

О природе низкотемпературных фазовых переходов в $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$

О. Волкова, Ю. Аранго⁺, Н. Тристан⁺, В. Катаев⁺, Е. Гудилин, Д. Мейер*, Т. Лоренц*, Б. Бюхнер⁺, А. Васильев

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, 119992 Москва, Россия

⁺Институт физики твердого тела, Дрезден D-01171, Германия

*II Физический институт, Университет Кельна, Кельн D-50937, Германия

Поступила в редакцию 17 августа 2005 г.

Новые данные по исследованию теплоемкости, теплового расширения и намагниченности фазы $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$ требуют пересмотра сложившейся концепции последовательности фазовых превращений в этом соединении. Установлено, что при $T_M = 49$ К в $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$ происходит переход в фазу спинового стекла, тогда как превращение при $T_S = 89$ К имеет черты фазового перехода первого рода, что позволяет предположить его структурное происхождение. В интервале $T_M < T < T_S$ соединение $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$ обладает отрицательным тепловым расширением, что также свидетельствует о структурных изменениях.

PACS: 65.40.–b, 75.47.Lx

Среди материалов с колоссальным магнитосопротивлением одним из наивысших показателей в слабых магнитных полях в широком интервале температур обладает твердый раствор $\text{Ca}(\text{Cu}_x\text{Mn}_{3-x})\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ [1, 2]. Данное соединение принадлежит семейству искаженных двойных перовскитов с общей формулой $\text{AC}_3\text{B}_4\text{O}_{12}$, где позиция С занимает янтеллеровскими катионами (Cu^{2+} , Mn^{3+}), в позиции А может находиться любой катион достаточно большого радиуса (Na^+ , Ca^{2+} , R_3E^{3+}), а позицию В занимают катионы, находящиеся в октаэдрическом кислородном окружении и формирующие металл–кислородный каркас структуры [3]. В плане магнитосопротивления эти материалы конкурируют с традиционными перовскитами $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ ($\text{A} = \text{Sr}$ [4–6], Ba [7], Ca [8, 9], пироклорами $\text{A}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ ($\text{A} = \text{Tl}$ [10], In , Y [11]), и шпинелями $\text{Fe}_{1-x}\text{A}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ ($\text{A} = \text{Cu}$ [12]). Для всех этих материалов важно достижение высокой температуры Кюри, при этом магнитное упорядочение происходит под действием механизма двойного обмена при частичном замещении La^{3+} в перовскитах и Fe^{2+} в шпинелях на катионы с меньшей степенью окисления, то есть при легировании металл–кислородного каркаса электронами и возникновении разновалентных катионов в цепочках металл – кислород. В пироклорах и полностью замещенных двойных перовскитах ионы переходных металлов с переменной валентностью отсутствуют, а высокая температура Кюри достигается за счет сверхобменного взаимодействия [13].

Базовым соединением в семействе двойных искаженных перовскитов $\text{AC}_3\text{B}_4\text{O}_{12}$ служит $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$ (или же $\text{CaMn}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$) [14]. Это соединение при вы-

соких температурах имеет кубическую симметрию, а с понижением температуры при $T_{\text{CO}} = 450$ К испытывает переход в ромбоэдрическую фазу, пространственная группа $R\bar{3}$ [15]. Движущей силой этого перехода является упорядочение зарядов в октаэдрической позиции В, где содержатся разновалентные ионы Mn^{3+} и Mn^{4+} в соотношении 3:1. В псевдоквадратной позиции С находятся только ионы Mn^{3+} .

Сведения о магнитных свойствах $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$ весьма противоречивы. В работах по изучению магнитных свойств $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$ отмечалось, что это соединение переходит в антиферромагнитно упорядоченное состояние при 21 К [2], 45 К [16] или же при 85 К [17]. В цикле работ [18–22] на основании нейтронографических и синхротронных исследований утверждалось, что в $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$ в интервале 2–49 К сосуществуют две модулированные магнитные фазы α и β , а в интервале 49–90 К сосуществуют ферримагнитная фаза α и модулированная фаза β . Параметры этих фаз, однако, установлены не были.

Разнобой мнений в определении физических свойств $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$, материнского соединения для важного семейства материалов с колоссальным магнитосопротивлением $\text{Ca}(\text{Mn}_{3-x}\text{Cu}_x)\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ стимулировал проведение настоящего исследования.

Керамические образцы $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$ были получены твердофазным синтезом из CaCO_3 , Mn_2O_3 в токе кислорода при $T = 950$ °С путем отжига гомогенизированной смеси в течение 72 ч. Фазовый состав контролировался методом рентгенофазового анализа. Теплоемкость образца измерялась в интервале 5–250 К с помощью квазиadiaбатического релаксационного калориметра “Термис”, намагниченность в

интервале 5–250 К измерялась СКВИД магнетометром “Quantum Design”, тепловое расширение измерялось в интервале 5–150 К дилатометрическим методом. Величина g -фактора для исследованного соединения была определена при комнатной температуре методом электронного парамагнитного резонанса.

Все физические величины, исследованные в настоящей работе, показали четко выраженные аномалии при 49 К и 89 К.

Температурные зависимости намагниченности M в $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$, измеренные в режимах охлаждения в отсутствие магнитного поля (ZFC) и в присутствии магнитного поля (FC) представлены на рис.1. Ниже

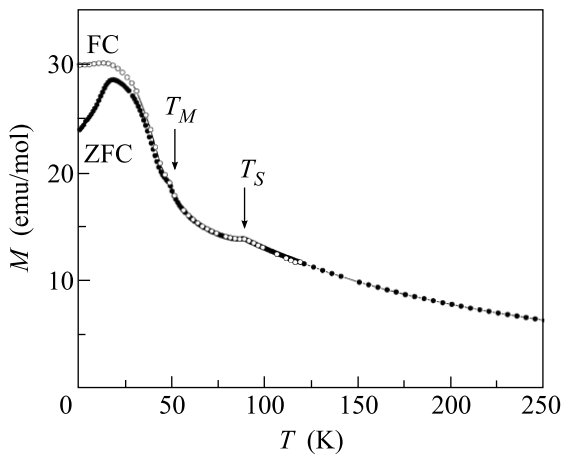


Рис.1. Температурные зависимости намагниченности $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$ в режимах охлаждения в отсутствие магнитного поля ZFC (•) и в присутствии магнитного поля FC (○), $H = 0.01$ Тл

$T_M = 49$ К наблюдается поведение, характерное для спинового стекла, то есть присутствует гистерезис зависимостей $M(T)$ в режимах FC и ZFC. При $T > 49$ К эти зависимости совпадают между собой, причем обе они демонстрируют аномальный излом при $T_S = 89$ К. При $T > 89$ К поведение намагниченности подчиняется закону Кюри–Вейсса с эффективным магнитным моментом $\mu_{\text{eff}} = 15.1 \mu_B$ и температурой Вейсса $\Theta = -85$ К. При экспериментально установленном факторе спектроскопического расщепления $g = 2.133$, расчетное значение эффективного магнитного момента для этого соединения составляет $14.9 \mu_B$.

Температурная зависимость теплоемкости C в $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$ показана на рис.2. При T_M и T_S на этой зависимости видны особенности, характерные для фазовых переходов второго рода.

Температурные зависимости теплового расширения $\Delta L/L$ в $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$ показаны на рис.3. С повы-

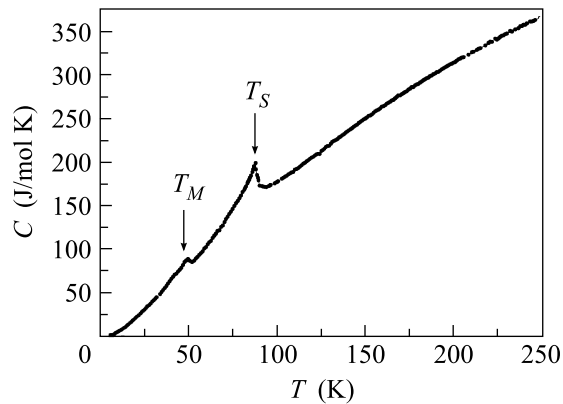


Рис.2. Температурная зависимость теплоемкости $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$

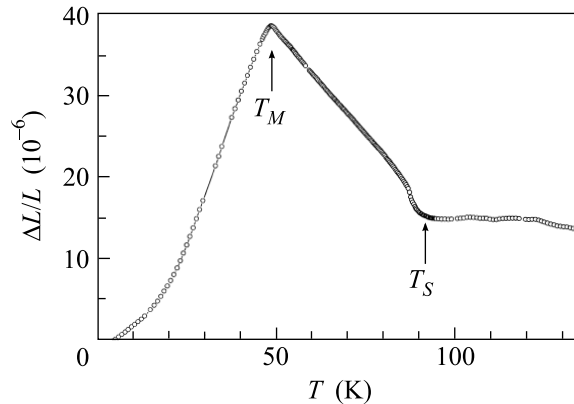


Рис.3. Температурная зависимость теплового расширения $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$

шением температуры объем образца увеличивается, однако при T_M наблюдается резкий излом, в интервале от T_M до T_S происходит сжатие образца. При T_S виден также скачок теплового расширения. Указанные особенности еще более ярко проявляются на температурной зависимости коэффициента теплового расширения α , показанной на рис.4. Особенность

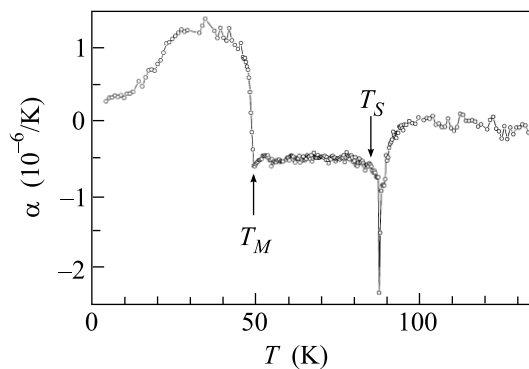


Рис.4. Температурная зависимость коэффициента теплового расширения $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$

при T_M характерна для фазового перехода второго рода, тогда как аномалия при T_S имеет черты перехода как первого, так и второго рода.

В нейтронографических исследованиях [18, 19] появление новых пиков рассеяния при двух температурах, T_M и T_S , интерпретировалось как формирование двух различных магнитных структур. Отмечалось, что период ферритмагнитной структуры, образующейся при T_S , совпадает с периодом элементарной ячейки и не зависит от температуры, а период модулированной магнитной структуры, образующейся при T_M , зависит от температуры. Качественно различались также температурные зависимости полуширин дополнительных пиков, возникающих при T_M и T_S .

Полученные нами экспериментальные данные позволяют предположить различную природу фазовых переходов при T_M и T_S . Так, возникновение состояния спинового стекла, характерное для разупорядоченных магнитных систем, видно только при $T < T_M$. Слабая аномалия в теплоемкости и скачок коэффициента теплового расширения при T_M , характерные для фазового перехода второго рода, позволяют предположить, что именно при этой температуре происходит магнитное упорядочение в $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$.

Отсутствие спин-стекольных эффектов в интервале $T_M < T < T_S$, большая величина аномалии на зависимости $C(T)$ и скачок теплового расширения $\Delta L/L$ при T_S говорят, скорее, о структурном происхождении этого фазового перехода. В отсутствие детальной структурной информации о фазовом переходе в $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$ при этой температуре можно только предполагать его происхождение. В элементарной ячейке этого соединения ян-теллеровские ионы Mn^{3+} содержатся в двух неэквивалентных кристаллографических позициях. Схемы расщепления d -оболочки марганца в псевдоквадратной и октаэдрической позициях различаются между собой, однако они не содержат частично заполненных вырожденных уровней. Это не позволяет рассматривать эффект Яна–Теллера в качестве движущей силы данного перехода. Таковой, однако, может являться примешивание к основным волновым функциям d -электронов волновых функций более высоко расположенных энергетических уровней. Это может привести к некоторой разновидности орбитального упорядочения в $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$.

Таким образом, совокупность полученных экспериментальных данных по исследованию термодинамических свойств $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$ позволяет предположить различную природу фазовых переходов в этом соединении при $T_M = 49$ К и $T_S = 89$ К. Все особен-

ности перехода при 49 К отвечают предположению о его магнитном происхождении. Для выяснения природы фазового перехода при 89 К необходимо либо заново интерпретировать данные по упругому рассеянию нейтронов, либо провести новые измерения на монокристаллическом образце.

Настоящая работа поддержана грантами Российского фонда фундаментальных исследований # 03-02-16108 и # 04-03-32183. Измерения теплового расширения в Кельне поддержаны DFG грантом SFB 608.

1. Z. Zeng, M. Greenblatt, M. A. Subramanian, and M. Croft, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 3164 (1999).
2. Z. Zeng, M. Greenblatt, J. E. Sustron IV et al., *J. Sol. State Chem.* **147**, 185 (1999).
3. A. Collomb, D. Samaras, J. L. Buevoz et al., *J. Magn. Magn. Mater.* **40**, 75 (1983).
4. T. Okuda, A. Asamitsu, Y. Tomioka et al., *Phys. Rev. Lett.* **81**, 3203 (1998).
5. B. Woodfield, M. Wilson, and J. Byers, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 3201 (1997).
6. J. Coey, M. Viret, L. Ranno, and K. Ounadjela, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 3910 (1995).
7. J. Hamilton, E. Keatley, H. Ju. A. Raychaudhuri et al., *Phys. Rev. B* **54**, 14926 (1996).
8. L. Ghivelder, I. Castillo, N. Alford et al., *J. Magn. Magn. Mater.* **189**, 274 (1998).
9. V. Smolyaninova, J. Hamilton, R. Green et al., *Phys. Rev. Lett.* **55**, 5640 (1997).
10. P. Velasco, J. A. Alonso, M. T. Casais et al., *J. Phys.: Condens. Matter* **16**, 8725 (2004).
11. Y. Shimakawa, Y. Kubo, N. Hamada et al., *Phys. Rev. B* **59**, 1249 (1999).
12. Z. Chen, S. Tan, Z. Yang, and Y. Zhang, *Phys. Rev. B* **59**, 11172, (1999).
13. M. A. Subramanian, B. H. Toby, A. P. Ramirez et al., *Science* **273**, 81 (1996).
14. B. Bochu, J. L. Buevoz, J. Chenavas et al., *Sol. St. Comm.* **36**, 133 (1980).
15. A. Deschanvres, B. Raveau, and F. Tollemer, *Bull. Soc. Chem. Fr.* **1967**, 4077 (1967).
16. I. O. Troyanchuk, A. Chernyi, and Y. G. Zonov, *Phys. Solid State* **31**, 283 (1989).
17. I. O. Troyanchuk, L. S. Lobanovsky, N. V. Kasper et al., *Phys. Rev. B* **58**, 14903 (1998).
18. R. Przenioslo, I. Sosnowska, E. Suard et al., *Physica B* **344**, 358 (2004).
19. R. Przenioslo, I. Sosnowska, D. Hohlwein et al., *Sol. St. Comm* **111**, 687 (1999).
20. R. Przenioslo, I. Sosnowska, M. Zoltek et al., *Physica B* **241-243**, 730 (1998).
21. R. Przenioslo, I. Sosnowska, E. Suard, and T. Hansen, *Appl. Phys. A* **74**, S1731 (2002).
22. R. Przenioslo, I. Sosnowska, P. Strunz et al., *Physica B* **276-278**, 547 (2000).