

O. S. Volkova, Yu. Arango, N. Tristan, V. Kataev, E. A. Gudilin, D. Meier, T. Lorenz, B. Büchner, A. N. Vasiliev, Nature of low-temperature phase transitions in  $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$ , *Pis'ma v Zh. Èksper. Teoret. Fiz.*, 2005, Volume 82, Issue 7, 498–500

Use of the all-Russian mathematical portal Math-Net.Ru implies that you have read and agreed to these terms of use  
<http://www.mathnet.ru/eng/agreement>

Download details:

IP: 18.97.14.87

March 16, 2025, 16:00:48



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

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

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

<sup>+</sup>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 ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$ ), в позиции А может находиться любой катион достаточно большого радиуса ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{R}_3\text{E}^{3+}$ ), 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],  $\text{Ba}$  [7],  $\text{Ca}$  [8, 9], пироклорами  $\text{A}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$  ( $\text{A} = \text{Tl}$  [10],  $\text{In}$ ,  $\text{Y}$  [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  $\text{La}^{3+}$  в перовскитах и  $\text{Fe}^{2+}$  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  $\text{Mn}^{3+}$  и  $\text{Mn}^{4+}$  в соотношении 3:1. В псевдоквадратной позиции С находятся только ионы  $\text{Mn}^{3+}$ .

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  $\alpha$  и  $\beta$ , а в интервале 49–90 К сосуществуют ферримагнитная фаза  $\alpha$  и модулированная фаза  $\beta$ . 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  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  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

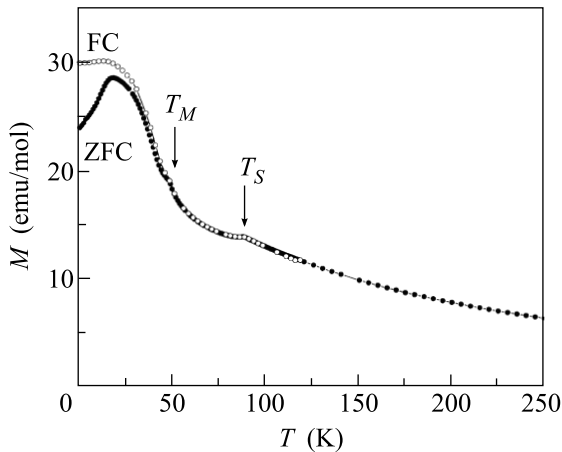


Рис.1. Температурные зависимости намагниченности  $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$  в режимах охлаждения в отсутствие магнитного поля ZFC (●) и в присутствии магнитного поля FC (○),  $H = 0.01$  Тл

$T_M = 49$  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-

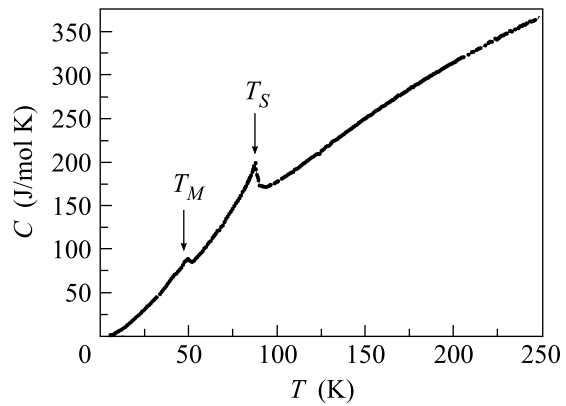


Рис.2. Температурная зависимость теплоемкости  $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$

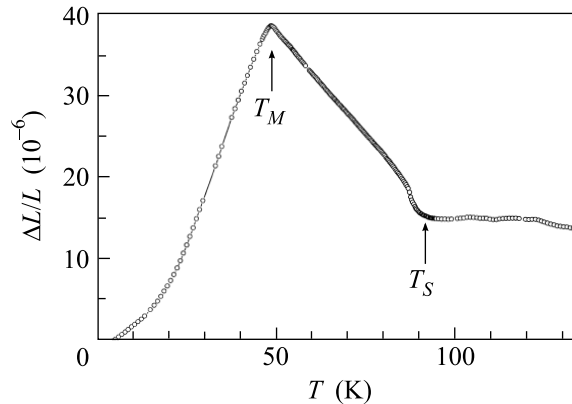


Рис.3. Температурная зависимость теплового расширения  $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$

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  $\alpha$ , показанной на рис.4. Особенность

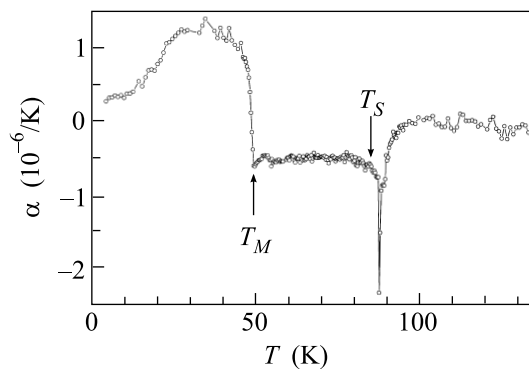


Рис.4. Температурная зависимость коэффициента теплового расширения  $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$

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  $\text{Mn}^{3+}$  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).