

## Фазовый переход в электронном манганите $\text{Ca}_{0.85}\text{Sm}_{0.15}\text{MnO}_3$

А. Н. Васильев, Т. Н. Волошок, Р. Суриянараянан\*<sup>1)</sup>

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, 119899 Москва, Россия

\* University Paris-Sud, 91405 Orsay, France

Поступила в редакцию 26 февраля 2001 г.

Исследованы сопротивление, магнитная восприимчивость, намагниченность и теплоемкость электронного манганита  $\text{Ca}_{0.85}\text{Sm}_{0.15}\text{MnO}_3$ . Совокупность полученных данных указывает на то, что это соединение испытывает фазовый переход в антиферромагнитное изолирующее состояние при  $T_c \sim 115$  К и демонстрирует отрицательное магнетосопротивление при  $T < T_c$ . Малая ферромагнитная компонента  $0.025\mu_B$  в намагниченности  $\text{Ca}_{0.85}\text{Sm}_{0.15}\text{MnO}_3$  может быть связана с отклонением данной композиции от точного соотношения  $\text{Mn}^{3+} : \text{Mn}^{4+} = 1 : 8$ . Из температурной зависимости теплоемкости определены температура Дебая  $\Theta_D = 575$  К и энтропия фазового перехода  $\Delta S = 5.1$  Дж/моль · К.

PACS: 75.30.Vn, 75.40.Cx

Перовскитоподобные манганиты  $\text{A}_{1-x}\text{B}_x\text{MnO}_3$ , где А – трехвалентный лантаноид, В – двухвалентный щелочноземельный металл, привлекают интерес как материалы с колоссальным отрицательным магнетосопротивлением. Соотношением А и В катионов определяется соотношение  $\text{Mn}^{3+}$  и  $\text{Mn}^{4+}$  в структуре этих соединений. Электронные манганиты ( $x > 0.5$ ) с преобладанием  $\text{Mn}^{4+}$  исследованы существенно меньше, чем дырочные манганиты с преобладанием  $\text{Mn}^{3+}$  ( $x < 0.5$ ). Они, однако, представляют значительный интерес, поскольку фазовые диаграммы дырочных и электронных манганитов качественно различаются [1, 2]. Так, например, в  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  имеется широкая область составов  $0.18 \leq x < 0.5$ , в которой система с понижением температуры переходит в металлическое ферромагнитное состояние. Именно в этой фазе дырочные манганиты демонстрируют эффект колоссального магнетосопротивления. В электронных манганитах  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sm}_x\text{MnO}_3$  ни при каких значениях  $x$  не реализуется металлическое ферромагнитное состояние, а эффект колоссального магнетосопротивления наблюдается лишь в узком интервале составов вблизи  $x \sim 0.15$ .

Исследование структуры, транспортных и магнитных свойств  $\text{Ca}_{0.85}\text{Sm}_{0.15}\text{MnO}_3$  было начато в [3–5]. При высоких температурах это соединение имеет орторомбическую  $Pnma$  решетку с параметрами  $a = 5.3215$  Å,  $b = 7.5010$  Å,  $c = 5.3021$  Å ( $T = 300$  К). С понижением температуры  $\text{Ca}_{0.85}\text{Sm}_{0.15}\text{MnO}_3$  испытывает фазовый переход первого рода в моноклинную  $P2_1/m$  модификацию с параметрами  $a = 5.3340$  Å,  $b = 7.4432$  Å,  $c = 5.3076$  Å,  $\beta = 91.062^\circ$  ( $T = 10$  К).

<sup>1)</sup> Suryanarayanan R.

При этом переходе высокотемпературная и низкотемпературная фазы в  $\text{Ca}_{0.85}\text{Sm}_{0.15}\text{MnO}_3$  сосуществуют в некотором интервале температур, причем в каждой из этих фаз с понижением температуры устанавливается свой антиферромагнитный порядок. Одновременно с формированием  $P2_1/m$  фазы при  $T \sim 125$  К в ней возникает магнитная структура  $C$ -типа [6], в которой вдоль оси  $c$  имеются ферромагнитные изинговские цепочки, связанные между собой антиферромагнитным взаимодействием. В переохлажденной  $Pnma$  фазе при  $T \sim 115$  К формируется антиферромагнитное состояние  $G$ -типа [6], характерное для  $\text{CaMnO}_3$ .

Измерения намагниченности  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sm}_x\text{MnO}_3$  ( $x \leq 0.15$ ) при низких температурах систематически показывают наличие ферромагнитного момента, величина которого зависит от состава. В  $\text{Ca}_{0.85}\text{Sm}_{0.15}\text{MnO}_3$  величина этого момента в слабых магнитных полях составляет около  $0.015\mu_B$  на формульную единицу [5]. О происхождении ферромагнитной составляющей в литературе [3, 5] высказываются различные мнения. Согласно [3], ферромагнетизм обусловлен подкосом антиферромагнитной  $G$ -фазы, которая сохраняется в  $Pnma$  кластерах вплоть до низких температур. В [5] предполагается, что в  $Pnma$  кластерах может формироваться как антиферромагнитное изолирующее, так и ферромагнитное проводящее состояния.

Обилие предполагаемых структурных и магнитных состояний в  $\text{Ca}_{0.85}\text{Sm}_{0.15}\text{MnO}_3$  стимулировало проведение настоящей работы, в которой исследованная теплоемкость этого соединения сопоставлена с результатами собственных измерений намагни-

ченности, магнитной восприимчивости и сопротивления.

Керамика  $\text{Ca}_{0.85}\text{Sm}_{0.15}\text{MnO}_3$  была получена методом твердофазного синтеза из номинальной композиции  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}_2$  и  $\text{CaCO}_3$ . Прессованная из порошка таблетка многократно перемалывалась и отжигалась при возрастающих температурах в интервале 980–1200 °С. Завершающий синтез проводился в атмосфере воздуха при 1300 °С в течение 36 ч с последующим охлаждением в печи. Однородность полученного образца и соответствие катионного состава номинальной композиции были подтверждены проведенным при  $T = 300$  К рентгенофазовым анализом и локальным рентгеноспектральным анализом. Физические свойства  $\text{Ca}_{0.85}\text{Sm}_{0.15}\text{MnO}_3$  измерялись в интервале температур 5–300 К. Намагниченность и магнитная восприимчивость измерялись СКВИД-магнетометром “Quantum Design” в полях до 5 Тл. Сопротивление измерялось по стандартной четырехконтактной методике. Измерения теплоемкости проводились квазиadiaбатическим микрокалориметром методом импульсного нагрева.

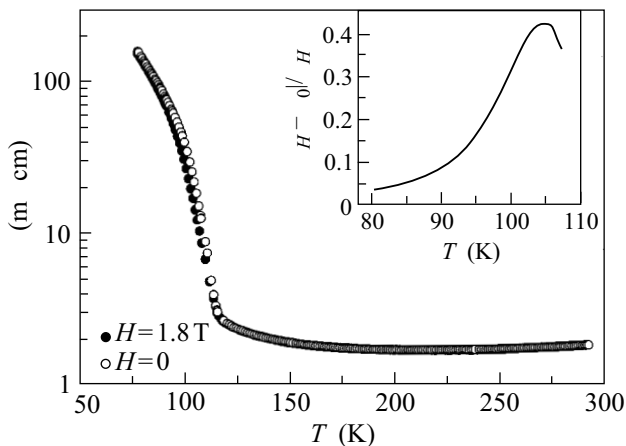


Рис.1. Температурные зависимости удельного сопротивления  $\text{Ca}_{0.85}\text{Sm}_{0.15}\text{MnO}_3$  в отсутствие магнитного поля и в поле  $H = 1.8$  Тл. Температурная зависимость отрицательного магнетосопротивления показана на вставке

Температурные зависимости удельного сопротивления  $\rho$  керамического образца  $\text{Ca}_{0.85}\text{Sm}_{0.15}\text{MnO}_3$  в отсутствие магнитного поля и в поле  $H = 1.8$  Тл представлены на рис.1. При высоких температурах удельное сопротивление демонстрирует слабый металлический ход, при  $T_c \sim 115$  К имеет место резкое возрастание сопротивления, свидетельствующее о переходе в изолирующее состояние. При  $T < T_c$  наблюдается отрицательное магнетосопротивление, ве-

личина которого в поле  $H = 1.8$  Тл при  $T = 105$  К составляет  $|\rho_H - \rho_0|/\rho_H = 40\%$ . В исследованном нами диапазоне полей величина отрицательного магнетосопротивления в  $\text{Ca}_{0.85}\text{Sm}_{0.15}\text{MnO}_3$  сравнительно невелика, однако в полях  $\sim 7$  Тл она достигает значений, характерных для дырочных манганитов [3, 6].

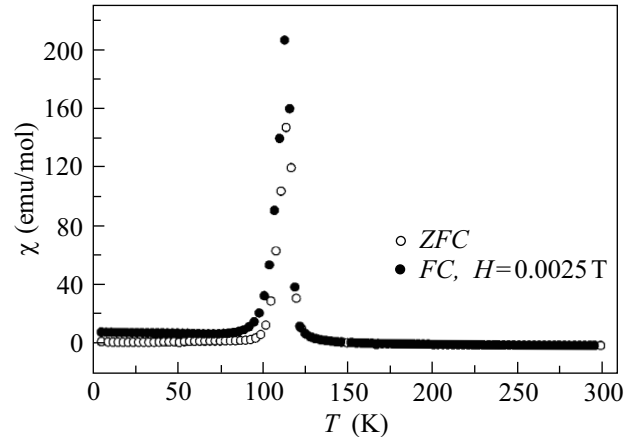


Рис.2. Температурные зависимости магнитной восприимчивости  $\text{Ca}_{0.85}\text{Sm}_{0.15}\text{MnO}_3$ , измеренные в режимах охлаждения в отсутствие магнитного поля (ZFC) и в магнитном поле (FC,  $H = 0.0025$  Тл)

Температурные зависимости магнитной восприимчивости  $\text{Ca}_{0.85}\text{Sm}_{0.15}\text{MnO}_3$ , измеренные в режимах охлаждения в отсутствие магнитного поля (ZFC) и в магнитном поле (FC,  $H = 0.0025$  Тл), представлены на рис.2. На зависимостях  $\chi(T)$  виден пик при  $T_c \sim 115$  К. При  $T < T_c$  восприимчивость в режиме FC заметно превышает восприимчивость в режиме ZFC. Указанные особенности магнитной восприимчивости характерны для систем, переходящих в состояние спинового (или кластерного) стекла. Это состояние в  $\text{Ca}_{0.85}\text{Sm}_{0.15}\text{MnO}_3$  имеет, однако, специфические черты. Как видно из полевой зависимости намагниченности  $M$ , представленной на рис.3, в слабых полях имеется ферромагнитная составляющая порядка  $0.025 \mu_B$ , а с ростом поля наблюдается линейный рост  $M$  до  $0.09 \mu_B$  при  $H = 5$  Тл. Во всем исследованном интервале магнитных полей на зависимости  $M(H)$  наблюдается слабо выраженный гистерезис. Появление малой ферромагнитной составляющей в намагниченности  $\text{Ca}_{0.85}\text{Sm}_{0.15}\text{MnO}_3$  при низких температурах может быть связано с отклонением данной композиции от состава, в котором соотношение  $\text{Mn}^{3+} : \text{Mn}^{4+} = 1 : 8$ . При этом соотношении возможно упорядочение позиций  $\text{Mn}^{3+}$  и  $\text{Mn}^{4+}$  с образованием антиферромагнитной структуры. Магнит-

ный момент  $Mn^{3+}$  иона  $\mu_{Mn^{3+}} = 4.9 \mu_B$ , магнитный момент  $Mn^{4+}$  иона  $\mu_{Mn^{4+}} = 3.9 \mu_B$ . При избыточном на 2.5% содержании ионов  $Mn^{3+}$  остается нескомпенсированным ферромагнитный момент  $M = 0.025 \times (\mu_{Mn^{3+}} - \mu_{Mn^{4+}}) = 0.025 \mu_B$ .

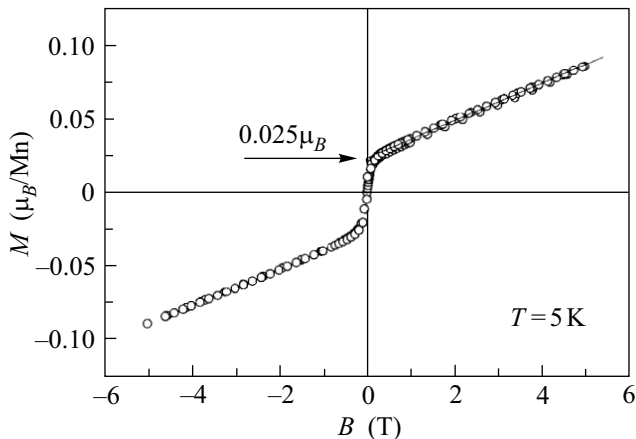


Рис.3. Полевая зависимость намагниченности  $Ca_{0.85}Sm_{0.15}MnO_3$  при  $T = 5$  К

Температурная зависимость теплоемкости  $Sm_{0.15}Ca_{0.85}MnO_3$  представлена на рис.4. Четко выраженная аномалия  $\lambda$ -типа подтверждает наличие фазового перехода при  $T_c \sim 115$  К.

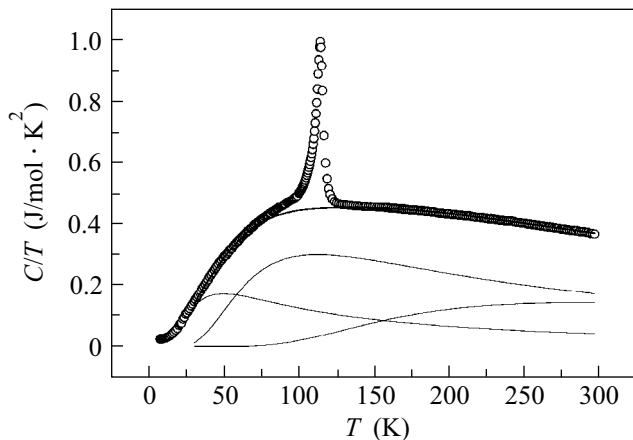


Рис.4. Температурная зависимость теплоемкости  $Sm_{0.15}Ca_{0.85}MnO_3$ . Сплошная линия – аппроксимация фононного вклада суммой трех эйнштейновских мод

В общем случае теплоемкость магнетика при  $T < T_c$  содержит фононную  $C_{ph}$ , электронную  $C_{el}$  и магнонную  $C_{mag}$  составляющие:

$$C = C_{ph} + C_{el} + C_{mag}.$$

Вклад кристаллической решетки при низких температурах  $C_{ph} = \beta T^3 + \alpha T^5$ , электронный вклад  $C_{el} = \gamma T$ , а вклад спиновых возбуждений  $C_{mag} = \delta T^n$ . Показатель степени  $n$  зависит от типа спиновых возбуждений: для магнонов в трехмерном ферромагнетике  $n = 3/2$ , в антиферромагнетике  $n = 3$  [7].

Линейного по температуре электронного вклада в теплоемкость не наблюдалось, что соответствует диэлектрическому состоянию образца при низких температурах. В теплоемкости  $Sm_{0.15}Ca_{0.85}MnO_3$  не выявлено также вклада, пропорционального  $T^{3/2}$ , что соответствует малости ферромагнитной составляющей в намагниченности этого соединения при низких температурах. Наилучшим образом экспериментальные данные в интервале температур 7–12 К аппроксимируются суммой  $(\beta + \delta)T^3 + \alpha T^5$  со следующими параметрами подгонки:  $\beta + \delta = (5.0 \pm 0.3)10^{-5}$  Дж/моль  $\cdot$  К<sup>4</sup>,  $\alpha = (3.7 \pm 0.3)10^{-7}$  Дж/моль  $\cdot$  К<sup>6</sup>. Магнонная составляющая теплоемкости трехмерного антиферромагнетика  $\delta T^3$  аддитивна с фононной составляющей  $\beta T^3$ . С использованием формулы  $\beta = 12\pi^4 \cdot R\nu/5\Theta_D^3$ , где  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $\nu = 5$  – число атомов в формульной единице [8], нижний предел для температуры Дебая был оценен как  $\Theta_D \sim 575$  К. Это значение достаточно хорошо согласуется с результатами систематического исследования параметров Ca-содержащих манганитов. Так, в системе  $La_{1-x}Ca_xMnO_3$   $\Theta_D$  повышается от 368 К в  $La_{0.9}Ca_{0.1}MnO_3$  [9] до 500 К в  $La_{0.37}Ca_{0.63}MnO_3$  [10].

В широком интервале температур, за исключением области фазового перехода, теплоемкость исследованного образца может быть аппроксимирована тремя эйнштейновскими оптическими модами  $\hbar\omega_{E1}/k_B = 130$  К,  $\hbar\omega_{E2}/k_B = 290$  К,  $\hbar\omega_{E3}/k_B = 760$  К. Это позволяет, как показано на рис.4, определить энтропию фазового перехода  $\Delta S = 5.1$  Дж/моль  $\cdot$  К. Теоретическая оценка магнитного вклада в энтропию фазового перехода  $\Delta S_{mag} = R \ln(2S + 1) = 8.314(0.15 \ln 5 + 0.85 \ln 4) = 11.8$  Дж/моль  $\cdot$  К заметно превышает эту величину. Следует отметить, однако, что процедура выделения энтропии фазового перехода очень чувствительна к интервалу, по которому производится аппроксимация эйнштейновскими модами. Лучшего согласия между экспериментом и теорией можно добиться за счет включения в  $\Delta S$  магнитной энтропии, выделяемой в предпереходной флуктуационной области.

Из проведенных нами измерений транспортных, магнитных и особенно тепловых свойств следует, что в  $Sm_{0.15}Ca_{0.85}MnO_3$  четко выраженные аномалии на-

блюдаются лишь при одной температуре:  $T_c = 115$  К. Видимое противоречие с результатами работ [2, 3, 5], в которых наблюдалось несколько фазовых переходов с близкими температурами, связано, вероятно, с темпом проведения экспериментов. Различные структурные и магнитные фазы в  $\text{Sm}_{0.15}\text{Ca}_{0.85}\text{MnO}_3$  мало отличаются по энергии, и при быстром охлаждении система переходит в фазоворасслоенное состояние типа кластерного стекла [5]. При измерениях в квазиadiaбатических условиях система с многоямным потенциалом получает возможность перейти в состояние с наименьшей энергией. В этих условиях при низких температурах формируется, по-видимому, почти однородное антиферромагнитное состояние с малой долей ферромагнитных кластеров. Наложение магнитного поля при низких температурах понижает энергию ферромагнитного состояния, что приводит к увеличению объема ферромагнитных кластеров, по которым возможен электронный транспорт.

Настоящая работа выполнена при поддержке грантов Российского фонда фундаментальных исследова-

ний # 99-02-17828, INTAS # 99-0155 и NWO # 047-008-012.

1. P. Schiffer, A. P. Ramirez, W. Bao, and S.-W. Cheong, *Phys. Rev.* **B75**, 3336 (1995).
2. C. Martin, A. Maignan, M. Hervieu, and B. Raveau, *Phys. Rev.* **B60**, 12191 (1999).
3. C. Martin, A. Maignan, M. Hervieu et al., *JMMM* **205**, 184 (1999).
4. C. Martin, A. Maignan, F. Damay et al., *J. of Sol. St. Chem.* **134**, 198 (1997).
5. R. Mahendiran, A. Maignan, C. Martin et al., *Phys. Rev.* **B62**, 11644 (2000).
6. В. М. Локтев, Ю. Г. Погорелов, *ФНТ* **26**, 1 (2000).
7. А. И. Ахиезер, В. Г. Барьяхтар, С. В. Пелетминский, *Спиновые волны*, М.: Наука, 1967.
8. E. S. R. Gopal, *Specific Heat at Low Temperatures*, Plenum, New York, 1966.
9. L. Ghivelder, I. Abrego Castillo, N. McN. Alford et al., *JMMM* **189**, 274 (1998).
10. P. Schiffer, A. P. Ramirez, S.-W. Cheong et al., *Phys. Rev. Lett.* **76**, 3188 (1996).