

## Фазовый переход в наноструктурированном $\text{LaMnO}_3$

М. В. Харламова<sup>1)</sup>, А. Арулраж<sup>\*2)</sup>

Факультет наук о материалах МГУ им. М.В. Ломоносова, 119234 Москва, Россия

\* Hahn-Meitner Institute Berlin, Berlin, Germany

Поступила в редакцию 5 ноября 2008 г.

После переработки 16 февраля 2009 г.

Проведен синтез нанокристаллических образцов  $\text{LaMnO}_3$  методом соосаждения растворов солей лантана и марганца с последующим отжигом при  $800^\circ\text{C}$  на воздухе, а затем в токе аргона. С помощью методов рентгеновской и нейтронной дифракции установлено, что полученные образцы имеют орторомбическую кристаллическую структуру (пр. группа  $Pbnm$ ). В нанокристаллических образцах  $\text{LaMnO}_3$  происходит фазовый переход типа порядок – беспорядок от низкотемпературной фазы к высокотемпературной при температуре  $220 \pm 10^\circ\text{C}$ , причем найденная температура существенно ниже значения для объемного  $\text{LaMnO}_3$ , составляющего  $477^\circ\text{C}$ . Фазовый переход связан со снятием ян-теллеровского искажения кислородных октаэдров  $\text{Mn}^{3+}\text{O}_6$  и сопровождается уменьшением объема элементарной ячейки манганита лантана в узком интервале температур.

PACS: 64.70.Nd

Оксиды элементов, содержащие в структуре ионы марганца и относящиеся к структурному типу перовскита, привлекают внимание ученых благодаря проявлению гигантского магнитосопротивления [1, 2]. Подход, связанный с допированием соединений типа  $\text{RMnO}_3$  (где R – атом лантанида) электронными вакансиями (дырками), который осуществляется путем введения в кристаллическую решетку  $\text{RMnO}_3$  двухвалентных ионов, например ионов Ca, Sr или Ba, стабилизирующих окисление ионов  $\text{Mn}^{3+}$  до  $\text{Mn}^{4+}$ , приводит к появлению серии интересных физических свойств у получаемых материалов  $\text{R}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$  ( $\text{A}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) [3, 4]. Манганит лантана является родственным соединением таких материалов, поэтому представляет интерес для широкого круга исследователей.

Соединение  $\text{La}^{3+}\text{Mn}^{3+}\text{O}_3$  имеет орторомбическую кристаллическую структуру (пространственная группа  $Pbnm$ ), в которой кислородные октаэдры  $\text{Mn}^{3+}\text{O}_6$  подвержены ян-теллеровскому искажению. Ян-теллеровское искажение снимает вырожденность  $e_g$ -орбиталей в  $t_{2g}^3e_g^1$ -электронной конфигурации ионов  $\text{Mn}^{3+}$  и стабилизирует упорядоченные в пространстве  $3d$ -орбитали марганца [5] (рис.1). При комнатной температуре орторомбическая фаза  $\text{La}^{3+}\text{Mn}^{3+}\text{O}_3$  состоит из искаженных октаэдров  $\text{Mn}^{3+}\text{O}_6$ , при этом связи Mn-O располагаются зигзагообразно в плоскости  $ab$ .

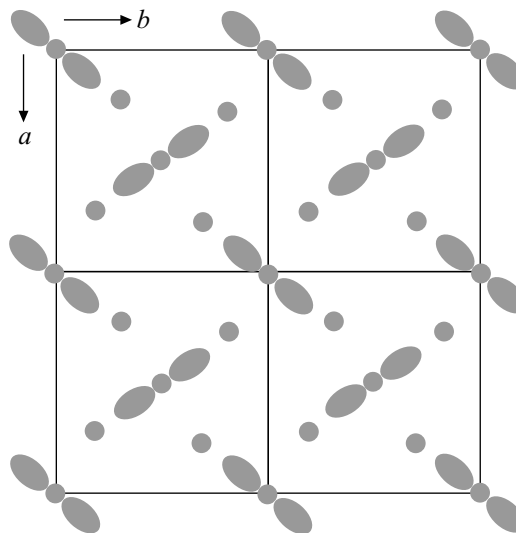


Рис.1. Расположение  $d$ -орбиталей  $\text{Mn}^{3+}$  орторомбической фазы  $\text{LaMnO}_3$  в плоскости  $ab$  [5]

В объемном  $\text{LaMnO}_3$  при температуре  $477^\circ\text{C}$  происходит фазовый переход от низкотемпературной орторомбической фазы, в которой октаэдры  $\text{Mn}^{3+}\text{O}_6$  подвержены ян-теллеровскому искажению, к высокотемпературной орторомбической фазе [6, 7]. Обе фазы относятся к пространственной группе  $Pbnm$ , однако в высокотемпературной фазе отсутствует ян-теллеровское искажение кислородных октаэдров  $\text{Mn}^{3+}\text{O}_6$ . Отметим, что этот фазовый переход является переходом типа порядок – беспорядок, поскольку после снятия ян-теллеровского искажения октаэдров  $\text{Mn}^{3+}\text{O}_6$  в высокотемпературной орторомби-

<sup>1)</sup> e-mail: x-mari-mir@yandex.ru

<sup>2)</sup> A. Arulraj.

ческой фазе происходит разупорядочение атомных  $3d$ -орбиталей ионов  $\text{Mn}^{3+}$  (это соответствует “беспорядку”), которые в низкотемпературной фазе были упорядочены в пространстве (это соответствует “порядку”). Фазовый переход сопровождается изменением некоторых физических свойств материала, например, электрического сопротивления, термоэлектрической силы и константы Вейсса [8, 9]. Кроме того, данный фазовый переход сопровождается резким уменьшением объема элементарной ячейки на 0.5% при увеличении температуры на несколько градусов [10].

При уменьшении размера частиц до нескольких нанометров температура структурного фазового перехода значительно снижается, но объяснений этому процессу в настоящее время в литературе не приводится. Отметим, что это явление открывает большие возможности для направленного изменения физических свойств материала при его контролируемом нагревании. Однако, по литературным данным, до сих пор не проводилось попыток получения наноструктурированного манганита лантана. В связи с этим, в данной работе был проведен синтез наноструктурированного  $\text{LaMnO}_3$  и исследована зависимость параметров кристаллической решетки и объема элементарной ячейки манганита лантана от температуры.

Традиционно для получения объемного  $\text{LaMnO}_3$  применяют твердофазные реакции, основанные на спекании оксидов лантана и марганца при высоких температурах [11, 12]. Однако этот метод не позволяет получить наноматериал. Поэтому в данной работе наноструктурированный  $\text{LaMnO}_3$  был синтезирован подходом “мягкой химии” (соосаждение растворов солей лантана и марганца). К преимуществам данного метода можно отнести хорошее смешивание оксидов лантана и марганца на молекулярном уровне, возможность варьирования размеров наночастиц и получение структуры, содержащей меньшее количество дефектов.

Получение образцов проводили по оригинальной методике. Для синтеза были взяты навески  $\text{La}_2\text{O}_3$  массой 8.9230 г и  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  массой 4.3236 г. Оксид лантана был растворен в азотной кислоте объемом 15.5 мл, а оксид марганца – в соляной кислоте того же объема. Затем оба раствора смешивали и проводили нагревание полученного раствора при  $100^\circ\text{C}$  в течение 30 мин, при этом цвет раствора изменялся от черного до бледно-желтого. Далее нагревание прекращали и раствор охлаждали до комнатной температуры. К полученному раствору при интенсивном перемешивании прибавляли насыщенный раствор  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ , при этом происходило бурное выделение газа. Через

некоторое время начинал образовываться белый осадок. Далее осадок отфильтровывали и высушивали на воздухе при температуре  $120^\circ\text{C}$ .

Для получения  $\text{LaMnO}_3$  высушенный фильтрат, представляющий собой смесь основных карбонатов марганца и лантана, отжигали на воздухе при  $800^\circ\text{C}$  в течение 30 ч. Полученные на этом этапе работы образцы маркировали  $\text{LaMnO}_3$ -1. Поскольку при отжиге в окислительной атмосфере возможно образование ионов  $\text{Mn}^{4+}$  и катионных вакансий в подрешетках лантана и марганца, негативно влияющих на свойства манганита лантана, образец  $\text{LaMnO}_3$ -1 подвергали длительному отжигу в токе аргона при  $800^\circ\text{C}$  в течение 24 ч. Полученные образцы обозначали как  $\text{LaMnO}_3$ -2.

Исследование структурных свойств полученных образцов  $\text{LaMnO}_3$  проводили с помощью рентгеновской дифракции на дифрактометре D8 на  $\text{CuK}\alpha$ -излучении ( $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ). Изучение микроструктуры полученных образцов проводили на просвечивающем электронном микроскопе Philips EM430ST. Высокотемпературные нейтронные дифракционные измерения осуществляли на порошковом дифрактометре E6 в Центре Гельмгольца (Берлин, Германия). Измерения выполняли при температурах  $60\text{--}350^\circ\text{C}$  с шагом  $10^\circ\text{C}$  при  $\lambda = 2.45 \text{ \AA}$ . Анализ экспериментальных дифракционных данных методом Ритвельда проводили с использованием программ GSAS и EXPGUI. Расчет параметров кристаллической структуры фаз  $\text{LaMnO}_3$  осуществляли в программе DRAWTXL.

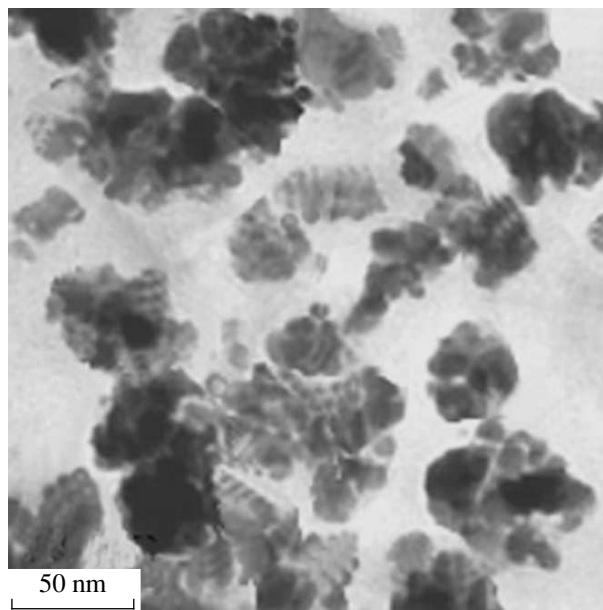


Рис.2. Микрофотография (просвечивающий режим) образца  $\text{LaMnO}_3$ -2

На рис.2 приведена микрофотография образца  $\text{LaMnO}_3\text{-2}$ , полученного после отжига в токе аргона при  $800^\circ\text{C}$ . Из полученных данных следует, что средний размер наночастиц  $\text{LaMnO}_3$  составляет 15 нм, при этом соседние наночастицы частично агрегируют с образованием более крупных частиц размером 50 нм.

По данным рентгеновской дифракции, образец  $\text{LaMnO}_3\text{-1}$ , полученный после отжига на воздухе при  $800^\circ\text{C}$ , состоит из ромбоэдрической фазы, пр. группа  $R\bar{3}c$  (рис.3а). Путем расчета с использованием

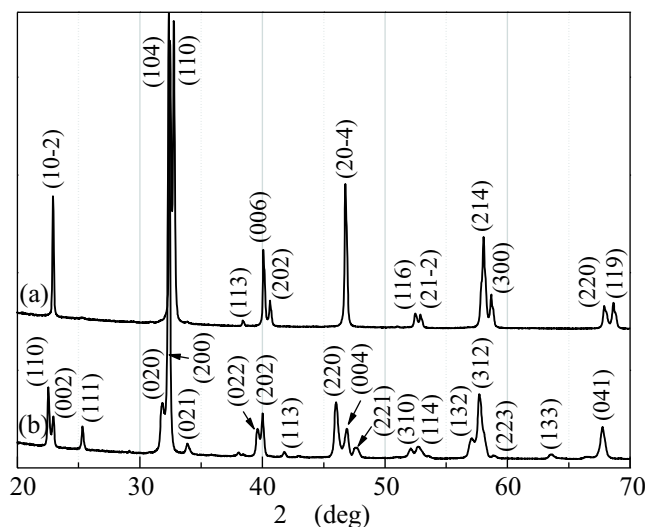


Рис.3. Данные рентгеновской дифракции образца  $\text{LaMnO}_3\text{-1}$  (а) и образца  $\text{LaMnO}_3\text{-2}$  (б)

программы GSAS было установлено, что все пики на рентгенограмме относятся к ромбоэдрической фазе. Аналогичный расчет для образца  $\text{LaMnO}_3\text{-2}$  показал, что после отжига в токе аргона происходит формирование более низкосимметричной орторомбической фазы (пр. группа  $Pbnm$ ) (рис.3б). Отметим, что обе рентгенограммы сходны по расположению большинства пиков, поскольку образцы манганита лантана отличаются лишь симметрией кристаллической решетки. Однако полное отсутствие на рентгенограмме образца  $\text{LaMnO}_3\text{-2}$  рефлекса ромбоэдрической фазы (110) с максимальной интенсивностью, а также появление дополнительных отдельностоящих пиков орторомбической фазы (111), (020), (021), (113), (220), (221), (132) и (133), отсутствовавших в образце  $\text{LaMnO}_3\text{-1}$ , позволяют сделать вывод об однофазности образцов до и после отжига в токе аргона.

Следует отметить, что размер областей когерентного рассеяния (ОКР) синтезированного образца манганита лантана  $\text{LaMnO}_3\text{-2}$ , рассчитанный по формуле Шеррера [13], составляет  $20 \pm 2$  нм, что хорошо со-

гласуется с данными просвечивающей электронной микроскопии.

На рис.4а представлена структура элементарной ячейки ромбоэдрической фазы манганита лантана (образец  $\text{LaMnO}_3\text{-1}$ ), а на рис.4б – структура элементарной ячейки орторомбической фазы  $\text{LaMnO}_3$  (образец  $\text{LaMnO}_3\text{-1}$ ), смоделированные в программе DRAWTXL с использованием данных рентгеновской дифракции. В нижней части рисунка изображены проекции элементарных ячеек в плоскости  $ab$ . В таблице представлены параметры кристаллической структуры обеих фаз, полученные с помощью анализа дифракционных данных методом Ритвельда в программе EXPGUI.

Исследование образца  $\text{LaMnO}_3\text{-2}$ , состоящего из орторомбической фазы, методом нейтронной дифракции проводилось в интервале температур  $60\text{--}350^\circ\text{C}$ . При последовательном изменении температуры эксперимента происходит закономерное изменение общего вида дифрактограммы. При этом все экспериментальные дифрактограммы хорошо совпадают с рассчитанными в программе GSAS для орторомбической пространственной группы  $Pbnm$ . На рис.5а приведена дифрактограмма, полученная при температуре  $60^\circ\text{C}$ , в нижней части рисунка приведена разностная кривая экспериментальной и рассчитанной в программе дифрактограмм. Из полученных данных следует, что образец имеет орторомбическую кристаллическую структуру, что согласуется с данными рентгеновской дифракции. На рис.5б представлена дифрактограмма, полученная при температуре  $350^\circ\text{C}$ , из которой также следует, что при данной температуре образец однофазен и имеет орторомбическую кристаллическую структуру. Следовательно, имеются две фазы, имеющие орторомбическую кристаллическую структуру, одна из которых существует при низких температурах (низкотемпературная), а другая – при высоких (высокотемпературная). При повышении температуры происходит переход из низкотемпературной фазы в высокотемпературную. Данный фазовый переход, как было указано выше, связан со снятием ян-теллеровского искажения октаэдров  $\text{Mn}^{3+}\text{O}_6$  и сопровождается изменением параметров элементарной ячейки.

На рис.6 представлена зависимость параметров элементарной ячейки  $a$ ,  $b$  и  $c/\sqrt{2}$   $\text{LaMnO}_3$  от температуры эксперимента, полученная путем уточнения данных нейтронной дифракции методом Ритвельда в программе GSAS. Из рисунка следует, что при повышении температуры эксперимента сначала происходит закономерное уменьшение параметра  $b$  и увеличение параметров  $a$  и  $c/\sqrt{2}$ . Далее происходит рез-

Параметры кристаллической структуры ромбоэдрической фазы  $\text{LaMnO}_3$  (образец  $\text{LaMnO}_3$ -1) и орторомбической фазы (образец  $\text{LaMnO}_3$ -2) при различных температурах

Параметр	Ромбоэдрическая фаза	Орторомбическая фаза ( $T = 60^\circ\text{C}$ )	Орторомбическая фаза ( $T = 220^\circ\text{C}$ )	Орторомбическая фаза ( $T = 350^\circ\text{C}$ )
$a$ (Å)	5.4712(2)	5.5248(2)	5.5489(2)	5.5541(2)
$b$ (Å)	5.4712(2)	5.6222(2)	5.5510(2)	5.5569(3)
$c$ (Å)	13.5503(2)	7.7087(3)	7.7375(2)	7.7441(3)
$\langle\text{Mn-O}(1)\rangle$ (Å)	1.9835(6)	1.9708(7)	1.9657(7)	1.9617(6)
$\langle\text{La-O}(1)\rangle$ (Å)	2.7856(5)	2.7342(6)	2.7421(2)	2.7652(2)
$\theta_1 = \text{Mn-O}(1)\text{-Mn}$	156.391(1)	160.511(2)	168.121(2)	175.711(2)
$\theta_2 = \text{La-O}(1)\text{-Mn}$	101.805(1)	99.661(2)	93.913(4)	87.213(2)

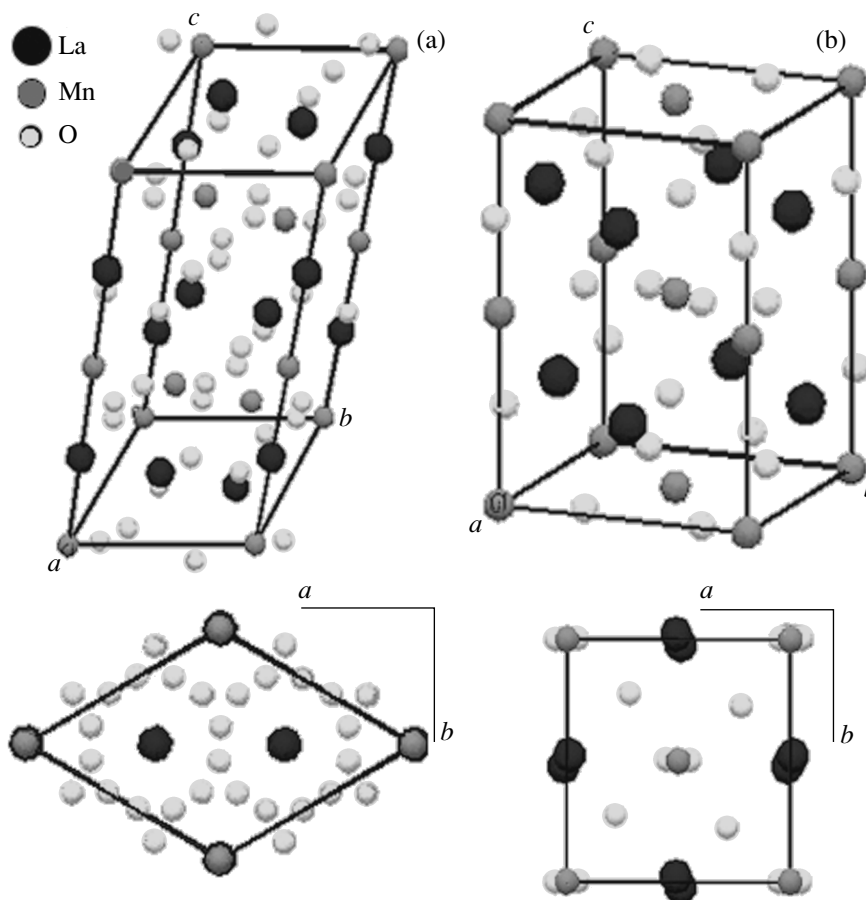


Рис.4. Структура элементарной ячейки и ее проекция в плоскости  $ab$  для ромбоэдрической (образец  $\text{LaMnO}_3$ -1) (а) и орторомбической (образец  $\text{LaMnO}_3$ -2) (б) фаз  $\text{LaMnO}_3$

кое изменение параметров, и затем параметры  $a$ ,  $b$  и  $c/\sqrt{2}$  становятся равными. Температура, при которой происходит резкое изменение параметров, соответствует температуре фазового перехода, который является фазовым переходом первого рода, поскольку в узком температурном интервале происходит сосуществование низкотемпературной и высокотемпера-

турной фаз. Данная величина составляет  $220 \pm 10^\circ\text{C}$ , при температуре ниже  $220 \pm 10^\circ\text{C}$  образец  $\text{LaMnO}_3$  представляет собой низкотемпературную орторомбическую фазу, выше  $220 \pm 10^\circ\text{C}$  – высокотемпературную. Следует отметить, что погрешность определения температуры фазового перехода в данном случае определяется точностью нейтронного дифракци-

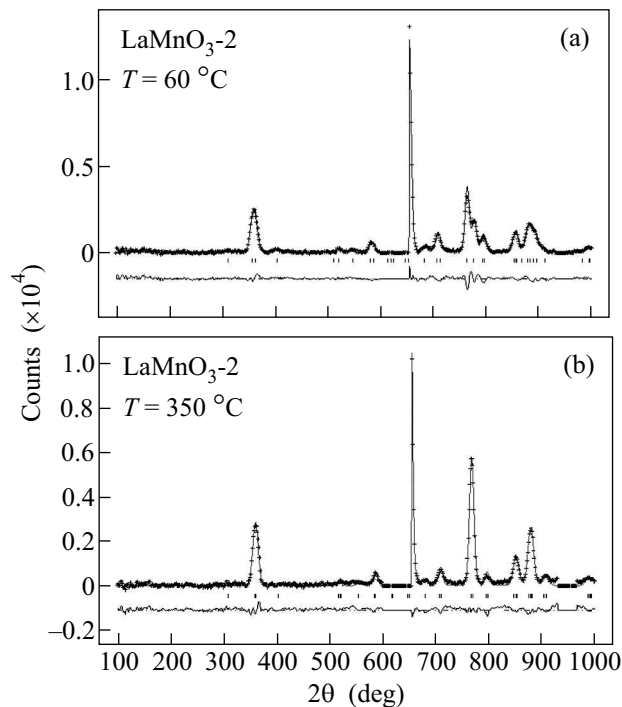


Рис. 5. Данные нейтронной дифракции образца LaMnO<sub>3-2</sub>, полученные при 60 °C (a) и 350 °C (b)

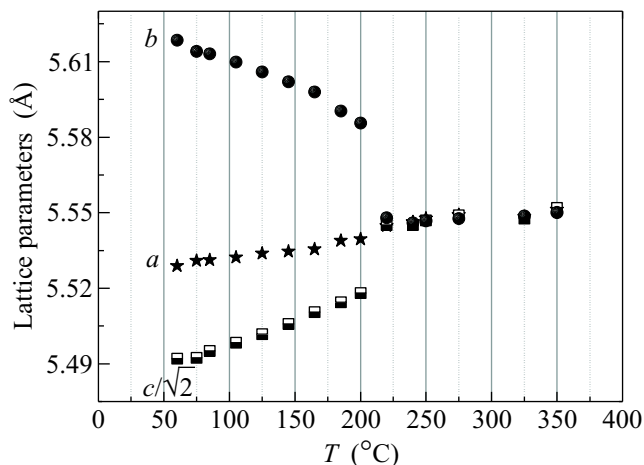


Рис. 6. Зависимость параметров элементарной ячейки орторомбической фазы LaMnO<sub>3</sub> (образца LaMnO<sub>3-2</sub>) от температуры

онного эксперимента, при проведении эксперимента на дифрактометре высокого разрешения температура фазового перехода может быть определена с большей точностью.

На рис. 7 представлена зависимость объема элементарной ячейки от температуры эксперимента. Сначала наблюдается линейное возрастание зависимости, максимум объема элементарной ячейки, равный 241.5 Å<sup>3</sup> наблюдается при 180 °C. Далее проис-

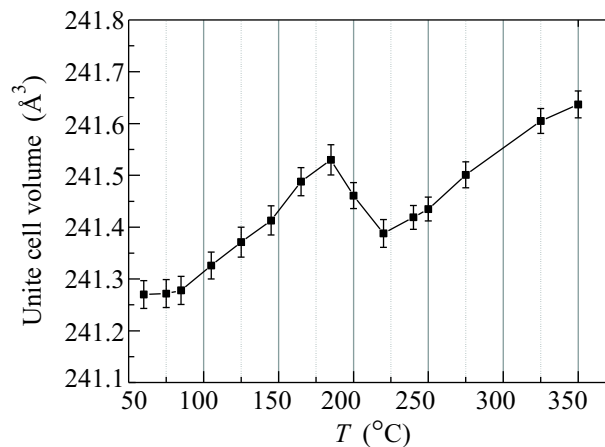


Рис. 7. Зависимость объема элементарной ячейки орторомбической фазы LaMnO<sub>3</sub> (образца LaMnO<sub>3-2</sub>) от температуры

ходит уменьшение объема элементарной ячейки при возрастании температуры, минимум объема соответствует температуре 220 °C. Данную температуру можно считать температурой структурного фазового перехода, и, таким образом, при фазовом переходе происходит уменьшение объема элементарной ячейки на 0.12%. Далее при повышении температуры снова происходит линейное увеличение объема.

Следует отметить, что значительное уменьшение температуры структурного фазового перехода по сравнению со значением для объемного LaMnO<sub>3</sub>, составляющим 477 °C, по-видимому, связана с проявлением размерных эффектов. При уменьшении размера частиц до нанометрового происходит уменьшение числа структурных дефектов, одновременно, по литературным данным, при увеличении числа дефектов происходит повышение температуры перехода [14]. Кроме того, появление внутренних напряжений при отклонении размера наночастицы от кратности параметру элементарной ячейки, увеличение вклада поверхностной энергии в энергию системы и проявление граничных эффектов за счет увеличения удельной площади поверхности при переходе на нануровень существенно изменяют баланс энергии системы, закономерным следствием чего является изменение температуры фазового перехода.

В таблице представлены параметры кристаллической структуры манганита лантана при температурах эксперимента 60 °C (низкотемпературная фаза), 220 °C (смесь фаз) и 350 °C (высокотемпературная фаза), полученные с помощью анализа нейтронных дифракционных данных методом Ритвельда в программе EXPGUI. На примере приведенных данных: длин связей La-O(1), Mn-O(1), валентных углов

$\text{Mn-O(1)-Mn}$ ,  $\text{La-O(1)-Mn}$ , из таблицы следует, что при повышении температуры эксперимента происходит закономерное изменение геометрических параметров элементарной ячейки  $\text{LaMnO}_3$  при переходе от низкотемпературной фазы к высокотемпературной.

Таким образом, в данной работе методом соосаждения растворов солей лантана и марганца с последующим отжигом при  $800^\circ\text{C}$  на воздухе, а затем в токе аргона, был получен нанокристаллический  $\text{LaMnO}_3$ . Было установлено, что в полученных образцах наблюдается структурный фазовый переход типа порядок – беспорядок от низкотемпературной орторомбической фазы к высокотемпературной при температуре  $220 \pm 10^\circ\text{C}$ , причем найденная температура существенно ниже значения для объемного  $\text{LaMnO}_3$ , составляющего  $477^\circ\text{C}$ . Фазовый переход связан со снятием ян-теллеровского искажения кислородных октаэдров  $\text{Mn}^{3+}\text{O}_6$  и сопровождается уменьшением объема элементарной ячейки манганита лантана.

1. Y. Tokura and N. Nagaosa, *Science* **288**, 462 (2000).
2. Y. Tokura, *Colossal Magnetoresistive Oxides*, Gordon and Breach, New York, 2000.
3. G. Jonker, *Physica (Amsterdam)* **22**, 707 (1956).
4. E. Wollan and W. Koehler, *Phys. Rev.* **100**, 545 (1955).
5. T. Chatterji, F. Fauth, B. Ouladdiaf et al., *Phys. Rev. B* **68**, 052406 (2003).
6. J. Rodriguez-Carvajal, M. Hennion, F. Moussa et al., *Phys. Rev. B* **57**, R3189 (1998).
7. J. Mitchell, *Phys. Rev. B* **54**, 6172 (1996).
8. J. Zhou and J. Goodenough, *Phys. Rev. B* **60**, R15002 (1999).
9. A. Millis, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 5144 (1995).
10. T. Chatterji, D. Riley, F. Fauth et al., *Phys. Rev. B* **73**, 094444 (2006).
11. J. Elements, *J. Solid State Chem.* **3**, 298 (1971).
12. B. Tofield and W. Scott, *J. Solid State Chem.* **10**, 183 (1974).
13. А. Вест, *Химия твердого тела: теория и приложения*, М.: Мир, 1988.
14. И. Голосовский, И. Мирбо, Ж. Андре и др., *ФТТ* **48**, 11 (2006).