

УДК 536.42:546.71.383

©1994

ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ НОВОГО ТИПА В ОРТОМАНГАНИТАХ EuMnO_{3+x} И DyMnO_{3+x}

И.О.Троянчук, А.И.Акимов

Образцы EuMnO_{3+x} и DyMnO_{3+x} исследованы методами высокотемпературной дилатометрии и ДТА в интервале температур 20–1500 °С. При измерениях в режиме охлаждения от высоких температур ($T > 1000$ °С) обнаружен структурный переход нового типа. Предполагается, что переход обусловлен перестройкой доменов кристаллической структуры.

Ортоманганиты типа LaMnO_3 со структурой перовскита были предметом интенсивного изучения после обнаружения переходов металл–диэлектрик и антиферромагнетик–ферромагнетик в системе $\text{La}_{1-x}\text{B}_x\text{MnO}_3$ ($\text{B}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) [1]. В дальнейшем при исследованиях LaMnO_3 методом нейтронографии было установлено антиферродисторсионное упорядочение d_{z^2} -орбиталей [2]. Это явление было ранее предсказано Гудинафом [3]. При дальнейших исследованиях было установлено, что фазовый переход в орбитально неупорядоченное состояние в PrMnO_3 и NdMnO_3 является фазовым превращением первого рода, причем орбитально упорядоченная и разупорядоченная фазы сосуществуют в широком температурном интервале [4,5]. Следует отметить, что если манганиты лантана, празеодима и неодима относительно хорошо исследованы, то по свойствам манганитов тяжелых редкоземельных ионов самария и европия опубликовано весьма незначительное количество работ и сведения об их свойствах зачастую противоречивы. Так, согласно [6], магнитное упорядочение в AMnO_3 ($\text{A}=\text{Tb}, \text{Gd}, \text{Dy}$) отсутствует вплоть до температуры 2 К, однако в более поздней работе [7] методом нейтронографии в TbMnO_3 ниже 40 К выявлена спиральная магнитная структура. Тип орбитального упорядочения также является предметом дискуссии [4,8].

В настоящей работе сообщаются результаты исследований ортоманганитов EuMnO_{3+x} и DyMnO_{3+x} методами ДТА–ТГ и дилатометрии в интервале температур 20–1500 °С.

Образцы получены по обычной керамической технологии из оксидов Eu_2O_3 , Dy_2O_3 и Mn_2O_3 квалификации ОСЧ. Обжиг проведен на воздухе при температурах 1410 и 1510 °С. Скорость охлаждения 200–400 °С в час. Рентгенофазовый анализ образцов, выполненный на дифрактометре ДРОН-3М в Fe K_α -излучении, обнаружил только перовскитную фазу и не выявил следов других фаз. Параметры O' -орторомбической элементарной ячейки: EuMnO_{3+x} , $a = 5.338$,

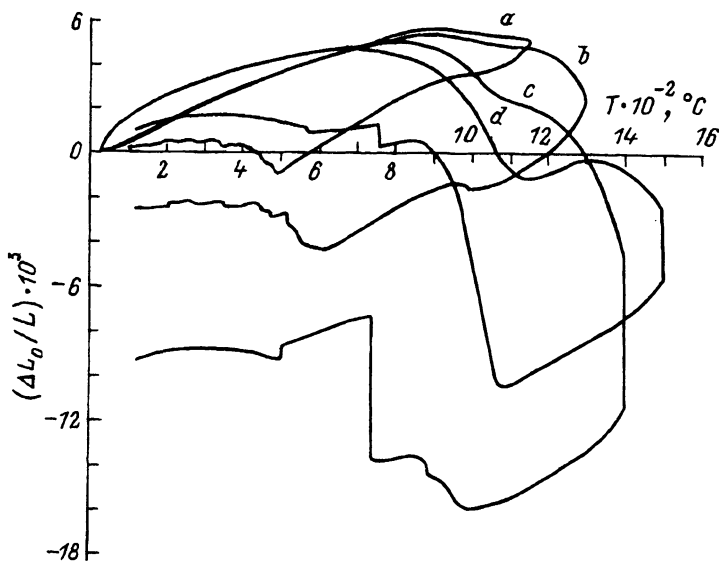


Рис. 1. Зависимость $\Delta L/L_0$ образца EuMnO_{3+x} при нагреве и охлаждении с 1150 (a), 1300 (b), 1400 (c), 1500 °C (d).

$b = 5.842$, $c = 7.455 \text{ \AA}$ и DyMnO_{3+x} , $a = 5.270$, $b = 5.793$, $c = 7.380 \text{ \AA}$. Эти данные хорошо согласуются с результатами [6]. Дилатометрические исследования проведены на дилатометре DI-24 фирмы «ADAMEL LHMARGY» на образцах в форме цилиндров длиной 6–12 мм и диаметром 8 мм. ДТА–ТГ-исследования выполнены на дериватографе ДТА–ТГ-92 фирмы «SETARAM». Скорость изменения температуры при измерениях на дилатометре — 2°C , а при исследованиях методом ДТА–ТГ — $1.5\text{--}10^\circ\text{C}/\text{min}$. Среда — воздух. В процессе измерений работа дилатометра неоднократно проверялась путем измерений в режиме нагрева до высоких температур с последующим охлаждением образцов с известным температурным ходом кривой $\Delta L/L$. Аналогично проверялась работа дериватографа. Измерения относительного удлинения образцов на дилатометре и кривых ДТА–ТГ на дериватографе для образцов EuMnO_{3+x} и DyMnO_{3+x} повторялись не менее шести раз.

На рис. 1,а представлены результаты измерений $\Delta L/L_0$ для EuMnO_{3+x} при нагревании до 1150°C и охлаждении. Выше 900°C тепловое расширение сменяется сжатием, что указывает на фазовый переход I рода. Около 980°C при охлаждении образца наблюдается аномалия, по-видимому, обусловленная обратным переходом в низкотемпературную фазу. Ниже 500°C опять появляется резкая аномалия, обусловленная другим фазовым переходом в новую фазу. Поведение относительного изменения длины $\Delta L/L_0$ этой фазы весьма необычно (рис. 1,а). При охлаждении образца от температуры 1300°C (рис. 1,б) высокотемпературное фазовое превращение происходит в районе $990\text{--}1000^\circ\text{C}$, а низкотемпературное — в районе 600°C . Длина образца в низкотемпературной фазе, как и в предыдущем случае, меняется хаотически (рис. 1,б). Ход зависимости $\Delta L/L_0$ резко меняет-

ся при охлаждении образца, выдержанного при температуре 1400°C в течение 2 h (рис. 1, c). Хаотический характер изменения длины образца в низкотемпературной фазе исчезает, однако появляются три скачка, причем самый интенсивный в районе 737°C достигает величины 0.7% длины образца. Поражает узкий температурный интервал, в котором происходят скачки: $5-7^{\circ}\text{C}$. После этих исследований образец был отожжен в течение 1 h при 1510°C и охлажден вместе с печью. Дальнейший цикл измерений был выполнен при нагревании до 1500°C и охлаждении (рис. 1, d). Изменение длины образца, связанное с высокотемпературным фазовым превращением, намного больше, чем в предыдущем случае, и достигает 1.1% при измерении в режиме охлаждения. Температура окончания перехода при нагревании 1146°C , начало перехода при охлаждении 1079°C . Выше температуры 1305°C при нагревании образец опять начинает уменьшать размеры. Трудно сказать, обусловлено это фазовым превращением или изменением стехиометрии, так как на обратном ходе кривой резкие аномалии в интервале до 1079°C отсутствуют, хотя сама кривая имеет нелинейный характер. Предыдущие измерения были проведены в условиях предварительной нагрузки 17 cN на образец при 20°C . Далее были проведены циклические измерения по одному и тому же температурному режиму (нагрев до 1500°C , выдержка в течение 2 h с последующим охлаждением) с различной величиной нагрузки на образец. Величина нагрузки задавалась при температуре 20°C и могла изменяться в интервале от 2.5 до 45 cN. Изменение нагрузки от 5 до 45 cN практически не влияло на температуру скачкообразного перехода, который всегда проходил при 756°C , и величину скачка. При величине нагрузки 2.5 cN скачкообразный переход разделился на два скачка при 760 и 740°C .

Явления аналогичного характера наблюдались и в случае DyMnO_{3+x} . Однако последовательность измерений была другая. Сначала измерения были проведены в режиме нагревания, выдержка в течение 120 min при 1390°C и охлаждении от этой температуры. Нагрузка на образец 17 cN. При температуре 735°C наблюдался скачкообразный переход в низкотемпературную фазу (рис. 2). При много-

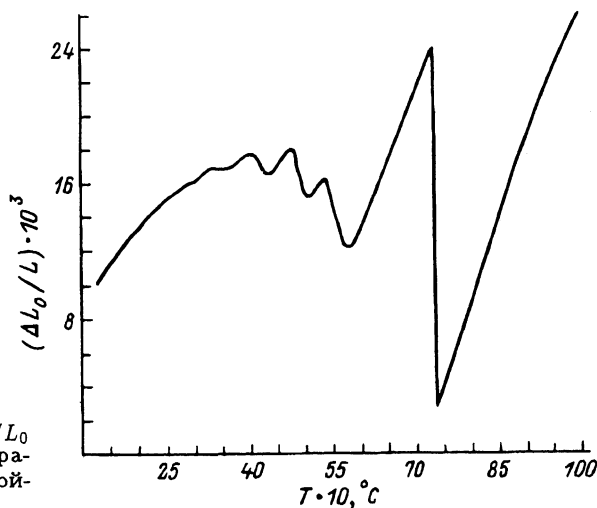


Рис. 2. Зависимость $\Delta L/L_0$ образца DyMnO_{3+x} в температурном интервале перестройки доменной структуры.

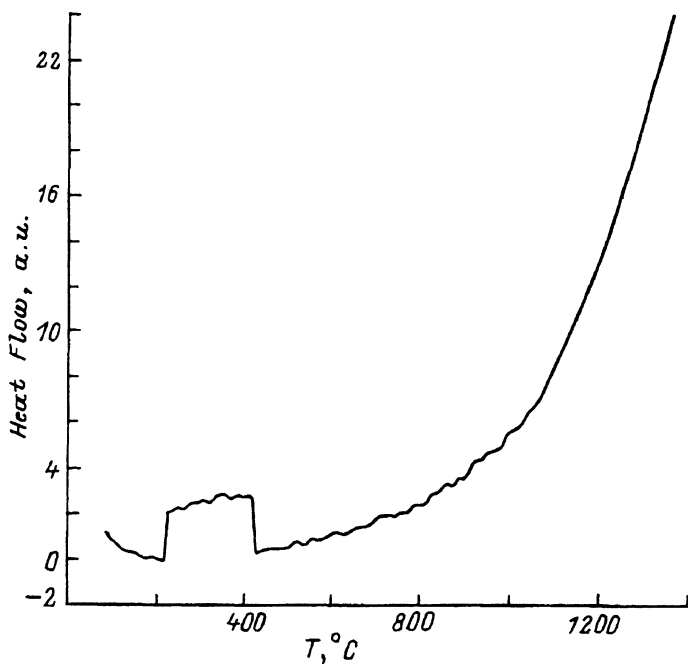


Рис. 3. Кривая ДТА образца DyMnO_{3+x} при охлаждении от температуры 1400°C .

кратных циклических измерениях было обнаружено полное совпадение результатов измерений. Затем были проведены измерения при нагреве и охлаждении образцов с последовательным увеличением температуры нагрева от 1000 до 1500°C через 50°C . При измерениях до 1000°C обратный и прямой ход кривой почти совпал. При увеличении температуры, от которой охлаждались образцы с 1100 до 1400°C , наблюдался переход при 735°C в низкотемпературную фазу, причем величина аномалий ниже 740°C плавно возрастала и сам ход кривой не менялся.

В случае исследования DyMnO_{3+x} методом ДТА при нагреве до 1400°C и охлаждении от этой температуры на обратном ходе кривой наблюдалось аномальное поведение в районе $200\text{--}500^\circ\text{C}$ (рис. 3). При нагреве до 1450°C аномальное поведение начиналось при 600°C . В цикле измерений: нагрев до 1000°C и охлаждение аномалий не наблюдалось. Из исследований методом ТГ следует, что при нагревании до 1000°C образец окисляется, причем увеличение массы не превышает 1.0% , что соответствует изменению концентрации кислорода в решетке почти на 10% . При охлаждении образец восстанавливается.

Результаты измерений строго воспроизводятся. Явления аналогичного характера наблюдались на образцах ортоманганитов SmMnO_3 , CdMnO_3 и TbMnO_3 . Замещение ионов РЗЭ на Ca^{2+} приводит к размытию и исчезновению $\Delta L/L$. Скачков на кривых $\Delta L/L$ мы не наблюдали в случае высокотемпературных измерений на шпинелях типа ZnMnO_4 , манганитах с гексагональной структурой типа YMnO_3 , перовскитах типа LaFeO_3 , SmAlO_3 или PbTiO_3 , различных систем ВТСП.

Надежная интерпретация полученных результатов может быть дана только после цикла дальнейших структурных исследований. Одна-

ко мы выскажем некоторые предварительные соображения по поводу физической природы обнаруженного явления.

Мы полагаем, что в районе 800–1100 °С при нагревании в EuMnO_{3+x} и DyMnO_{3+x} происходит фазовый переход первого рода, обусловленный орбитальным разупорядочением. По-видимому, в условиях измерений на воздухе при высоких температурах фазовые превращения в ортоманганитах, обусловленные орбитальным упорядочением и поворотом октаэдров MnO_6 , являются размытыми и при измерениях методом ДТА надежно не выявляются. Ромбическая симметрия при переходе в парафазу, по всей видимости, не меняется. Об этом свидетельствуют результаты исследований LaMnO_3 и PrMnO_3 рентгеноструктурным методом [5]. С увеличением порядкового номера РЗЭ степень орторомбических искажений парафазы должна увеличиваться вследствие роста несоответствия размеров РЗЭ и марганца.

Есть основания полагать, что после перехода в орбитально разупорядоченное состояние происходят сильные изменения в образце, обусловленные перераспределением взаимодействующих между собой дефектов, причем эти явления носят гистерезисный характер. Длина образца при температуре орбитального упорядочения в режиме охлаждения значительно меньше, чем в режиме нагрева (рис. 1). Процессы спекания исключены в результате предыдущей термообработки. Поэтому можно предположить, что при охлаждении фазовый переход в орбитально упорядоченное состояние происходит на фоне другой концентрации и распределения дефектов, чем при нагреве. Объемы элементарных ячеек орбитально упорядоченной и разупорядоченной фаз сильно различаются (рис. 1, кривая *d*). Следовательно, можно ожидать, что этим фазам соответствуют различные типы доменных состояний кристаллической структуры. Однако при относительно быстром охлаждении доменная структура не успевает перестраиваться и сохраняется до температур, значительно меньших температуры начала фазового превращения. При низких температурах дефекты начинают упорядочиваться, что приводит к их оттоку от доменных стенок и соответственно к увеличению подвижности доменных стенок.

По-видимому, перестройка доменной структуры происходит поразному при измерениях методом ДТА и дилатометрии. В случае измерений методом дилатометрии существует выделенное направление, так как к образцу прилагается одноосная механическая нагрузка. При высокой подвижности доменных стенок эта нагрузка может привести к серьезной модификации доменной структуры и коренным образом изменить процесс доменной перестройки. Так как мы не смогли обнаружить аналогичного явления в других известных ферроэластиках с различными структурами, то можно предположить, что ян-теллеровская природа фазового превращения в ортоманганитах является существенной в механизме обнаруженного явления.

Список литературы

- [1] Jonker G.H. // *Physica*. 1956. V. 22. P. 707.
- [2] Elemans J.B. et al. // *J. Solid State Chem*. 1971. V. 3. P. 283.
- [3] Гудинаф Д. Магнетизм и химическая связь. М.: Металлургия, 1968.
- [4] Троянчук И.О. // *ЖЭТФ*. 1992. Т. 102. С. 251.
- [5] Polert E. et al. // *J. Phys. Chem. Solids*. 1982. V. 43. P. 1137.

- [6] Pauthenet R., Veyert C. // J. Phys. 1970. V. 31. P. 65.
- [7] Quezel S. et al. // Physica BC. 1986. V. 86-88. P. 916.
- [8] Wood V.E. et al. // J. Phys. Chem. Solids. 1973. V. 34. P. 859.

Институт физики твердого тела
и полупроводников АН Беларуси
Минск

Поступило в Редакцию
23 декабря 1993 г.

