

## Термодинамически неравновесные состояния в манганите лантана $\text{LaMnO}_3$ , легированном 5 ат.% Ва

© В.Д. Седых<sup>1</sup>, В.С. Русаков<sup>2</sup>, В.В. Кведер<sup>1</sup>, Г.Е. Абросимова<sup>1</sup>, В.И. Кулаков<sup>1</sup>, И.Е. Курицына<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт физики твердого тела РАН,  
Черноголовка, Россия

<sup>2</sup> Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,  
Москва, Россия

E-mail: sedykh@issp.ac.ru

(Поступила в Редакцию 8 апреля 2014 г.)

Методом мессбауэровской спектроскопии и рентгеновской дифрактометрии исследованы структурные переходы в соединении  $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ , легированном 5 ат.% Ва, отожженном в вакууме и охлажденном при разных условиях: очень быстрое (закалка в жидкий азот), быстрое и медленное охлаждение до комнатной температуры. Экспериментально показано, что ромбоэдрическая структура ( $\delta > 0$ ) синтезированного соединения при вакуумном отжиге с последующим быстрым охлаждением сначала переходит в смесь из трех орторомбических фаз  $PnmaI$ ,  $PnmaII^*$  и  $PnmaII$  со стехиометрическим составом по кислороду ( $\delta = 0$ ). Затем в зависимости от длительности вакуумного отжига наблюдается необычное флуктуационное изменение парциального соотношения фаз. Флуктуации исчезают при медленном охлаждении и закалке образца.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 12-02-00303-а).

### 1. Введение

В манганитах лантана, меняя условия синтеза и термообработки, можно получать набор структурных модификаций, основными из которых являются ромбоэдрическая (пространственная группа  $R\bar{3}c$ ) и две орторомбические (общая пространственная группа  $Pnma$ ) фазы.

В нашей предыдущей работе [1] мы показали, что ромбоэдрическая структура поликристаллического манганита лантана  $\text{La}_{0.95}\text{Ba}_{0.05}\text{MnO}_{3+\delta}$ , легированного барием, синтезированного методом золь-гель, при вакуумном отжиге переходит в смесь трех орторомбических фаз, имеющих стехиометрический состав. Дальнейший вакуумный отжиг приводит к флуктуационному изменению парциального соотношения орторомбических фаз в зависимости от длительности отжига.

Марганец в манганитах лантана имеет смешанную валентность:  $\text{Mn}^{3+}$  (ян-теллеровский ион) и  $\text{Mn}^{4+}$ . Соединения с ян-теллеровскими ионами обычно характеризуются сильными искажениями решетки и сильной корреляцией решеточной и электронной подсистем [2].

При введении двухвалентной примеси бария, замещающей трехвалентный лантан, в решетке образуются кислородные вакантные места. Поэтому уже при синтезе на воздухе часть ионов  $\text{Mn}^{3+}$  переходит в  $\text{Mn}^{4+}$ , и кислород, приходящий с  $\text{Mn}^{4+}$ , занимает в первую очередь эти вакантные места в решетке, а затем уже междузельные позиции.

В настоящей работе методами мессбауэровской спектроскопии и рентгеновской дифрактометрии исследованы структурные превращения в легированном барием манганите лантана  $\text{La}_{0.95}\text{Ba}_{0.05}\text{MnO}_{3+\delta}$ , в зависимости от условий охлаждения образца (очень быстрое — закалка

в жидкий азот, быстрое и медленное охлаждение до комнатной температуры) после вакуумного отжига.

### 2. Эксперимент

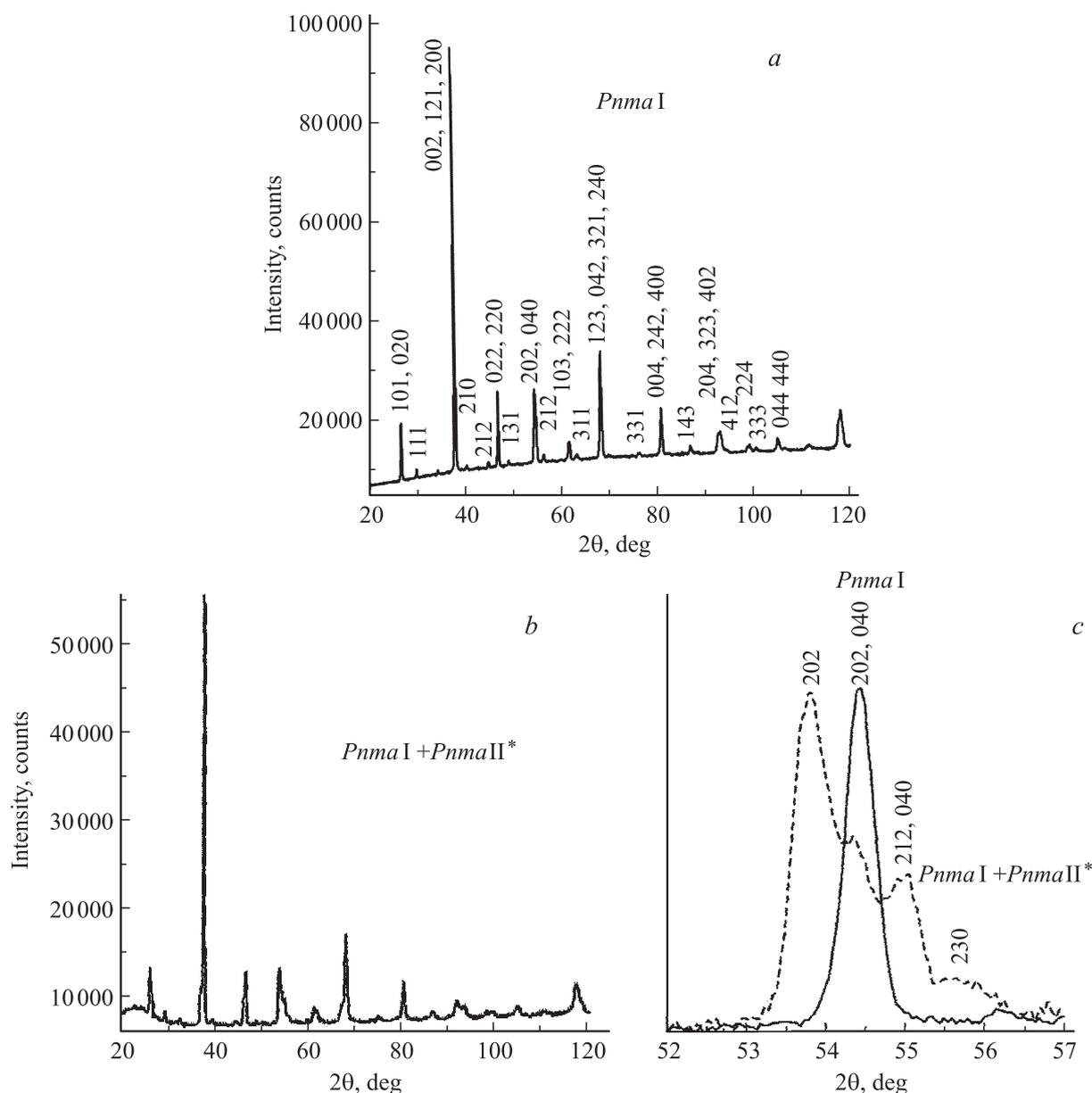
Поликристаллический образец  $\text{La}_{0.95}\text{Ba}_{0.05}\text{MnO}_{3+\delta}$  получен золь-гель методом на воздухе. Для мессбауэровских исследований во время синтеза в образец был введен мессбауэровский изотоп  $^{57}\text{Fe}$  (2 ат.%). Синтез соединения подробно описан в работе [3].

Образцы отжигались в вакууме при  $650^\circ\text{C}$  ( $10^{-3}$  Torr) с разной длительностью. После вакуумных отжигов охлаждение образцов было проведено трех режимах при непрерывной вакуумной откачке реактора с образцом. Первый режим — быстрое охлаждение после вакуумного отжига, когда реактор с образцом после отжига вынимался из печи и охлаждался до комнатной температуры. Второй режим — медленное охлаждение до комнатной температуры, скорость охлаждения  $50^\circ\text{C/h}$ . Третий режим — очень быстрое (закалка в жидкий азот) охлаждение образца после вакуумного отжига.

Соотношение валентных состояний марганца  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$  определялось методом иодометрического титрования.

Мессбауэровские измерения проведены при комнатной температуре на поликристаллических образцах на спектрометре CM 1101, работающем в режиме постоянного ускорения.

Съемка дифрактограмм порошковых образцов проводилась на дифрактометре Siemens D-500 ( $\text{CuK}\alpha_1$ - и  $\text{CoK}\alpha$ -излучение) при комнатной температуре. Расчет параметров решетки выполнен по программе PowderCell (Werner Kraus & Gert Nolze, BAM Berlin).



**Рис. 1.** Рентгеновские дифрактограммы образцов закаленного (фаза *Pnma*I) (a), медленно охлажденного (смесь фаз *Pnma*I и *Pnma*II\*) (b), и фрагмент дифрактограмм для интервала углов  $2\theta = 52\text{--}57^\circ$  (c).

### 3. Результаты и обсуждение

Ранее при исследовании базового соединения  $\text{LaMnO}_{3+\delta}$  нами было обнаружено, что при переходе из *Pnma*I в *Pnma*II появляется еще одна орторомбическая фаза, которую мы назвали промежуточной фазой *Pnma*II\* [4]. Она не является самостоятельной и появляется только при переходе из одной орторомбической фазы в другую.

Согласно рентгеновским данным, синтезированный поликристаллический образец  $\text{La}_{0.95}\text{Ba}_{0.05}\text{Mn}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_{3+\delta}$  является однофазным и имеет ромбоэдрическую структуру (пространственная группа  $R\bar{3}c$ ). Поскольку в манганитах лантана

существуют обратимые структурные переходы [5], орторомбические фазы (общая пространственная группа *Pnma*) получены отжигом в вакууме при  $650^\circ\text{C}$  синтезированного образца с ромбоэдрической структурой.

Данные по титрованию показывают, что в ромбоэдрической структуре находится порядка 32% ионов  $\text{Mn}^{4+}$ , а после вакуумного отжига количество  $\text{Mn}^{4+}$  составляет 5%. Это означает, что количество ионов  $\text{Mn}^{4+}$  равно количеству примеси бария, т.е. соединения после вакуумного отжига имеет стехиометрический состав по кислороду ( $\delta = 0$ ). Отсюда следует, что в манганитах, легированных двухвалентной примесью, в чистом виде фазу *Pnma*II, в которой должны присутствовать только ионы  $\text{Mn}^{3+}$ , получить нельзя, поскольку уже при синтезе

Параметры решетки фазы  $PnmaI$  образца  $\text{La}_{0.95}\text{Ba}_{0.05}\text{Mn}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_{3+\delta}$ , отожженного в вакууме при температуре  $650^\circ\text{C}$  с различной длительностью отжига  $t_{\text{ан}}$  с последующей закалкой в жидкий азот

$t_{\text{ан}}, \text{h}$	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$V, \text{Å}^3$
5	5.528(2)	7.856(3)	5.531(2)	240.2(3)
7	5.529(2)	7.864(3)	5.534(2)	240.6(3)
8	5.529(2)	7.867(3)	5.535(2)	240.7(3)

на воздухе часть  $\text{Mn}^{3+}$  переходит в  $\text{Mn}^{4+}$ , причем его минимальное количество равно количеству примеси ( $\delta = 0$ ).

В легированном барием соединении параметры решетки и объем ячейки фаз увеличиваются по сравнению с базовым соединением  $\text{LaMnO}_{3+\delta}$  [3]. Это связано с тем, что ионный радиус  $\text{Ba}^{2+}$  (1.35 Å) значительно больше ионного радиуса  $\text{La}^{3+}$  (1.15 Å).

Из рентгеновских данных следует, что в синтезированном соединении  $\text{La}_{0.95}\text{Ba}_{0.05}\text{Mn}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_{3+\delta}$  с ростом длительности вакуумного отжига ромбоэдрическая фаза начинает переходить в орторомбическую фазу  $PnmaI$ , количество которой растет [1]. После вакуумного отжига в течение 4 h, когда ромбоэдрическая фаза исчезает, вместо фазы  $PnmaI$  образуется смесь орторомбических фаз  $PnmaI$  и  $PnmaII^*$  со стехиометрическим составом по кислороду. Как было показано нами в работе [1], дальнейшее увеличение длительности вакуумного отжига с последующим быстрым охлаждением приводит к флуктуационному изменению парциального соотношения орторомбических фаз. Такое поведение является необычным для соединения со стехиометрическим составом по кислороду ( $\delta = 0$ ). Ранее на примере базового соединения нами было показано, что  $\text{LaMnO}_3$  со стехиометрическим составом является стабильным и сохраняет структурное состояние без изменения при вакуумном отжиге вплоть до распада на окислы [4].

Согласно рентгеновским данным, в образце с медленным охлаждением формируется смесь орторомбических фаз  $PnmaI$  и  $PnmaII^*$  (рис. 1, b), их соотношение и параметры решетки с длительностью вакуумного отжига практически не меняются и составляют  $a = 5.557(2) \text{ Å}$ ,  $b = 7.787(3) \text{ Å}$ ,  $c = 5.541(2) \text{ Å}$  для  $PnmaI$  и  $a = 5.636(2) \text{ Å}$ ,  $b = 7.728(3) \text{ Å}$ ,  $c = 5.531(2) \text{ Å}$  для  $PnmaII^*$ . После закалки формируется только фаза  $PnmaI$  (рис. 1, a), параметры решетки которой стабильны и практически не меняются с длительностью вакуумного отжига (см. таблицу). На рис. 1, c приведен фрагмент дифрактограмм для интервала углов  $2\theta = 52-57^\circ$ . Таким образом, флуктуации исчезают при медленном охлаждении и закалке и существуют только при быстром охлаждении после вакуумного отжига.

Поскольку параметры решеток орторомбических фаз близки, при наличии смеси фаз рентгенографически разделить их очень трудно. Однако с помощью мессбауэ-

ровской спектроскопии легко идентифицировать каждую фазу и оценить ее вклад.

Для мессбауэровских исследований в соединении было введено 2 at.%  $^{57}\text{Fe}$ . Из оценки величин изомерных сдвигов (0.36–0.37 mm/s) следует, что железо в соединении во всех фазах находится в трехвалентном состоянии. Катион  $\text{Fe}^{3+}$  замещает  $\text{Mn}^{3+}$ . Поскольку ионы  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Mn}^{3+}$  имеют близкие ионные радиусы, то такое замещение не вносит заметных структурных искажений в решетку.

Мессбауэровский спектр синтезированной ромбоэдрической фазы для соединения, легированного барием, имеет относительно узкие линии; он обрабатывался одним дублетом ( $\Delta = 0.32 \text{ mm/s}$ ,  $IS = 0.36 \text{ mm/s}$ ,  $\Gamma = 0.33 \text{ mm/s}$ ).

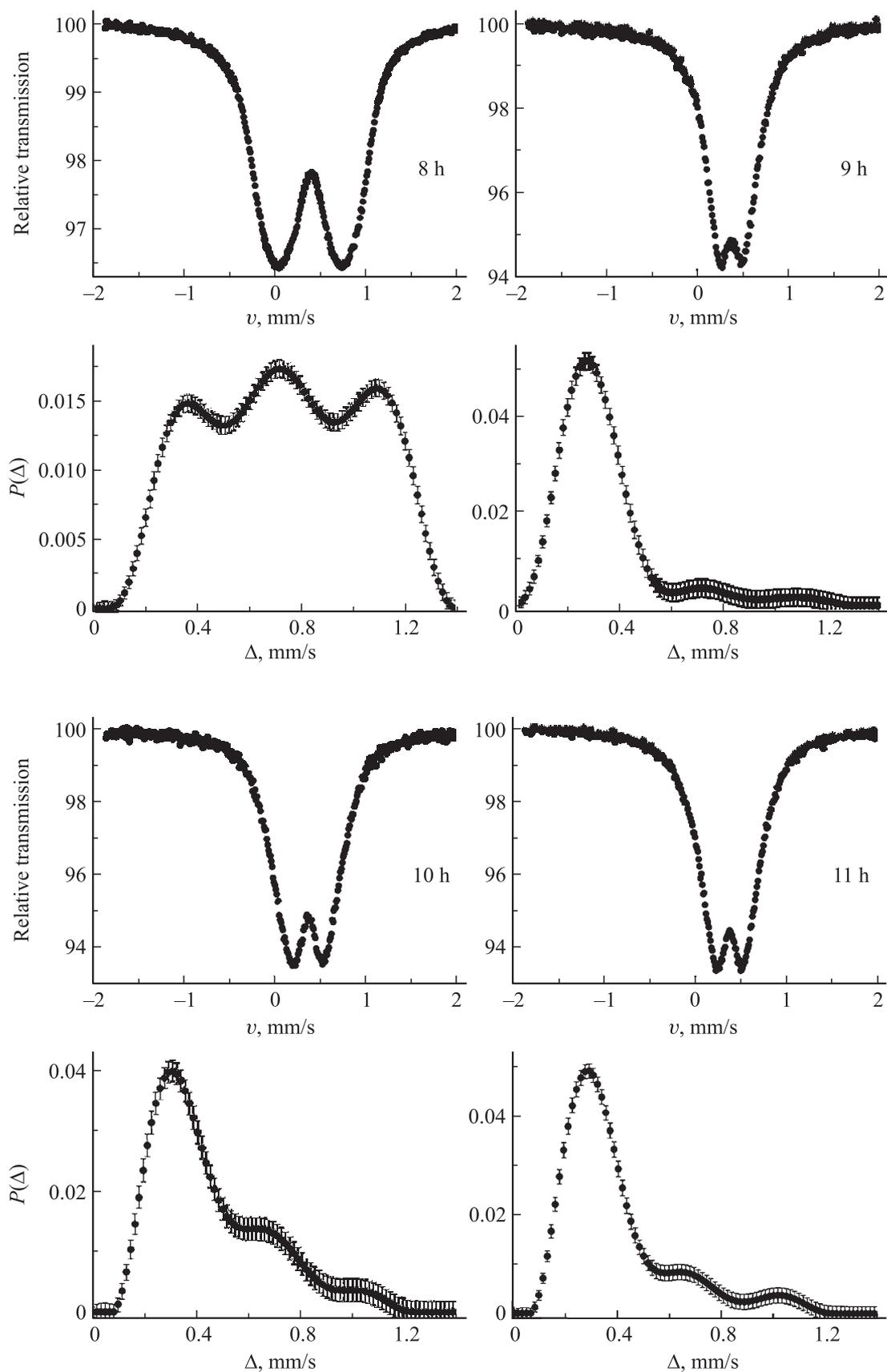
Мессбауэровские спектры смеси орторомбических фаз представляют собой сильно уширенные квадрупольно-расщепленные дублеты, что может быть обусловлено суперпозицией нескольких подспектров с разными значениями квадрупольного расщепления  $\Delta$ . В качестве примера на рис. 2 приведено несколько мессбауэровских спектров для образцов, отожженных в вакууме с разной длительностью и быстро охлажденных до комнатной температуры. Для обработки спектров использовалась программа DISTRI из комплекса программ MStools [6] и определялись распределения квадрупольных расщеплений  $P(\Delta)$ , которые для нескольких мессбауэровских спектров приведены на рис. 2.

Из рис. 2 следует, что распределение  $P(\Delta)$  имеет три максимума, которые, как показано в нашей работе [7], соответствуют трем орторомбическим фазам, а не двум, как следует из рентгеновского анализа. Первый максимум в распределении  $P(\Delta)$  — с максимальным значением  $\Delta$  — имеет локальное окружение, соответствующее фазе  $PnmaII$  с максимальными искажениями решетки, связанными с эффектом Яна–Теллера. Третий максимум в  $P(\Delta)$  — с минимальным значением  $\Delta$  — имеет локальное окружение, соответствующее фазе  $PnmaI$  с минимальным искажением окружения, которая является более симметричной по сравнению с  $PnmaII$  [4,7]. Второй максимум в  $P(\Delta)$  соответствует промежуточной фазе  $PnmaII^*$ .

Наличие трех сосуществующих фаз означает, что исследуемая система является термодинамически неравновесной [8,9].

В легированном барием манганите лантана стехиометрического состава после быстрого охлаждения относительные интенсивности трех максимумов в распределении  $P(\Delta)$  сильно флуктуируют с длительностью вакуумного отжига (рис. 3, a).

Мессбауэровские спектры образцов, отожженных в вакууме с разной длительностью отжига и затем медленно охлажденных, практически идентичны (рис. 4, a). Соответствующее распределение  $P(\Delta)$  приведено на рис. 4, b. При медленном охлаждении система должна



**Рис. 2.**  $^{57}\text{Fe}$  мессбауэровские спектры, измеренные при комнатной температуре (вверху), и соответствующие распределения  $P(\Delta)$  (внизу) для смеси трех орторомбических фаз в  $\text{La}_{0.95}\text{Ba}_{0.05}\text{Mn}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_3$  для разных времен вакуумного отжига с последующим быстрым охлаждением образцов.

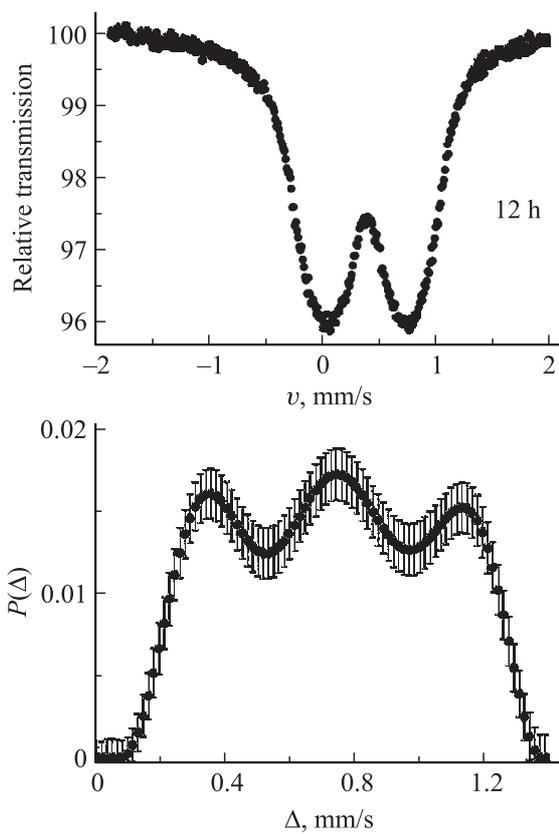


Рис. 2 (продолжение).

стремиться к квазиравновесному состоянию. Зависимость интенсивностей трех максимумов, соответствующих трем орторомбическим фазам, от длительности вакуумного отжига с последующим медленным охлаждением показана на рис. 3, b. Из распределения  $P(\Delta)$  для медленно охлаждаемой системы следует, что после 4 h вакуумного отжига, когда исчезает ромбоэдрическая фаза, в смеси трех орторомбических фаз  $PnmaI$  доминирует. С ростом длительности вакуумного отжига интенсивности максимумов сначала монотонно меняются, а затем приходят к практически равновероятному соотношению (равновероятное парциальное соотношение фаз). Можно считать, что после длительного вакуумного отжига (более 6 h) с последующим медленным охлаждением система приходит к квазиравновесному состоянию.

Из распределения  $P(\Delta)$  следует, что независимо от условий вакуумного отжига позиции максимумов в каждой фазе как для медленного, так и для быстрого охлаждения [1] после вакуумного отжига практически не меняются. Это означает, что в каждой фазе локальное окружение практически стабильно и не зависит от условий термообработки, меняется только парциальное соотношение орторомбических фаз.

Закалка фиксирует только одну фазу  $PnmaI$  с постоянными мессбауэровскими параметрами ( $\Delta = 0.24 \text{ mm/s}$ ,  $IS = 0.37 \text{ mm/s}$ ,  $\Gamma = 0.32 \text{ mm/s}$ ) (рис. 4, c).

Из рис. 3, b следует, что при медленном охлаждении и закалке образцов флуктуации структурных изменений отсутствуют.

На основании анализа полученных экспериментальных данных для легированного барием соединения  $\text{La}_{0.95}\text{Ba}_{0.05}\text{Mn}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_{3+\delta}$  можно предположить следующую схему структурных превращений. В манганитах лантана с ян-теллеровскими ионами существует ян-теллеровская температура ( $T_{J-T}$ ), обусловленная кооперативным эффектом Яна–Теллера, при которой происходит переход орбитальный порядок–беспорядок [10]. В этом случае при вакуумном отжиге, когда температура выше  $T_{J-T}$ , орбитальный порядок исчезает, фазы  $PnmaII$  и  $PnmaII^*$  перестают существовать, и должна присутствовать только фаза  $PnmaI$ . Экспериментальные данные показывают, что закалка образцов от такой температуры как раз фиксирует фазу  $PnmaI$ . В этом состоянии отсутствует ян-теллеровская (J–T) мода, присутствует только тилтинговая (T) мода (поворот октаэдров  $\text{MnO}_6$ ). При температуре ниже  $T_{J-T}$  появляется орбитальный порядок и начинают формироваться все орторомбические фазы.

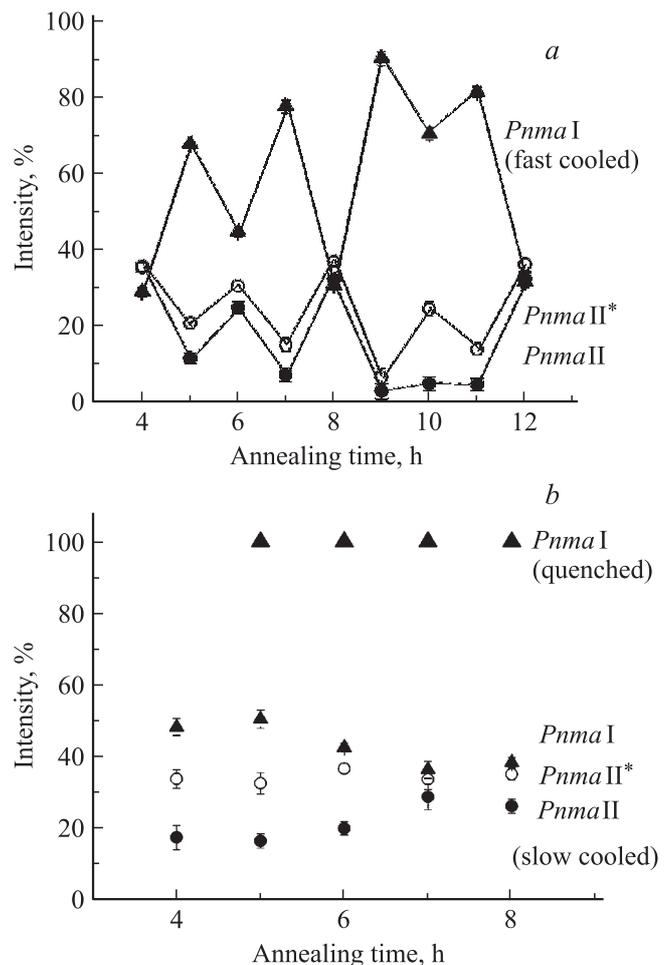
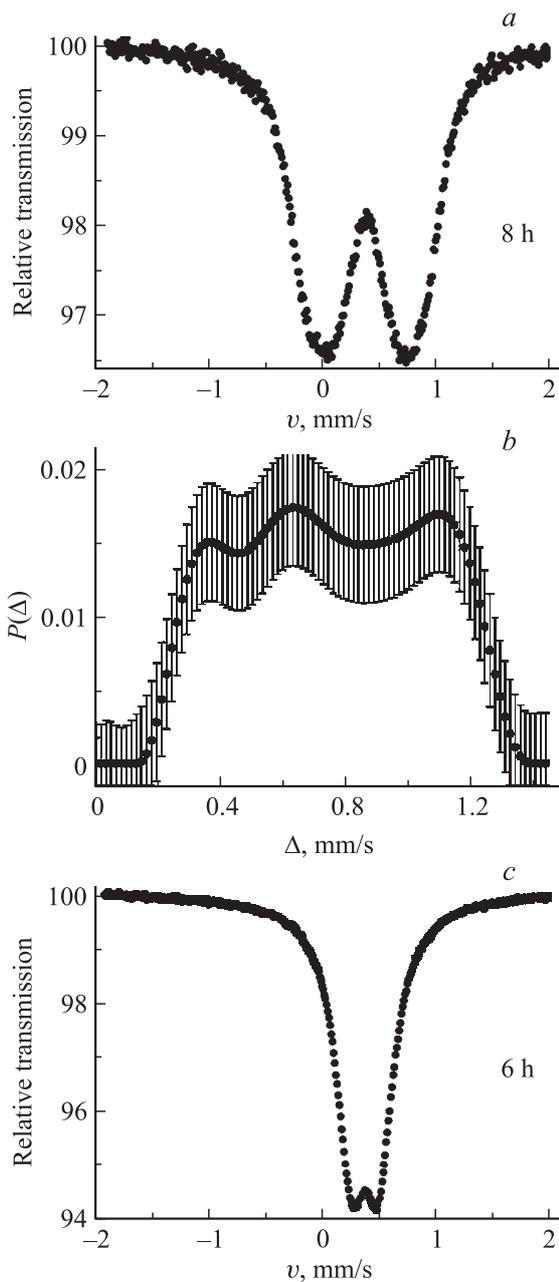


Рис. 3. Интенсивность максимумов в распределении  $P(\Delta)$  (рис. 2) в зависимости от длительности вакуумного отжига для быстро охлажденного (a), медленно охлажденного (внизу) и закаленного в жидкий азот (вверху) образцов (b).



**Рис. 4.**  $^{57}\text{Fe}$  мессбауэровский спектр, измеренный при комнатной температуре (a), и соответствующее распределение  $P(\Delta)$  (b) для образца, отожженного в течение 8 h и медленно охлажденного до комнатной температуры, c —  $^{57}\text{Fe}$  мессбауэровский спектр образца, отожженного в течение 6 h и закаленного в жидкий азот.

При медленном охлаждении формируется квазиравновесное состояние, которое характеризуется наличием трех орторомбических фаз [11].

Можно предположить, что при быстром охлаждении система попадает в область температур, где тилтинговая и ян-теллеровская моды равновероятны, и становится неустойчивой. В таком неустойчивом состоянии появляются конкурирующие процессы, связанные с изменением вклада ян-теллеровской моды. Это может привести

к флуктуациям структурных соотношений в термодинамически неравновесной системе, состоящей из трех орторомбических фаз. Возможно, наличие промежуточной фазы  $PnmaII^*$  способствует образованию такого неустойчивого состояния и облегчает структурные переходы между фазами.

Явления, наблюдаемые нами в соединении  $\text{La}_{0.95}\text{Ba}_{0.05}\text{Mn}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_3$ , требуют дальнейших исследований. Однако мы предполагаем, что наличие флуктуаций соотношения орторомбических фаз при определенных условиях термообработки может быть обусловлено стохастическими процессами, происходящими в термодинамически неравновесных системах при наличии в них неустойчивых состояний [12].

#### 4. Заключение

Методами мессбауэровской спектроскопии и рентгеновской дифракции исследованы термодинамически неравновесные состояния в манганите лантана, легированном 5 at.% Ba, со стехиометрическим составом по кислороду в зависимости от условий охлаждения образца (закалка в жидкий азот, быстрое и медленное охлаждение) после вакуумного отжига. Медленное охлаждение приводит систему к квазиравновесному состоянию, в котором присутствуют три орторомбические фазы. При закалке от температуры выше ян-теллеровской температуры, когда разрушается орбитальный порядок, формируется одна фаза  $PnmaI$ . При быстром охлаждении после вакуумного отжига возникают флуктуации парциального соотношения орторомбических фаз.

#### Список литературы

- [1] V. Sedykh, V.S. Rusakov, V.V. Kveder, I.I. Zver'kova, V.I. Kulakov. *Mater. Lett.* **96**, 82 (2013).
- [2] R. Englman. *The Jahn–Teller effect in molecules and crystals*. Wiley-Interscience, N. Y.–London (1972). 350 p.
- [3] В.Д. Седых, В.С. Русаков, И.И. Зверькова, А.В. Дубовицкий, В.И. Кулаков. *ФТТ* **54**, 3, 555 (2012).
- [4] V. Sedykh, G.E. Abrosimova, V.Sh. Shekhtman, I.I. Zver'kova, A.V. Dubovitskii, V.I. Kulakov. *Physica C* **418**, 3–4, 144 (2005).
- [5] V. Sedykh, V.Sh. Shekhtman, I.I. Zver'kova, A.V. Dubovitskii, V.I. Kulakov. *Physica C* **433**, 189 (2006).
- [6] В.С. Русаков. *Изв. РАН. Сер. физ.* **7**, 1093 (1999).
- [7] V. Sedykh, V.S. Rusakov. *AIP Conf. Proc.* **108**, 1258 (2010).
- [8] И.М. Шмыгько, Е.А. Кудренко, Г.К. Струкова. *ФТТ* **51**, 9, 1834 (2009).
- [9] A.B. Beznosov, E.L. Fertman, V.A. Desnenko, A. Feher, M. Kajnakova, C. Ritter, D. Khalyavin. *Low Temp. Phys.* **35**, 6, 571 (2009).
- [10] T. Chatterji, B. Ouladdiaf, P. Mandal, B. Ghosh. *Solid State Commun.* **131**, 2, 75 (2004).
- [11] В.Е. Найш. *ФММ* **85**, 6, 5 (1998).
- [12] А.А. Кацнельсон. *Физика неравновесных конденсированных систем (синергетические аспекты)*. МГУ, М. (2004). 100 с.