

Научная статья
УДК 544.3.03
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.3.011

МЕХАНИЗМ ВЗАИМОСВЯЗИ МЕЖДУ СОСТАВОМ И СТРУКТУРОЙ В ОРТОРОМБИЧЕСКИХ МУЛЬТИФЕРРОИКАХ $\text{Eu}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0; 0,15; 0,25$)

Лариса Борисовна Ведмидь¹, Ольга Михайловна Федорова²

^{1,2}Институт металлургии УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия

¹elarisa100@mail.ru, <http://orcid.org/0000-0002-0367-2510>

²fom55@mail.ru, <http://orcid.org/0000-0002-0692-770X>

Аннотация

Приведены результаты исследования эволюции структуры в перовскитоподобных манганитах $\text{Eu}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0; 0,15; 0,25$). Показано влияние химического состава и температуры на фазовое состояние манганитов. Установлено, что замещение европия стронцием в диапазоне $0 < x \leq 0,25$ не приводит к ян-теллеровскому переходу порядок-беспорядок ($\text{O}' \rightarrow \text{O}$). Повышение температуры в интервале 300–980 °С провоцирует переход $\text{O}' \rightarrow \text{O}$, причем с ростом концентрации стронция температура перехода понижается.

Ключевые слова:

манганит европия, гетеровалентное замещение, кристаллическая структура, эффект Яна — Теллера

Благодарности:

статья выполнена при поддержке федерального бюджета по теме государственного задания Института металлургии Уральского отделения РАН № FUMR-2022-0001.

Для цитирования:

Ведмидь, Л. Б. Механизм взаимосвязи между составом и структурой в орторомбических мультиферроиках $\text{Eu}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0; 0,15; 0,25$) / Л. Б. Ведмидь, О. М. Федорова // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 3. С. 64–68. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.3.011.

Original article

MECHANISM OF THE RELATIONSHIP BETWEEN COMPOSITION AND STRUCTURE IN ORTHORHOMBIC MULTIFERROICS $\text{Eu}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0; 0,15; 0,25$)

Larisa B. Vedmid'¹, Olga M. Fedorova²

^{1,2}Institute of Metallurgy, Ural Branch of the RAS, Ekaterinburg, Russia

¹elarisa100@mail.ru, <http://orcid.org/0000-0002-0367-2510>

²fom55@mail.ru, <http://orcid.org/0000-0002-0692-770X>

Abstract

The paper presents results of the study of the structure evolution in perovskite-like manganites $\text{Eu}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0; 0,15; 0,25$). The influence of chemical composition and temperature on the phase state of manganites is shown. It is established that the substitution of europium with strontium in the range $0 < x \leq 0,25$ does not lead to the Jahn — Teller order-disorder transition ($\text{O}' \rightarrow \text{O}$). An increase in temperature in the range of 300–980 °C provokes an $\text{O}' \rightarrow \text{O}$ transition, and with an increase in the concentration of strontium, the transition temperature decreases.

Keywords:

europium manganite, heterovalent substitution, crystal structure, Jahn — Teller effect

Acknowledgments:

the article was prepared with the support of the federal budget topic of the state assignment for Institute of Metallurgy, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, No. FUMR-2022-0001.

For citation:

Vedmid', L. B. Mechanism of the relationship between composition and structure in orthorhombic multiferroics $\text{Eu}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0; 0,15; 0,25$) / L. B. Vedmid', O. M. Fedorova // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 3. P. 64–68. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.3.011.

Введение

Многокомпонентные оксиды RMnO_3 (R^{3+} — редкоземельный элемент) имеют перовскитоподобную кристаллическую структуру. Они обладают свойствами мультиферроиков, которые обусловлены корреляцией сегнетоэлектрического и магнитного упорядочения. Манганиты демонстрируют сверхпроводимость и колоссальное магнитосопротивление [1–4]. Обнаружение этих свойств открывает широкие перспективы использования манганитов в устройствах хранения информации

и датчиках магнитного поля, преобразователях, исполнительных механизмах, спинотронике. Сложный механизм взаимодействием между зарядовыми, орбитальными и спиновыми степенями свободы обуславливает изменения в кристаллической структуре и упорядоченности состояния манганитов. Перовскитоподобные манганиты показывают большую чувствительность к величине фактора толерантности Гольдшмидта $t = (r_R + r_O)/\sqrt{2}(r_{Mn} + r_O) < 1$. Для идеальной кубической структуры перовскита t имеет значение, близкое к 1,0. В перовскитоподобных манганитах редкоземельных элементов энергетически активными орбиталями являются орбитали Mn $d_{3z^2-r^2}$ и $d_{x^2-y^2}$ [5]. Для устранения вырождения внешней d -орбитали Mn ян-теллеровские искажения трансформируют кислородный октаэдр MnO_6 . Ян-теллеровское искажение позволяет компенсировать несоответствие в длинах связей между R-O и Mn-O, для того чтобы реализовать устойчивость структуры при $t < 1$ и приводит к дальнему упорядочению и стабилизации d -орбиталей Mn. Орбитальное упорядочение вызывает изменения в кристаллической структуре, оказывает выраженное влияние на электронные свойства и сопровождается резкими изменениями физических свойств [6]. Такое поведение связано, например, с переходом от орбитально неупорядоченного состояния к орбитально упорядоченному — переход Яна — Теллера в манганитах [7]. По данным [7, 8], на температуру ян-теллеровского (T_{JT}) перехода оказывает влияние ионный радиус редкоземельного элемента (r_R). Исследование орбитального упорядочения в манганитах все еще является предметом повышенного интереса. Гетеровалентное замещение по А-подрешетке используется для изменения структурных характеристик, транспортных и магнитных свойств материалов со структурой перовскита. Замещение двухвалентными ионами щелочноземельных металлов ионов R^{3+} приводит к изменению среднего радиуса иона в А-подрешетке, орбитальному упорядочению катионов Mn^{3+} в октаэдрической кислородной координации и к смешанному валентному состоянию ионов марганца $Mn^{3+}(3d^4)/Mn^{4+}(3d^3)$ в В-подрешетке [9]. Замещение европия стронцием в манганите $Eu_{1-x}Sr_xMnO_3$ позволит изменить степень искажения кристаллической структуры манганитов.

Целью работы являлось определение механизма взаимосвязи между составом и структурой перовскитоподобных манганитов $Eu_{1-x}Sr_xMnO_3$ ($x = 0; 0,15; 0,25$).

Материалы и методы

Для получения манганитов $Eu_{1-x}Sr_xMnO_3$ ($x = 0; 0,15; 0,25$) использовали твердофазную керамическую технологию. Исходными материалами для синтеза служили: Eu_2O_3 (Merck Aldrich, 99,9 %), $SrCO_3$ (qualified as “high purity”), Mn_2O_3 (Sigma-Aldrich, 99,9 %). Для удаления адсорбированной влаги исходные компоненты предварительно прокаливали при температуре 500 °С в течение 8 ч. Исходные компоненты смешивали в необходимых пропорциях, прессовали при давлении 150 МПа в таблетки и проводили обжиг при температуре 1380 °С в течение 70 ч на воздухе с последующим охлаждением внутри печи. Фазовый состав полученных образцов исследовали на дифрактометре XRD-7000 (Shimadzu), в CuK_{α} -излучении в диапазоне углов 20–70° по 2 Θ с шагом 0,03° и выдержкой в точке 2 с. Высокотемпературные рентгеновские исследования проведены с помощью приставки HA-1001 (Shimadzu) к дифрактометру. Нагрев осуществляли в интервале температур 20–1200 °С (скорость нагрева 10 град/мин), с выдержкой при каждой температуре 10 мин и последующей съемке в диапазоне углов 20–60 по 2 Θ с шагом 0,02° и выдержкой 1,5 с.

Результаты исследований

Все синтезированные манганиты европия $Eu_{1-x}Sr_xMnO_3$ ($x = 0; 0,15; 0,25$) имеют орторомбическую кристаллическую решетку при комнатной температуре, описываемую пространственной группой (пр.гр.) $Pnma$. Профили рентгеновской дифракции синтезированных образцов представлены на рис. 1. В таблице приведены параметры их ячеек.

Параметры ячейки синтезированного нами манганита $EuMnO_3$ близки к представленным в работе [10]. Кристаллическая структура манганитов $Eu_{1-x}Sr_xMnO_3$ ($x = 0; 0,15; 0,25$) характеризуется орбитальным упорядочением. Параметры решетки подчиняются соотношению $b/\sqrt{2} < a < c$, типичному для О' фазы. Замещение европия Eu^{3+} ($r_{эф} = 1,120$ Å) стронцием Sr^{2+} ($r_{эф} = 1,31$ Å) в манганите $Eu_{1-x}Sr_xMnO_3$, где среднее значение r_R регулируются содержанием Sr с большим ионным радиусом,

позволяет постепенно контролировать степень искажения кристаллической структуры. Искажение перовскитоподобной структуры по отношению к идеальной показывает величина орторомбической деформации D (%) [11], определяемая из соотношения (1)

$$D = 1/3 \sum_{n=1}^3 (a_n - \bar{a})/\bar{a} \cdot 100, \quad a_1 = a, \quad a_2 = b, \quad a_3 = c/\sqrt{2}, \quad \bar{a} = (abc/\sqrt{2})^{1/3} \quad (1)$$

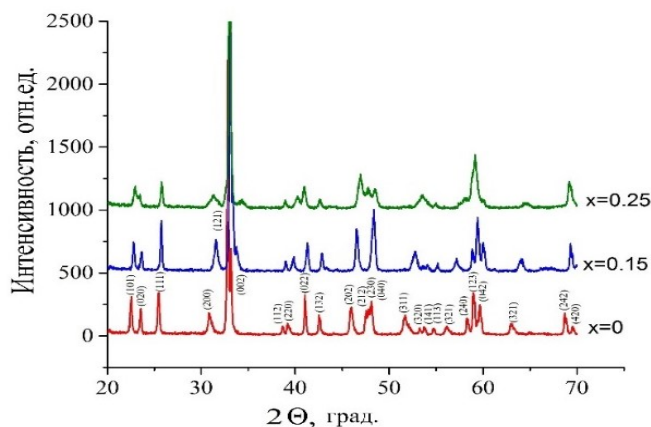


Рис. 1. Дифрактограммы манганитов $\text{Eu}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0; 0,15; 0,25$)

Параметры элементарной ячейки, фактор толерантности Гольдшмидта t и величина орторомбической деформации D (%) манганитов $\text{Eu}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0; 0,15; 0,25$)

Образец	a , Å	b , Å	c , Å	V , Å ³	r_R , Å	t	D
EuMnO_3	5,4040 (3)	7,5458 (3)	5,8305 (2)	237,75	1,120	0,873	3,68
$\text{Eu}_{0,85}\text{Sr}_{0,15}\text{MnO}_3$	5,3680 (2)	7,5246 (3)	5,6663 (2)	228,87	1,149	0,884	2,52
$\text{Eu}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{MnO}_3$	5,4208 (3)	7,6208 (5)	5,5291 (5)	228,4	1,168	0,890	1,01

Степень орторомбического искажения зависит от химического состава перовскита, валентного состояния марганца. Как видно из таблицы, по мере роста фактора толерантности Гольдшмидта t , то есть приближения элементарной ячейки к кубической, величина орторомбической деформации D снижается. С ростом уровня концентрации стронция уменьшается объем элементарной ячейки, происходит сближение параметров ячейки, вызываемое резким уменьшением параметра c .

В структуре O' -типа искажение октаэдра MnO_6 из-за эффекта Яна — Теллера приводит к образованию трех расстояний связи $\text{Mn}-\text{O}$: длинного (l), короткого (s) и среднего (m). Оценить относительное ян-теллеровское искажение октаэдрического окружения Mn^{3+} можно из соотношения (2) [12].

$$\text{Б}_{\text{JT}} = \sqrt{(1/3 \sum_i [(\text{Mn}-\text{O})_i - \langle \text{Mn}-\text{O} \rangle]^2)}, \quad (2)$$

где длины связей $\text{Mn}-\text{O}$ в искаженном октаэдре сравниваются с их средним значением $\langle \text{Mn}-\text{O} \rangle$.

Рис. 2 иллюстрирует изменение длин связей $\text{Mn}-\text{O}$ и степень ян-теллеровского искажения Б_{JT} от химического состава манганитов. Наибольшее значение ян-теллеровского искажения показывает незамещенный манганит EuMnO_3 . По мере гетеровалентного замещения европия стронцием концентрация ян-теллеровских ионов Mn^{3+} уменьшается. Для сохранения электронейтральности происходит изменение валентности части ионов Mn^{3+} ($r_{\text{эф}} = 0,65$ Å) до Mn^{4+} ($r_{\text{эф}} = 0,53$ Å). С ростом концентрации стронция искажение Б_{JT} снижается, что свидетельствует об уменьшении количества ионов Mn^{3+} , сокращается связь $\text{Mn}-\text{O}$ (l), а две другие связи сближаются. Из вышесказанного можно заключить, что в пределах используемого уровня замещения европия стронцием, фазовое состояние и тип упорядочения манганитов не изменились.

Изменение степени упорядочения может определяться не только химическим составом, но и внешними факторами, например, температурой. По данным высокотемпературного рентгеновского исследования, повышение уровня замещения европия стронцием приводит к понижению температуры (T_{JT}) ян-теллеровского фазового перехода $O' \rightarrow O$, от 977 °C при $\text{Sr}(x) = 0$ до 300 °C при $\text{Sr}(x) = 0,25$

(рис. 3). Параметры ячейки манганитов после ян-теллеровского перехода (светлые символы) резко уменьшаются и сближаются по величине. Параметры решетки после перехода подчиняются соотношению $a < b/\sqrt{2} < c$. Этот факт свидетельствует о снятии ян-теллеровского искажения и смене упорядочения.

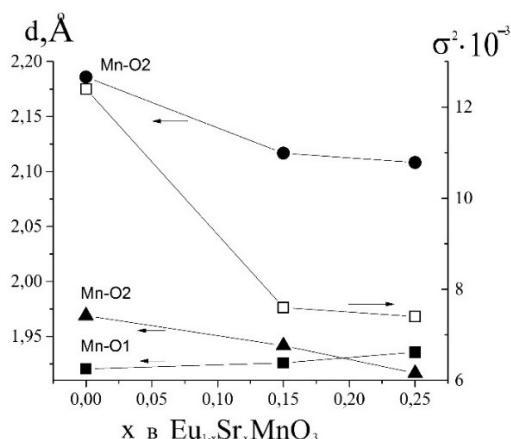


Рис. 2. Концентрационная зависимость изменения длин связей Mn-O (d) и степени ян-теллеровского искажения σ_{JT}^2 в манганитах $\text{Eu}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0; 0,15; 0,25$)

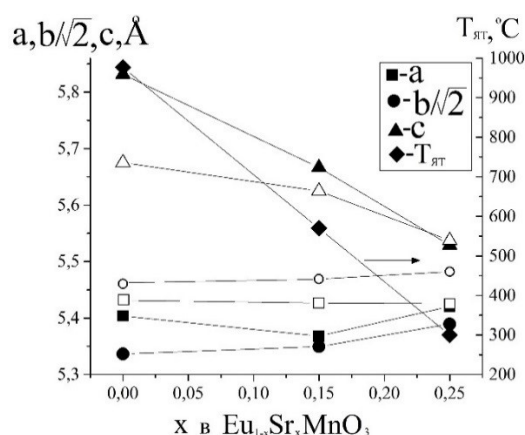


Рис. 3. Концентрационная зависимость температуры ян-теллеровского упорядочения (T_{JT}) и параметров элементарной ячейки манганитов $\text{Eu}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0; 0,15; 0,25$) в О'-фазе (темные символы) и в О-фазе (светлые символы)

Выводы

Исследованы структурные свойства перовскитоподобных манганитов европия $\text{Eu}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0; 0,15; 0,25$). Показано влияние химического состава и температуры на структурные характеристики манганитов. На основании рентгенографических исследований установлено, что фазовое состояние манганитов не изменяется при замещении европия стронцием в концентрации $0 \leq x \leq 0,25$. Определена зависимость температуры ян-теллеровского (T_{JT}) упорядочения (переход О'→О) от концентрации стронция. Выявлено, что T_{JT} понижается с увеличением содержания стронция.

Работа выполнена по государственному заданию ИМЕТ УрО РАН с использованием оборудования ЦКП “Урал-М”.

Список источников

1. Liu Y.-K., Yin Y.-W., Li X.-G. Colossal magnetoresistance in manganites and related prototype devices // Chin. Phys. B. 2013. Vol. 22 (8). P. 087502.
2. Ferroelectricity and giant magnetocapacitance in perovskite rare-earth manganites / T. Goto [et al.] // Phys. Rev. Lett. 2004. Vol. 92 (25). P. 257201.
3. Ramakrishnan T. V. Modelling colossal magnetoresistance manganites // J. Phys. Condens. Matter. 2007. Vol. 19 (12). P. 125211.
4. Eerenstein W., Mathur N. D., Scott J. F. Multiferroic and magnetoelectric materials // Nature. 2006. Vol. 442. P. 759.
5. Millis A. J. Cooperative Jahn-Teller effect and electron-phonon coupling in $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ // Phys. Rev. B. 1996. Vol. 53. P. 8434–8441.
6. Khomskii D. I. Multiferroics: different ways to combine magnetism and ferroelectricity // J. Magn. Magn. Mater. 2006. Vol. 306. P. 1–8.
7. Evolution of the Jahn-Teller distortion of MnO_6 octahedra in RMnO_3 perovskites ($R = \text{Pr, Nd, Dy, Tb, Ho, Er, Y}$): a neutron diffraction study / J. A. Alonso [et al.] // In. Org. Chem. 2000. V. 39. P. 917–923.
8. Chatterji T., Fauth F., Ouladdiaf B., Mandal P., Ghosh B. Volume collapse in LaMnO_3 caused by an orbital order-disorder transition // Phys. Rev. B. 2003. Vol. 68(5). P. 52406.
9. Valence state of cations in manganites $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($0.3 \leq x \leq 0.5$) from X-ray diffraction and X-ray photoelectron spectroscopy / A. T. Kozakov [et al.] // J. Alloys Compd. 2018. Vol. 740. P. 132–142.
10. Magnetic and Transport Properties of EuMnO_{3+x} Substituted by Ca, Sr and Cr Ions / I. O. Troyanchuk [et al.] // Phys. Stat. Sol. (a). 1997. Vol. 160. P. 195–203.

11. Structure and magnetic properties of $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ perovskites / K. Knizek [et al.] // Journal Solid State Chemistry. 1992. Vol. 100. P. 292–300.
12. Karmakar A., Majumdar S., Giri S. Tuning A-site ionic size in $\text{R}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ (R = Pr, Nd and Sm): robust modulation in dc and ac transport behavior // J. Phys.: Condens. Matter. 2011. Vol. 23. P. 495902.

References

1. Liu Y.-K., Yin Y.-W., Li X.-G. Colossal magnetoresistance in manganites and related prototype devices. Chinese Physics B., 2013, Vol. 22 (8), pp. 087502.
2. Goto T., Kimura T., Lawes G., Ramirez A.P., Tokura Y. Ferroelectricity and giant magnetocapacitance in perovskite rare-earth manganites. Physical Review Letters, 2004, Vol. 92 (25), pp. 257201.
3. Ramakrishnan T. V. Modelling colossal magnetoresistance manganites. Journal of Physics: Condensed Matter, 2007, Vol. 19 (12), pp. 125211.
4. Eerenstein W., Mathur N. D., Scott J. F. Multiferroic and magnetoelectric materials. Nature, 2006, Vol. 442, pp. 759–765.
5. Millis A. J. Cooperative Jahn-Teller effect and electron-phonon coupling in $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$. Physical Review B., 1996, Vol. 53, pp. 8434–8441.
6. Khomskii D. I. Multiferroics: different ways to combine magnetism and ferroelectricity. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2006, Vol. 306, pp. 1–8.
7. Alonso J. A., Martinez-Lope M. J., Casais M. T., Fernandez-Diaz M. T. Evolution of the Jahn-Teller distortion of MnO_6 octahedra in RMnO_3 perovskites (R = Pr, Nd, Dy, Tb, Ho, Er, Y): a neutron diffraction study. Journal of Organic Chemistry, 2000, Vol. 39, pp. 917–923.
8. Chatterji T., Fauth F., Ouladdiaf B., Mandal P., Ghosh B. Volume collapse in LaMnO_3 caused by an orbital order-disorder transition. Physical Review B., 2003, Vol. 68 (5), pp. 52406.
9. Kozakov A. T., Kochur A. G., Trotsenko V. G., Nikolskii A. V., Marssi M. E., Gorshunov B. P., Torgashev V. I. Valence state of cations in manganites $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($0.3 \leq x \leq 0.5$) from X-ray diffraction and X-ray photoelectron spectroscopy. Journal of Alloys and Compounds, 2018, Vol. 740, pp. 132–142.
10. Troyanchuk I., Samsonenko, Kasper N., Szymczak H., Nabialek A. Magnetic and Transport Properties of EuMnO_{3+x} Substituted by Ca, Sr and Cr Ions. Physica Status Solidi (a), 1997, Vol. 160, pp. 195–203.
11. Knizek K., Jirak Z., Pollert E., Zounova F., Vraislav S. Structure and magnetic properties of $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ perovskites. Journal Solid State Chemistry, 1992, Vol. 100, pp. 292–300.
12. Karmakar A., Majumdar S., Giri S. Tuning A-site ionic size in $\text{R}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ (R = Pr, Nd and Sm): robust modulation in dc and ac transport behavior. Journal of Physics: Condensed Matter, 2011, Vol. 23, pp. 495902.

Информация об авторах

Л. Б. Ведмидь — кандидат химических наук, старший научный сотрудник;
О. М. Федорова — кандидат химических наук, старший научный сотрудник.

Information about the authors

L. B. Vedmid' — PhD (Chemistry), Senior Researcher;
O. M. Fedorova — PhD (Chemistry), Senior Researcher.

Статья поступила в редакцию 30.01.2023; одобрена после рецензирования 31.01.2023; принята к публикации 01.02.2023.
The article was submitted 30.01.2023; approved after reviewing 31.01.2023; accepted for publication 01.02.2023.