG = R\bar{3}c$, $Z = 1$) к тетрагональной ($SG = I4/mcm$, $Z = 2$), как это было обнаружено в работе [15], а не к O' -орторомбической ($c/\sqrt{2} < a \leq b$) ($SG = Pbnm$, $Z = 4$), как утверждалось в работе [14].

Настоящая работа была выполнена при частичной финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (грант # Ф06Р-078, и совместный Российский фонд фундаментальных исследований – Белорусский республиканский фонд фундаментальных исследований, грант # 06-02-81018) и стипендии Президента Республики Беларусь.

1. Э. Л. Нагаев, УФН **166**, 833 (1996).
2. J. M. D. Coey, M. Viret, and S. von Molnar, Adv. Phys. **48**, 167 (1999).
3. Y. Tokura and Y. Tomioka, J. Magn. Magn. Mater. **200**, 1 (1999).
4. M. B. Salamon and M. Jaime, Rev. Mod. Phys. **73**, 583 (2001).
5. E. Dagotto, T. Hotta, A. Moreo et al., Physics Reports **344**, 1 (2001).
6. C. N. R. Rao, P. V. Vanitha, and A. K. Cheetham, Chem. Eur. J. **9**, 829 (2003).
7. L. P. Gor'kov and V. Z. Kresin, Physics Reports **400**, 149 (2004).
8. С. М. Дунаевский, ФТТ **46**, 193 (2004).

9. J. B. Goodenough, *Rep. Prog. Phys.* **67**, 1915 (2004).
10. E. Dagotto, *New Journal of Physics* **7**, 67 (2005).
11. K. Dörr, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **39**, R125 (2006).
12. Y. Tokura, *Rep. Prog. Phys.* **69**, 797 (2006).
13. R. A. DeSouza, M. S. Islamb, and E. Ivers-Tiffée, *J. Mater. Chem.* **9**, 1621 (1999).
14. N. Abdelmoula, K. Guidara, A. Cheikh-Rouhou, and E. Dhari, *J. Solid State Chem.* **151**, 139 (2000).
15. С. В. Труханов, *ЖЭТФ* **127**, 107 (2005).
16. С. В. Труханов, И. О. Троянчук, А. В. Труханов и др., *Письма в ЖЭТФ* **83**, 36 (2006).
17. S. V. Trukhanov, L. S. Lobanovski, M. V. Bushinsky et al., *The Eur. Phys. J. B* **42**, 51 (2004).
18. A. M. Balagurov, *Neutron News* **16**, 8 (2005).
19. A. Urushibara, Y. Moritomo, T. Arima et al., *Phys. Rev. B* **51**, 14103 (1995).
20. D. P. Kozlenko, I. N. Goncharenko, B. N. Savenko, and V. I. Voronin, *J. Phys.: Condens. Matter* **16**, 6755 (2004).
21. R. D. Shannon, *Acta Crystallogr. A* **32**, 751 (1976).
22. S. V. Trukhanov, I. O. Troyanchuk, M. Hervieu et al., *Phys. Rev. B* **66**, 184424 (2002).
23. J. B. Goodenough, A. Wold, R. J. Arnott, and N. Menyuk, *Phys. Rev.* **124**, 373 (1961).
24. T. Chatterji, B. Ouladdiaf, P. Mandal et al., *Phys. Rev. B* **66**, 054403 (2002).