

# Спин-переориентационный переход при изоэлектронном замещении в двуслойных манганитах $(\text{La}_{1-z}\text{Pr}_z)_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$

А. Васильев, Т. Волошок, М. Apostu<sup>+</sup>, R. Suryanarayanan<sup>+</sup>, А. Revcolevschi<sup>+</sup>

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

<sup>+</sup> Universite Paris-Sud, 91405 Orsay, France

Поступила в редакцию 11 мая 2001 г.

Исследованы транспортные, магнитные и тепловые свойства монокристаллов двуслойных манганитов серии Раддлесдена–Поппера  $(\text{La}_{1-z}\text{Pr}_z)_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$  с  $z = 0.1, 0.4$ . Эти соединения демонстрируют эффект колоссального отрицательного магнетосопротивления в области перехода в ферромагнитное состояние. При изоэлектронном замещении  $\text{La}^{3+}$  на  $\text{Pr}^{3+}$  температура Кюри понижается, а ось легкого намагничивания поворачивается из  $ab$ -плоскости на ось  $c$ . Обнаруженный эффект связывается с изменением заселенностей  $d_{x^2-y^2}$  и  $d_{3z^2-r^2}$  орбиталей при растяжении  $\text{MnO}_6$  октаэдров.

PACS: 75.30.Vn, 75.40.Cx

В ряду металлооксидов серии Раддлесдена–Поппера [1] с общей формулой  $[(\text{RE}, \text{AE})\text{MnO}_3]_n(\text{RE}, \text{AE})\text{O}$ , где RE – редкоземельные ионы, AE – щелочноземельные ионы, основным объектом исследования эффекта колоссального отрицательного магнетосопротивления являются трехмерные перовскиты  $(\text{RE}, \text{AE})\text{MnO}_3$  ( $n = \infty$ ) [2, 3]. Обнаружение колоссального магнетосопротивления в  $[\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{MnO}_3]_2(\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{O})$  при  $x = 0.4$  [4] привлекло внимание к соединениям с  $n = 2$  в этой серии. В кристаллической структуре этих соединений двойные перовскитные слои  $[(\text{La}, \text{Sr})\text{MnO}_3]_2$  в  $ab$ -плоскости разделены в направлении  $c$  слоями  $(\text{La}, \text{Sr})\text{O}$ . Соотношением редкоземельных  $\text{La}^{3+}$  и щелочноземельных  $\text{Sr}^{2+}$  ионов определяется содержание трехвалентного  $\text{Mn}^{3+}$  и четырехвалентного  $\text{Mn}^{4+}$  ионов марганца. С понижением температуры в  $[\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{MnO}_3]_2(\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{O})$  устанавливается магнитное упорядочение, тип которого зависит от  $x$  [5]. В пределах одного слоя  $\text{MnO}_6$  октаэдров взаимодействие всегда ферромагнитно, однако между слоями в пределах одного бислоя может реализовываться антиферромагнитное, скошенное антиферромагнитное и ферромагнитное упорядочения. В  $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$  ( $x = 0.4$ ) наблюдается переход в ферромагнитное состояние типа легкая плоскость при  $T_C \sim 120$  К [6]. Низкая по сравнению с трехмерными перовскитами температура Кюри в двуслойных манганитах обусловлена понижением размерности магнитной подсистемы. Колоссальное отрицательное магнетосопротивление, наблюдающееся в окрестности  $T_C$ , характеризуется заметной анизотропией: электронный транспорт эффекти-

вен в  $ab$ -плоскости и затруднен в направлении оси  $c$ .

При фиксированном соотношении  $\text{La}^{3+}$  и  $\text{Sr}^{2+}$  значительное влияние на магнитные и транспортные свойства слоистых манганитов оказывают изоэлектронные замещения по позициям как редкоземельных, так и щелочноземельных ионов. Это обусловлено разницей в атомных радиусах соответствующих ионов, которая приводит к изменению толщины  $(\text{La}, \text{Sr})\text{O}$  слоя и искажению марганец-кислородных октаэдров. Так, при замене  $\text{Sr}^{2+}$  с атомным радиусом  $1.27 \text{ \AA}$  на  $\text{Ca}^{2+}$  с атомным радиусом  $1.06 \text{ \AA}$  в системе  $\text{La}_{1.2}(\text{Sr}_{1-y}\text{Ca}_y)_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$  ферромагнитное упорядочение сменяется антиферромагнитным с увеличением  $y$  [7].

В настоящей работе изучалось влияние изоэлектронного замещения по позициям редкоземельного иона на свойства  $(\text{La}_{1-z}\text{Pr}_z)_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$ . Ионы  $\text{La}^{3+}$  с атомным радиусом  $1.22 \text{ \AA}$  замещались ионами празеодима  $\text{Pr}^{3+}$  с атомным радиусом  $1.06 \text{ \AA}$ . Как оказалось, такая замена существенно влияет на магнитные, транспортные и тепловые свойства  $(\text{La}_{1-z}\text{Pr}_z)_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$ . Монокристаллы с  $z = 0.1$  и  $0.4$  были выращены методом плавающей зоны. Кристаллическая структура этих соединений – объемноцентрированная тетрагональная, пространственная группа  $I4/mmm$ . Сопротивление изучалось стандартным четырехконтактным методом, магнитные свойства исследовались с помощью СКВИД-магнетометра, теплоемкость измерялась квазиадиабатическим микрокалориметром. Измерения всех физических свойств проводились в температурном интервале 4–300 К.

На рис.1 показаны температурные зависимости сопротивления  $\rho$  монокристалла  $(\text{La}_{0.9}\text{Pr}_{0.1})_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$  ( $z = 0.1$ ), измеренные

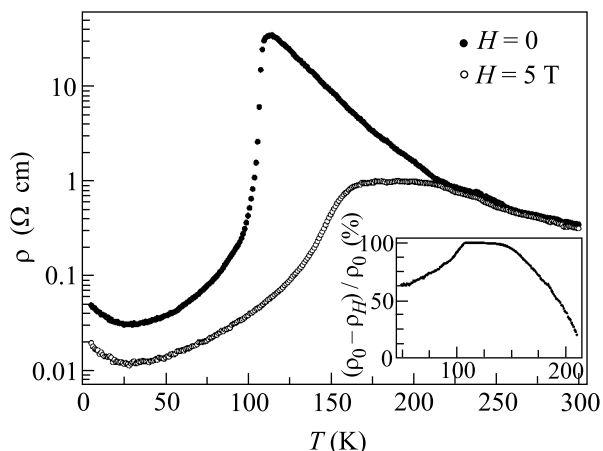


Рис.1. Температурные зависимости сопротивления монокристалла  $(\text{La}_{1-z}\text{Pr}_z)_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$ ,  $z = 0.1$  в  $ab$ -плоскости. На вставке показана температурная зависимость отрицательного магнетосопротивления  $(\rho_0 - \rho_H)/\rho_0$

вдоль оси  $a$ , в отсутствие магнитного поля и в поле 5 Тл. В отсутствие магнитного поля полупровод-

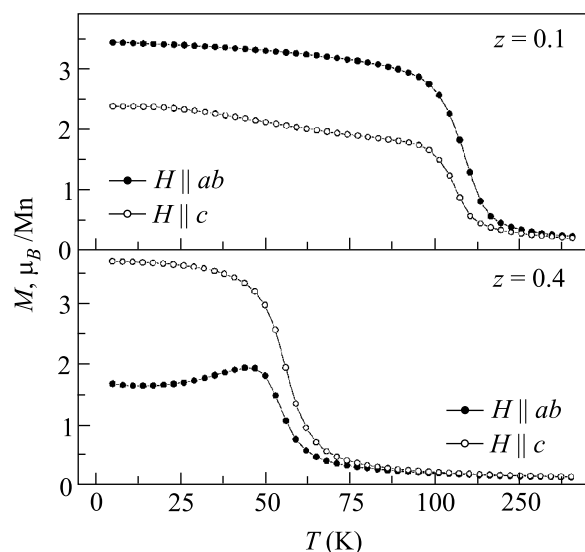


Рис.2. Температурные зависимости намагниченности монокристаллов  $(\text{La}_{1-z}\text{Pr}_z)_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$ ,  $z = 0.1, 0.4$ , измеренные при направлении магнитного поля  $H$  в  $ab$ -плоскости и вдоль оси  $c$ .  $H = 0.5$  Тл

никовый ход сопротивления сменяется резким его падением при  $T_C = 107$  К. Увеличение сопротивления при низких температурах ( $T < 25$  К) может быть связано с рассеянием на магнитных примесях. В

присутствии магнитного поля максимум на температурной зависимости сопротивления смещается в область более высоких температур, причем величина отрицательного магнетосопротивления  $(\rho_0 - \rho_H)/\rho_0$  в области фазового перехода достигает почти 100%.

Температурные зависимости намагниченности  $M$  монокристаллов  $(\text{La}_{0.9}\text{Pr}_{0.1})_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$  ( $z = 0.1$ ) и  $(\text{La}_{0.6}\text{Pr}_{0.4})_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$  ( $z = 0.4$ ) в поле 0.5 Тл, измеренные при направлении магнитного поля в  $ab$ -плоскости и вдоль оси  $c$ , показаны на рис.2. Резкое возрастание намагниченности, характерное для перехода в ферромагнитное состояние, наблюдается при  $T \sim 107$  К ( $z = 0.1$ ) и  $T \sim 65$  К ( $z = 0.4$ ). Отметим, что при низких температурах в образце с  $z = 0.1$  намагниченность вдоль оси  $a$  превышает намагниченность вдоль оси  $c$ , а в образце с  $z = 0.4$  реализуется обратная ситуация.

Представленные зависимости  $M(T)$  согласуются с полевыми зависимостями намагниченности при  $T = 5$  К, показанными на рис.3. Видно, что в образце с  $z = 0.1$  реализуется ферромагнитное состояние

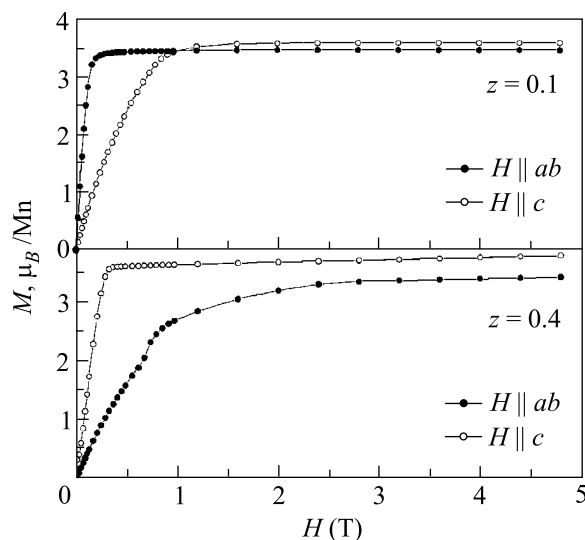


Рис.3. Полевые зависимости намагниченности монокристаллов  $(\text{La}_{1-z}\text{Pr}_z)_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$ ,  $z = 0.1, 0.4$ , измеренные при направлении магнитного поля  $H$  в  $ab$ -плоскости и вдоль оси  $c$ .  $T = 5$  К

типа легкая плоскость, а в образце с  $z = 0.4$  – ферромагнитное состояние типа легкая ось. Насыщение намагниченности в том и другом образце достигается в полях  $\sim 1$  Тл и составляет  $\sim 3.6 \mu_B$ .

Температурные зависимости теплоемкости монокристаллов  $(\text{La}_{0.9}\text{Pr}_{0.1})_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$  и  $(\text{La}_{0.6}\text{Pr}_{0.4})_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$ , показанные на рис.4, подтверждают наличие фазовых переходов в исследованных образцах при  $T_C = 107$  К ( $z = 0.1$ ) и

	$T_C$ , К	$\gamma$ , мДж/моль·К <sup>2</sup>	$\beta$ , мДж/моль·К <sup>2</sup>	$\Theta$ , К	$\Delta S_{\text{magn}}$ , мДж/моль·К <sup>2</sup>
$(\text{La}_{0.9}\text{Pr}_{0.1})_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$	107	50	0.344	409	1
$(\text{La}_{0.6}\text{Pr}_{0.4})_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$	65	56	0.449	385	0.9

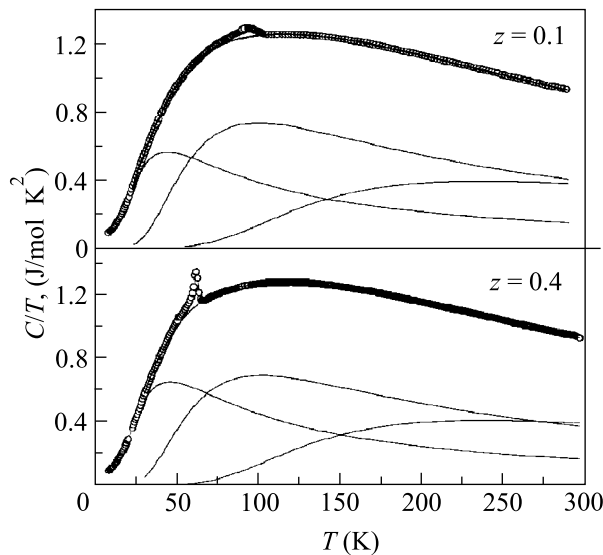


Рис.4. Температурные зависимости теплоемкости монокристаллов  $(\text{La}_{1-z}\text{Pr}_z)_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$ ,  $z = 0.1, 0.4$ . Сплошные линии – аппроксимация фононного вклада суммой трех эйнштейновских мод

$T_C = 65$  К ( $z = 0.4$ ). При низких температурах теплоемкость исследованных образцов содержит линейную и кубическую по температуре составляющие  $C = \gamma T + \beta T^3$ . Линейный вклад в теплоемкость может быть обусловлен как электронами проводимости, так и ферромагнитными магнонами в двумерной магнитной подсистеме  $(\text{La}_{1-z}\text{Pr}_z)_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$  [8], кубический вклад в теплоемкость обусловлен фононами. Коэффициенты  $\gamma$  и  $\beta$  для образцов с  $z = 0.1$  и  $z = 0.4$  приведены в таблице. В ней также даны температуры Дебая  $\Theta_D$ , определенные в соответствии с формулой  $\beta = 12\pi^4 \cdot R \cdot \nu / 5\Theta_D^3$ , где  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $\nu = 12$  – число атомов в формульной единице. В широком интервале температур, за исключением области фазового перехода, фононный вклад в теплоемкость описывается тремя эйнштейновскими модами. Это позволяет выделить часть энтропии  $\Delta S_{\text{magn}}$ , обязанную упорядочению магнитной подсистемы. Полученные значения также представлены в таблице.

Представленные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что с увеличением содержания Pr понижается температура ферромагнитного упорядочения и вектор намагниченности переориенти-

руется из  $ab$ -плоскости на ось  $c$ . Это происходит из-за того, что при замене  $\text{La}^{3+}$  на  $\text{Pr}^{3+}$  уменьшается толщина  $(\text{La-Pr,Sr})\text{O}$  слоя и увеличивается расстояние от ионов  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$  до апикального  $\text{O}^{2-}$ . Растяжение  $\text{MnO}_6$  октаэдров вдоль оси  $c$  сопровождается изменением порядка следования частично заполненных  $e_g$ -орбиталей. В  $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$   $3d_{x^2-y^2}$  орбиталь находится ниже  $3d_{3z^2-r^2}$  орбитали [5], и, по-видимому, та же ситуация реализуется в  $(\text{La}_{0.9}\text{Pr}_{0.1})_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$ . Преимущественное заполнение  $3d_{x^2-y^2}$  орбитали благоприятствует электронному транспорту в  $ab$ -плоскости и обеспечивает достаточно высокую температуру ферромагнитного упорядочения за счет обмена с участием электронов проводимости. При  $z = 0.4$  растяжение  $\text{MnO}_6$  октаэдра вдоль оси  $c$  обеспечивает преимущественное заполнение  $3d_{3z^2-r^2}$  орбитали. В этом случае электронный транспорт в  $ab$ -плоскости затруднен. Отсутствие транспорта в направлении оси  $c$  приводит к ослаблению обмена с участием электронов проводимости и соответствующему уменьшению температуры ферромагнитного упорядочения.

Авторы выражают благодарность Д. И. Хомскому за полезные обсуждения. Настоящая работа выполнена при поддержке грантов Российского фонда фундаментальных исследований # 99-02-17828, INTAS # 99-0155 и NWO # 047-008-012.

1. S. N. Ruddlesden and P. Popper, Acta Crystallogr. **11**, 54 (1958).
2. D. I. Khomskii and G. A. Sawadzky, Sol. St. Comm. **102**, 87 (1997).
3. Colossal Magnetoresistance, Charge Ordering and Related Properties in Manganese Oxides, Eds. C. N. R. Rao and B. Raveau, World Scientific, Singapore, 1998.
4. Y. Moritomo, A. Asamitsu, H. Kuwahara, and Y. Tokura, Nature **380**, 141 (1996).
5. T. Kimura, Y. Tomioka, A. Asamitsu, and Y. Tokura, Phys. Rev. Lett. **81**, 5920 (1998).
6. H. Ogasawara, M. Matsukawa, S. Hatakeyama et al., J. Phys. Soc. Jpn. **69**, 1274 (2000).
7. T. Akimoto, Y. Moritomo, K. Ohoyama et al., Phys. Rev. **B59**, 14153 (1999).
8. B. Bernuand and G. Misguich, PRB **63**, 134409 (2001).