

## Рентгеновские исследования манганита бария $\text{Ba}_6\text{Mn}_{24}\text{O}_{48}$ в области магнитного перехода

И.В. Легченкова, А.И. Прохвятилов, Ю.Е. Стеценко, К.А. Яготинцев

*Физико-технический институт низких температур им. Б.И. Веркина НАН Украины  
пр. Науки, 47, г. Харьков, 61103, Украина  
E-mail: prokhvatilov@ilt.kharkov.ua*

Статья поступила в редакцию 7 сентября 2015 г., опубликована онлайн 23 декабря 2015 г.

Проведены рентгеновские исследования поликристаллического и компактированного давлением порошка манганита бария  $\text{Ba}_6\text{Mn}_{24}\text{O}_{48}$  при комнатной и низких температурах. Установлено существенное влияние на дифракционную картину процесса компактирования, приводящего к накоплению в образцах макро- и микронапряжений. Получены данные о температурной зависимости параметров решетки  $a$  и  $c$ , а также коэффициента линейного теплового расширения в базисной плоскости тетрагональной фазы в интервале температур 20–100 К. В области температуры магнитного фазового перехода 45 К обнаружены аномальное изменение параметра решетки  $a$  и отрицательные значения коэффициентов линейного теплового расширения  $\alpha_a$ . Особенности на зависимости  $c(T)$  при этом не наблюдается. Высказаны возможные причины такого температурного поведения структурных и тепловых характеристик манганита бария, связанные со значительной анизотропией кристаллической решетки.

Проведено рентгєнєвськї дослїдження полїкрїсталїчного та компактованого тиском порошку манганїту барїю  $\text{Ba}_6\text{Mn}_{24}\text{O}_{48}$  при кїмнатнїй та низьких температурах. Встановлено їстотний вплив на дифракцїйну картину процесу компактування, що призводить до накопичення у зразках макро- і мїкронапруг. Отримано данї про температурну залежнїсть параметрїв ґратки  $a$  та  $c$ , а також коефїцїєнту лїнїйного теплового розширення в базиснїй площинї тетрагональнїй фазї в їнтервалї температур 20–100 К. В областї температури магнїтного фазового переходу 45 К виявлено аномальну змїну параметра ґратки  $a$  та негативнї значення коефїцїєнтїв лїнїйного теплового розширення  $\alpha_a$ . Особливостей на залежностї  $c(T)$  при цьому не спостерїгається. Висловлено можливї причини такої температурнї поведїнки структурних ї теплових характеристик манганїту барїю, якї пов'язанї зї значною анїзотропїєю кристалїчнїй ґратки.

PACS: 61.05.cp Рентгеновская дифракция;

64.70.–p Специфические фазовые переходы;

65.40.De Тепловое расширение, термомеханические эффекты.

Ключевые слова: манганит бария  $\text{Ba}_6\text{Mn}_{24}\text{O}_{48}$ , нитевидные кристаллы, порошковая рентгеновская дифрактометрия, тепловое расширение, магнитный фазовый переход.

Манганит бария  $\text{Ba}_6\text{Mn}_{24}\text{O}_{48}$  имеет тетрагональную решетку симметрии  $P4/m$  [1–5]. Кристаллическую структуру манганита бария можно рассматривать как состоящую из двух подрешеток — подрешетки на основе марганца, являющейся жестким каркасом, который образован октаэдрами  $\text{MnO}_6$  и содержит 3 типа туннелей, и подрешетки ионов бария  $\text{Ba}^{2+}$ , расположенных в двух типах этих туннелей (рис. 1).

Разработанные методики получения кристаллического состояния манганита бария [2,3,6] позволяют

получить нитевидные кристаллы диаметром 1–10 мкм и длиной до нескольких мм. Согласно этим данным, рост нитевидных кристаллов происходит в направлении [001], соответствующем оси туннелей. Наличие туннелей позволяет интеркалировать решетку манганита бария ионами различных элементов, в частности протонами [4] или ионами лития [5]. Изменение стехиометрического состава в результате интеркалирования оказывает существенное влияние на физические свойства и на параметр тетрагональной решетки  $a$  ба-

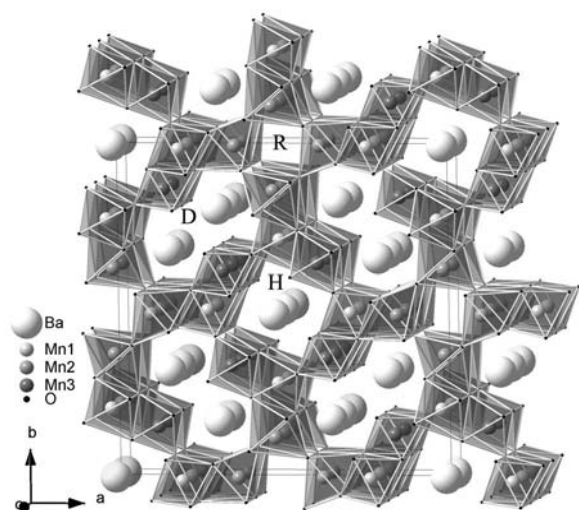


Рис. 1. Кристаллическая структура тетрагональной фазы манганита бария  $\text{Ba}_6\text{Mn}_{24}\text{O}_{48}$ . Октаэдры  $\text{MnO}_6$  формируют каркас структуры, который содержит рутилоподобные (R), голландитоподобные (H) и S-образной формы (D) туннели. Голландитоподобные и S-образные туннели заполнены ионами бария.

зисной плоскости. Так, при протонировании и частичном замещении  $\text{Ba}^{2+}$  ионами лития сжатие решетки в базисной плоскости может достигать  $0,15 \text{ \AA}$  [7]. В то же время параметр  $c$  практически не изменяется. Надо отметить, что параметр решетки  $a$  весьма чувствителен также к методике кристаллизации, по-видимому, вследствие различного дефицита ионов  $\text{Ba}^{2+}$  в структуре получаемых образцов.

В настоящей работе были проведены рентгеновские исследования образцов манганита бария  $\text{Ba}_6\text{Mn}_{24}\text{O}_{48}$  в виде порошка, изготовленных из него прессовок и порошка, полученного в результате механического разрушения этих прессовок.

Таблица 1. Соответствие экспериментальных ( $\theta_0$ ) и расчетных ( $\theta_c$ ) углов отражения при рассеянии рентгеновских лучей на образцах порошка  $\text{Ba}_6\text{Mn}_{24}\text{O}_{48}$  при параметрах решетки, указанных в тексте для  $T = 293 \text{ K}$

| $hkl$ | $2\theta_0$ | $2\theta_c$ | $2(\theta_0 - \theta_c)$ | $hkl$ | $2\theta_0$ | $2\theta_c$ | $2(\theta_0 - \theta_c)$ |
|-------|-------------|-------------|--------------------------|-------|-------------|-------------|--------------------------|
| 4 4 0 | 27,71       | 27,69       | 0,02                     | 2 8 0 | 40,85       | 40,84       | 0,02                     |
| 3 5 0 | 28,63       | 28,56       | 0,07                     | 2 5 1 | 41,59       | 41,56       | 0,02                     |
| 6 0 0 | 29,42       | 29,41       | 0,01                     | 6 6 0 | 42,14       | 42,07       | 0,06                     |
| 2 6 0 | 31,06       | 31,04       | 0,02                     | 5 7 0 | 42,74       | 42,68       | 0,06                     |
| 1 1 1 | 32,34       | 32,34       | 0,00                     | 4 8 0 | 44,45       | 44,47       | 0,02                     |
| 5 5 0 | 34,89       | 34,81       | 0,08                     | 5 4 1 | 45,17       | 45,15       | 0,02                     |
| 1 7 0 | 34,89       | 34,81       | 0,08                     | 4 7 1 | 51,81       | 51,73       | 0,08                     |
| 4 6 0 | 35,56       | 35,52       | 0,04                     | 9 1 1 | 55,98       | 56,05       | 0,07                     |
| 3 2 1 | 36,35       | 36,34       | 0,01                     | 8 5 1 | 57,83       | 57,76       | 0,07                     |
| 4 1 1 | 37,69       | 37,71       | 0,02                     | 7 7 1 | 59,84       | 59,92       | 0,08                     |
| 0 5 1 | 40,04       | 40,12       | 0,08                     | —     | —           | —           | —                        |

Исследования проведены на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3 при комнатной и при низких температурах. В последнем случае использовался специальный гелиевый криостат. При низкотемпературных исследованиях особое внимание уделялось области возможного магнитного фазового перехода около  $50 \text{ K}$ , где съемки дифрактограмм проводились с шагом по температуре  $2\text{--}5 \text{ K}$ . Погрешность в определении параметров решетки составляла  $0,02\%$ .

Результаты исследований при комнатной температуре в виде рентгеновских дифрактограмм от порошка приведены на рис. 2. Видно, что они качественно подобны полученным ранее дифрактограммам (см. вставку) от нитевидных кристаллов  $\text{Ba}_6\text{Mn}_{24}\text{O}_{48}$  [2,6]. Удовлетворительное индентирование рентгенограмм нами было достигнуто при параметрах решетки  $a = 18,222(4) \text{ \AA}$  и  $c = 2,8341(6) \text{ \AA}$  (табл. 1), которые близки к данным [2,7], согласно которым  $a = 18,228(4) \text{ \AA}$  и  $c = 2,8402(6) \text{ \AA}$ . Различие параметров решетки манганита бария, определенного в разных работах, может быть обусловлено, как отмечалось выше, технологическим нарушением стехиометрического состава соединения. Так, в [2,6] было показано, что даже незначительный дефицит  $\text{Ba}^{2+}$ , а также замещение его литием, или протонирование, приводят к заметному сжатию кристаллов в базисной плоскости.

В настоящей работе установлено, что компактирование порошка  $\text{Ba}_6\text{Mn}_{24}\text{O}_{48}$  оказывает существенное влияние на дифракционную картину. При этом происходит значительное (на порядки) падение интенсивности когерентного рассеяния рентгеновских лучей и увеличение в  $1,5\text{--}2$  раза полуширины дифракционных линий. Этот эффект в значительной мере ослабляется при механическом раздроблении прессовок (см. рис. 2). При этом заметно восстанавливается интенсивность дифракционных отражений, однако эта операция почти не влияет на их полуширину. Из приведенных данных сле-

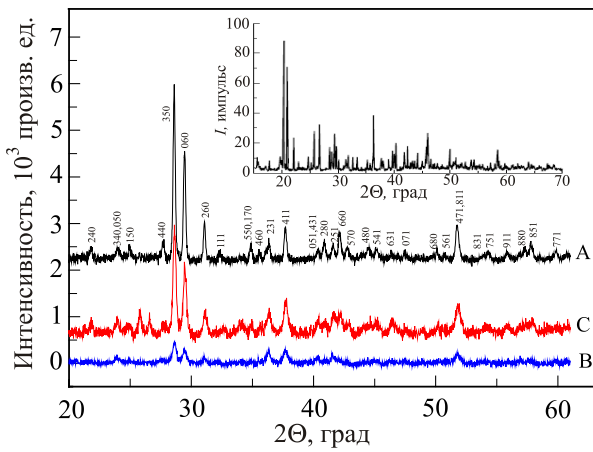


Рис. 2. Рентгеновские дифрактограммы порошка (А), прессованного порошка (В) и разрушенной прессовки (С) манганита бария  $\text{Ba}_6\text{Mn}_{24}\text{O}_{48}$ , полученные при комнатной температуре в медном излучении  $\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$ . На вставке приведена дифрактограмма образца из нитевидных кристаллов  $\text{Ba}_6\text{Mn}_{24}\text{O}_{48}$ , полученная при использовании рентгеновского синхротронного излучения с длиной волны  $\lambda = 1,102 \text{ \AA}$  [2,6].

дует, что прессование порошка  $\text{Ba}_6\text{Mn}_{24}\text{O}_{48}$  не затрагивает основного структурного мотива, почти не влияет на параметры решетки, но создает в образцах высокий уровень микро- и макронапряжений. Последние в значительной мере снимаются при механическом разрушении прессовок, а микронапряжения этот процесс практически не затрагивает. Полное восстановление дифракционной картины, по-видимому, возможно при последующем высокотемпературном отжиге образцов.

С целью установления предполагаемого влияния магнитного перехода на структурные характеристики  $\text{Ba}_6\text{Mn}_{24}\text{O}_{48}$  нами были проведены рентгеновские исследования его параметров решетки и теплового расширения в интервале температур 20–100 К. Изучение магнитных свойств и фазовых переходов манганита  $\text{Ba}_6\text{Mn}_{24}\text{O}_{48}$  и голландита  $\text{Ba}_{1,8}\text{Mn}_8\text{O}_{16}$ , имеющих туннельную кристаллическую структуру, ранее были проведены в работах [8–10]. Из данных нашей работы следует, что в указанном выше температурном интервале не происходит изменения кристаллической структуры  $\text{Ba}_6\text{Mn}_{24}\text{O}_{48}$ . В то же время на температурной зависимости параметра решетки  $a$  наблюдается (рис. 3 (а)) особенность, свидетельствующая о сжатии тетрагональной решетки в базисной плоскости при повышении температуры образцов в интервале 35–70 К. Относительное изменение параметра решетки  $a$  при этом составляет  $\delta a = 0,01 \text{ \AA}$  или 0,05%, что заметно больше погрешности определения параметра  $a$  в настоящей работе. При этом особенностей в температурном поведении параметра решетки  $c$  не обнаружено (рис. 3(б)). Для него наблюдается слабое, монотонное возрастание с повышением температуры.

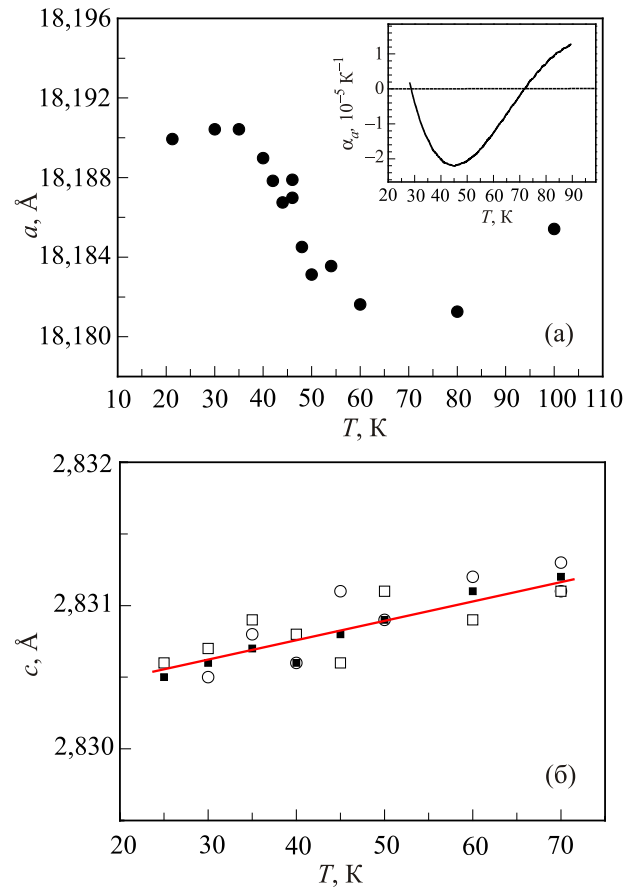


Рис. 3. Температурные зависимости параметров тетрагональной решетки  $a$  (а) и  $c$  (б) порошка манганита бария  $\text{Ba}_6\text{Mn}_{24}\text{O}_{48}$  в области магнитного фазового перехода. На вставке приведен коэффициент линейного теплового расширения  $\alpha_a = 1/T \delta a/a$  в базисной плоскости, полученный дифференцированием усредненной кривой зависимости  $a(T)$ . Символы на рис. 3(б) соответствуют проходам по температуре в режимах нагрева (■, □) и охлаждения (○).

На вставке рис. 3(а) приведена также соответствующая кривой  $a(T)$  температурная зависимость коэффициента линейного теплового расширения  $\alpha_a(T)$ . Отрицательное тепловое расширение в районе магнитного фазового перехода связано, нам кажется, не только с магнитоэстроикционным, но и, возможно, с проявлением «мембранного» эффекта [11], часто наблюдаемого в анизотропных слоистых системах [12,13], к которым относится и манганит бария  $\text{Ba}_6\text{Mn}_{24}\text{O}_{48}$ .

В связи с вопросом о возможном влиянии напряжений на магнитные свойства  $\text{Ba}_6\text{Mn}_{24}\text{O}_{48}$  можно отметить следующий факт. В результате проведенных в [14] исследований магнитных свойств порошковых образцов и прессовок обнаружена чувствительность спиновой подсистемы в области магнитно-упорядоченной фазы к наличию в последних напряжений. В то время как для порошковых образцов в области магнитно-упорядоченного состояния ( $T < 50 \text{ K}$ ) проявляются

свойства кластерного стекла, в прессовках наблюдается состояние спинового стекла.

Настоящая работа проведена по инициативе Евгения Николаевича Хацько и посвящена его доброй памяти.

1. P. Boullay, M. Hervieu, and B. Raveau, *Solid State Chem.* **132**, 239 (1997).
2. Е.А. Померанцева, *Дисс. канд. физ.-мат. наук*, МГУ им. М.В. Ломоносова, г. Москва (2007).
3. Е.А. Померанцева, М.Г. Козлова, Л.С. Леонова, Ю.А. Добровольский, Т.Л. Кулова, А.Н. Скундин, Е.А. Гудилин, Ю.Д. Третьяков, *ISIAEE*, №1, 128 (2007).
4. М.Г. Козлова, Е.А. Гудилин, А.Г. Вересов, У.А. Померанцева, Л.С. Леонова, Ю.А. Добровольский, Ю.Д. Третьяков, *ДАН* **411**, №1, 66 (2006).
5. Е.А. Померанцева, Я.Ю. Филиппов, Т.Л. Кулова, А.М. Скундин, А.Г. Вересов, Е.А. Гудилин, Ю.Д. Третьяков, *ДАН* **414**, №4, 487 (2007).
6. E.A. Pomerantseva, M.G. Kozlova, K.V. Didenko, A.G. Veresov, E.A. Goodilin, and Yu.D. Tretyakov, *Mendeleev Commun.* **17**, 16 (2007).
7. E.A. Pomerantseva, E.A. Goodilin, T.L. Kulova, A.M. Skundin, and Yu.D. Tretyakov, *58th Annual Meet. Intern. Soc. Electrochem. Banff, Canada, Sept. 9–14* (2007), p. 2.
8. X. Zhang, S. Tang, and Y. Du, *J. Phys. D* **44**, 185001 (2011).
9. S. Ichiwata, J.W.G. Bos, Q. Huang, and R.J. Cava, *J. Phys.: Condens. Matter* **18**, 3745 (2006).
10. A.I. Rykova, A.S. Cherny, E.N. Chatsko, and A.V. Eremenko, *NATO Adv. Res. Workshop, Sept. 19-25*, Hvar, Croatia (2011).
11. И.М. Лифшиц, *ЖЭТФ* **22**, 475 (1952).
12. Н.А. Абдуллаев, Т.Г. Мамедов, Р.А. Сулейманов, *ФНТ* **27**, 915 (2001) [*Low Temp. Phys.* **27**, 676 (2001)].
13. Е.С. Сыркин, С.Б. Феодосьев, К.В. Кравченко, А.В. Еременко, Б.Я. Кантор, Ю.А. Косевич, *ФНТ* **35**, 208 (2009) [*Low Temp. Phys.* **35**, 158 (2009)].
14. E. Khatsko, A. Cherny, A. Rykova, A. Prokhvatilov, and A. Shevchenko, *August 29–September 1, 2013, Summer School Intern. Res. Practice Conf.: Nanotechnology and Nanomaterials*, Bukovel, Ukraine (2013).

## Barium manganite $Ba_6Mn_{24}O_{48}$ x-ray studies in the magnetic transition area

I.V. Legchenkova, A.I. Prokhvatilov, Yu.E. Stetsenko,  
and K.A. Yagotintsev

The powder x-ray diffraction method was used on polycrystalline and compacted barium manganite  $Ba_6Mn_{24}O_{48}$  powder at room and low temperatures. Significant influence of compacting process, which leads to accumulation of micro- and macrostress in samples, on diffraction pattern determined. Temperature dependences of lattice parameters  $a$  and  $c$  and linear expansion coefficient of tetragonal phase of basal plane obtained in temperature range 20–100 K. Lattice parameter  $a$  abnormal shift and negative linear expansion coefficient  $\alpha_a$  values detected at magnetic phase transition temperature area 45 K. No peculiarities were observed on  $c(T)$  temperature dependences. Probable cause of such a temperature behavior of barium manganite structure and thermal characteristics assumed to be related to considerable crystal lattice anisotropy.

PACS: 61.05.cp X-ray diffraction;  
**64.70.-p** Specific phase transitions;  
65.40.De Thermal expansion;  
thermomechanical effects.

Keywords: barium manganite  $Ba_6Mn_{24}O_{48}$ , whisker, powder x-ray diffraction, thermal expansion, magnetic phase transition.