

# ОТРИЦАТЕЛЬНОЕ МАГНИТОСОПРОТИВЛЕНИЕ В ДВОЙНЫХ ИСКАЖЕННЫХ ПЕРОВСКИТАХ $\text{Ca}(\text{Cu}_x\text{Mn}_{3-x})\text{Mn}_4\text{O}_{12}$

*А. Н. Васильев\*, О. С. Волкова, Е. А. Гудилин*

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

Поступила в редакцию 15 марта 2005 г.

При замещении марганца на медь в одной из позиций двойного искаженного перовскита  $\text{Ca}(\text{Cu}_x\text{Mn}_{3-x})\text{Mn}_4\text{O}_{12}$  происходит изменение валентности марганца в другой позиции. Это сопровождается резким повышением температуры магнитного упорядочения и сменой полупроводникового типа проводимости на металлический. В широком интервале температур в этих материалах наблюдается отрицательное магнитосопротивление, величина которого  $[\rho(H) - \rho(0)] \cdot 100\% / \rho(0)$  достигает 10% в поле 1 Тл при температуре жидкого азота.

PACS: 65.40.Ba, 72.80.Ga, 75.47.Gk

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Колоссальное отрицательное магнитосопротивление в сложных оксидах и халькогенидах  $3d$ -металлов наблюдается, как правило, вблизи перехода в магнитоупорядоченное состояние [1–4]. Ферромагнитная компонента этого состояния во многих случаях обусловлена присутствием в структуре этих соединений разновалентных ионов переходных металлов. В такой ситуации магнитное упорядочение связано с двойным обменным взаимодействием, которое также обуславливает высокую электропроводность [5]. Магнитные переходы в веществах с колоссальным магнитосопротивлением зачастую тесно связаны со структурными фазовыми превращениями, поскольку в структуре этих соединений содержатся ян-теллеровские ионы [6].

Двойной искаженный перовскит  $\text{CaMn}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$  содержит в своей структуре разновалентные ионы марганца ( $\text{Mn}^{4+}$  и  $6\text{Mn}^{3+}$ ), однако достигает магнитоупорядоченного состояния лишь при низких температурах ( $T_C = 49$  К) и ферромагнитная компонента в этом состоянии мала [7]. Основная роль в магнитном поведении этого соединения принадлежит, по-видимому, суперобменному взаимодействию, которое носит антиферромагнитный характер. Структурный фазовый переход в этом соединении проис-

ходит при  $T = 440$  К, не сказываясь на его магнитных свойствах [8].

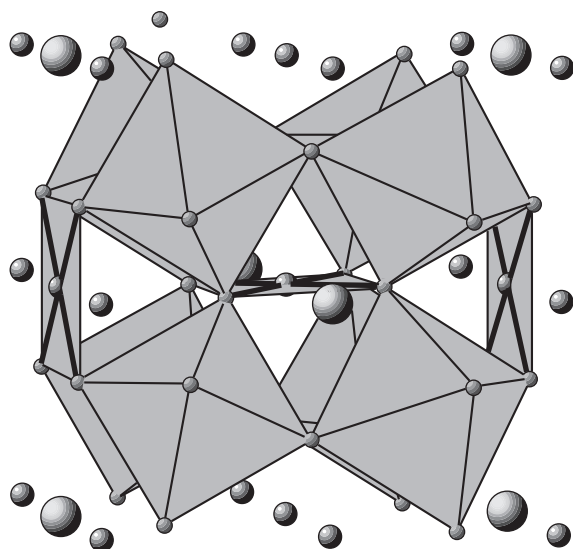
По мере замещения марганца  $\text{Mn}^{3+}$  на медь  $\text{Cu}^{2+}$  в одной из позиций  $\text{CaMn}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$  происходит повышение валентности марганца в другой позиции от  $\text{Mn}^{3+}$  до  $\text{Mn}^{4+}$ . Крайний член этого ряда  $\text{CaCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$  вообще не содержит разновалентных ионов одного и того же переходного металла, однако имеет высокую температуру магнитного упорядочения ( $T_C = 340$  К) и ферромагнитная составляющая в его намагниченности велика [9, 10]. Во всех медь-замещенных двойных искаженных перовскитах этого ряда наблюдается отрицательное магнитосопротивление, величина которого возрастает с удалением от температуры Кюри.

Свойства двойных искаженных перовскитов  $\text{Ca}(\text{Cu}_x\text{Mn}_{3-x})\text{Mn}_4\text{O}_{12}$  во многом отличны от свойств других соединений со структурой перовскита [11–15], что стимулировало проведение настоящего комплексного исследования физических свойств этих материалов.

## 2. ПРИГОТОВЛЕНИЕ ОБРАЗЦОВ

Металлооксидное соединение  $\text{CaMn}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$  представляет собой двойной искаженный перовскит  $\text{AC}_3\text{B}_4\text{O}_{12}$ , кристаллизуется в ромбоэдрической решетке типа  $\text{NaMn}_7\text{O}_{12}$ , пространственная группа  $R\bar{3}$

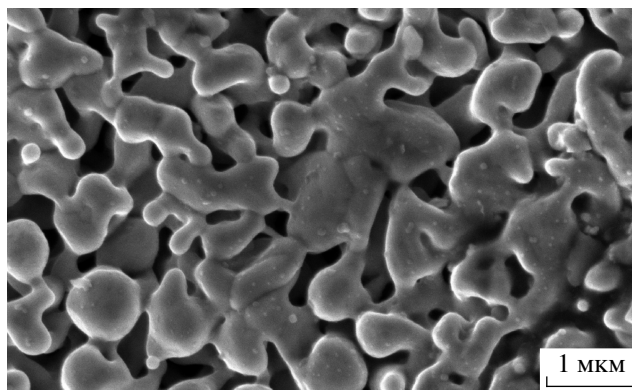
\*E-mail: vasil@mig.phys.msu.ru



**Рис. 1.** Кристаллическая структура  $\text{Ca}(\text{Cu}_x\text{Mn}_{3-x})\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ . Ионы  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Mn}^{3+}$  находятся в квадратной координации ионов  $\text{O}^{2-}$ . Ионы  $\text{Mn}^{3+}$  и  $\text{Mn}^{4+}$  находятся в октаэдрическом окружении ионов  $\text{O}^{2-}$ . Катионы  $\text{Ca}^{2+}$  существенно превышают по размеру катионы  $\text{Mn}^{3+}$

[16]. Структура этого соединения в полиэдрическом представлении показана на рис. 1. В квадратах  $\text{MnO}_4$  (позиция С) находится только  $\text{Mn}^{3+}$ , а в октаэдрах  $\text{MnO}_6$  (позиция В) находятся как  $\text{Mn}^{3+}$ , так и  $\text{Mn}^{4+}$ . Квадраты  $\text{MnO}_4$  не связаны между собой, а октаэдры  $\text{MnO}_6$  связаны по вершинам и образуют каркас этой структуры. Замещение  $\text{Mn}^{3+}$  на  $\text{Cu}^{2+}$  в позиции С сопровождается повышением симметрии кристаллической решетки до кубической типа  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ , пространственная группа  $Im\bar{3}$  (при  $x > 0.5$ ) [17].

Синтез соединений  $\text{Ca}(\text{Cu}_x\text{Mn}_{3-x})\text{Mn}_4\text{O}_{12}$  ( $x = 0.5, 1, 2$ ) проводился с применением пиролиза аэрозоля нитратов. Исходные реагенты  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  и  $\text{CuO}$  в стехиометрическом соотношении растворялись при нагревании в избытке азотной кислоты. Полученный раствор затем диспергировался в ультразвуковой ванне и потоком воздуха транспортировался в реактор, где при  $700^\circ\text{C}$  происходило разложение нитратов. Субмикронные частицы полученного порошка были запрессованы в таблетки и затем отожжены в токе кислорода в течение 48 ч при  $T = 850^\circ\text{C}$ . Образец с  $x = 2$  отжигался в атмосфере кислорода при давлении около 30 атм (48 ч,  $T = 850^\circ\text{C}$ ). Однофазность полученных образцов и их соответствие структурному типу  $Im\bar{3}$  было подтверждено рентгенографическим ана-



**Рис. 2.** Микрофотография  $\text{CaCuMn}_6\text{O}_{12}$ , полученная методом сканирующей электронной микроскопии на установке Leo Supra 50 VP

лизом. Морфология  $\text{CaCuMn}_6\text{O}_{12}$  иллюстрируется рис. 2. Образец представляет собой трехмерную губку, образованную субмикронными гранулами.

Физические свойства  $\text{Ca}(\text{Cu}_x\text{Mn}_{3-x})\text{Mn}_4\text{O}_{12}$  ( $x = 0.5, 1, 2$ ) измерялись в интервале температур 5–300 К в магнитных полях до 1 Тл. Низкополевая магнитная восприимчивость на частоте 2.5 кГц измерялась магнитометром переменного тока «Термис». Теплоемкость измерялась релаксационным квазиадиабатическим калориметром «Термис». Сопротивление и магнитосопротивление измерялись стандартным четырехточечным методом.

### 3. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Температурные зависимости низкополевой магнитной восприимчивости  $\chi$  для соединения  $\text{Ca}(\text{Cu}_x\text{Mn}_{3-x})\text{Mn}_4\text{O}_{12}$  ( $x = 0.5, 1, 2$ ) представлены на рис. 3. Они имеют вид, характерный для неупорядоченных ферромагнетиков с конкурирующими магнитными взаимодействиями. Начальное возрастание восприимчивости с переходом в магнитоупорядоченное состояние сменяется ее убыванием за счет спин-стекольных эффектов. При частичном замещении марганца на медь температура  $T_C$  магнитного упорядочения повышается примерно от 90 К при  $x = 0.5$ , составляет около 200 К при  $x = 1$  и достигает приблизительно 290 К при  $x = 2$ . Значения  $T_C$  для каждого из исследованных образцов практически совпадают с параметром  $\Theta$  в законе Кюри–Вейсса  $\chi = N_A g^2 \mu_{eff}^2 / 3k_B(T - \Theta)$ , что указывает на отсутствие фрустрационных эффектов в структуре этого соединения. Эффективные магнитные моменты  $\mu_{eff} = 10\text{--}12\mu_B$  в этих

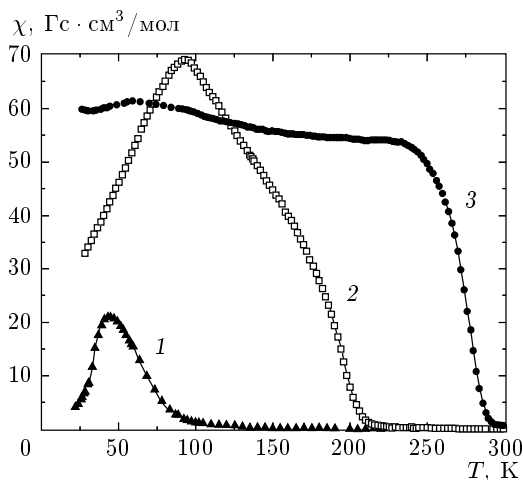


Рис. 3. Температурные зависимости низкополевой магнитной восприимчивости  $\text{Ca}(\text{Cu}_x\text{Mn}_{3-x})\text{Mn}_4\text{O}_{12}$  при следующем содержании меди:  $x = 0.5$  — кривая 1,  $x = 1$  — 2,  $x = 2$  — 3

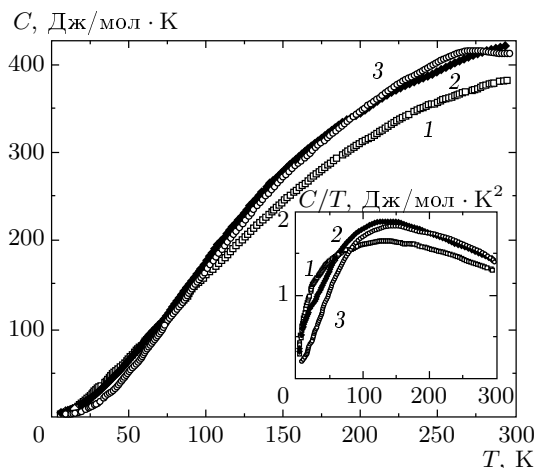


Рис. 4. Температурные зависимости теплоемкости  $\text{Ca}(\text{Cu}_x\text{Mn}_{3-x})\text{Mn}_4\text{O}_{12}$  при следующем содержании меди:  $x = 0.5$  — кривая 1,  $x = 1$  — 2,  $x = 2$  — 3. На вставке эти зависимости представлены в координатах  $C/T - T$

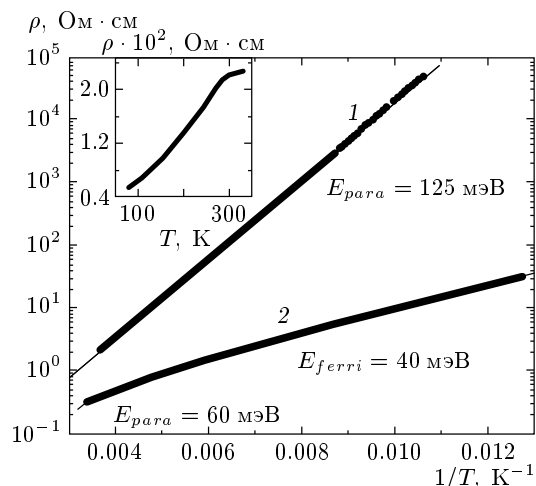
соединениях, рассчитанные из температурного хода  $\chi$  в парамагнитной области в предположении  $g = 2$ , хорошо согласуются с теоретическими значениями, рассчитанными для каждой данной комбинации ионов  $\text{Cu}^{2+}$  ( $S = 1/2$ ),  $\text{Mn}^{3+}$  ( $S = 2$ ) и  $\text{Mn}^{4+}$  ( $S = 3/2$ ).

Температурные зависимости теплоемкости  $C$  таблеток  $\text{Ca}(\text{Cu}_x\text{Mn}_{3-x})\text{Mn}_4\text{O}_{12}$  ( $x = 0.5, 1, 2$ ) представлены на рис. 4. На зависимостях  $C(T)$

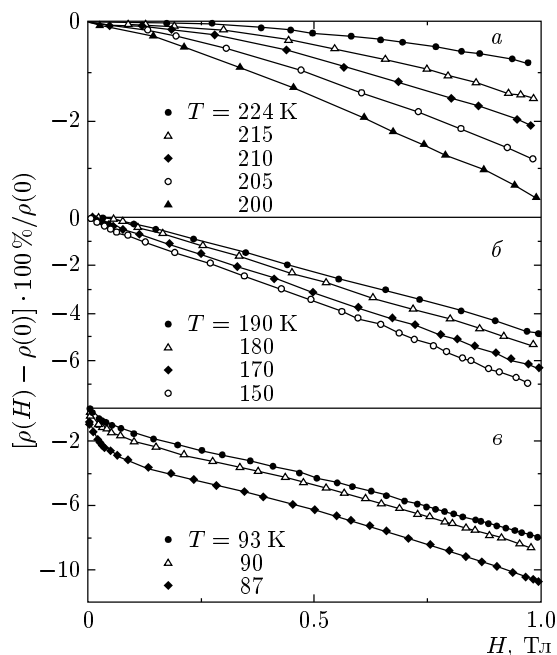
для образцов с  $x = 0.5$  и  $x = 1$  четко выраженные аномалии при магнитном упорядочении отсутствуют, тогда как на зависимости  $C(T)$  для образца с  $x = 2$  виден излом вблизи температуры Кюри. Отсутствие четко выраженных особенностей на зависимостях  $C(T)$  в  $\text{Ca}(\text{Cu}_x\text{Mn}_{3-x})\text{Mn}_4\text{O}_{12}$  указывает, прежде всего, на магнитную неоднородность исследованных образцов на молекулярном уровне. Катионы  $\text{Cu}^{2+}$  замещают катионы  $\text{Mn}^{3+}$  в позиции С случайным образом, и столь же случайно распределены катионы  $\text{Mn}^{3+}$  и  $\text{Mn}^{4+}$  в позиции В. Это приводит к размытию фазовых переходов и перераспределению магнитной теплоемкости в широком интервале температур. Видно, однако, что теплоемкость образцов с  $x = 0.5$  и  $x = 1$  при низких температурах существенно превышает теплоемкость образца с  $x = 2$ . При высоких температурах реализуется обратная ситуация. Это связано с тем, что магнитная теплоемкость выделяется в основном ниже температуры Кюри, которая в образцах  $\text{CaCu}_{0.5}\text{Mn}_{6.5}\text{O}_{12}$  ( $T_C \approx 90$  К) и  $\text{CaCuMn}_6\text{O}_{12}$  ( $T_C \approx 200$  К) ниже, чем в образце  $\text{CaCu}_2\text{Mn}_5\text{O}_{12}$  ( $T_C \approx 290$  К). Более ярко вариации теплоемкости при изменении содержания меди в образцах проявляются в представлении приведенной теплоемкости  $C/T$  от  $T$  (см. вставку к рис. 4).

#### 4. КИНЕТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Температурные зависимости удельного сопротивления  $\rho$ , измеренные в отсутствие магнитного поля, представлены на рис. 5. С увеличением содержания меди  $\text{Cu}^{2+}$  в исследованных образцах происходит резкое уменьшение удельного сопротивления. Характер зависимостей  $\rho(T)$  меняется от полупроводникового в  $\text{CaCu}_{0.5}\text{Mn}_{6.5}\text{O}_{12}$  и  $\text{CaCuMn}_6\text{O}_{12}$  до металлического в  $\text{CaCu}_2\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ . В образце с  $x = 0.5$ , который обладает достаточно большим удельным сопротивлением, энергию активации, рассчитанную из температурного хода удельного сопротивления  $\rho = \rho_0 \exp(E_a/k_B T)$ , удалось определить лишь в парамагнитной области  $E_{para} = 125$  мэВ. При температуре магнитного упорядочения на зависимости  $\ln \rho$  от  $1/T$  в образце с  $x = 1$  имеет место излом, что отвечает уменьшению энергии активации при переходе из парамагнитной фазы  $E_{para} = 60$  мэВ в магнитоупорядоченную фазу  $E_{ferri} = 40$  мэВ. В образце с  $x = 2$  при переходе в магнитоупорядоченную фазу также наблюдается излом на зависимости  $\ln \rho$  от  $1/T$ , который отвечает увеличению подвижности носителей заряда.



**Рис. 5.** Температурные зависимости удельного сопротивления полупроводникового типа в  $\text{CaCu}_{0.5}\text{Mn}_{6.5}\text{O}_{12}$  (1) и  $\text{CaCuMn}_6\text{O}_{12}$  (2). На вставке представлена температурная зависимость удельного сопротивления металлического типа в  $\text{CaCu}_2\text{Mn}_5\text{O}_{12}$



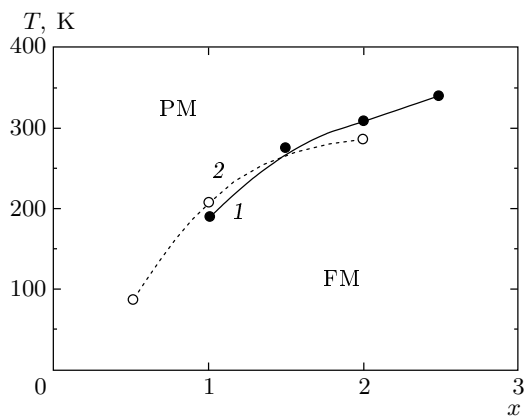
**Рис. 6.** Полевые зависимости сопротивления в  $\text{CaCuMn}_6\text{O}_{12}$  при различных температурах выше (а), в окрестности (б) и ниже (в) температуры магнитного упорядочения  $T_C \sim 200$  К

Отрицательное магнитосопротивления во всем интервале существования магнитоупорядоченной фазы наблюдалось во всех исследованных образцах  $\text{Ca}(\text{Cu}_x\text{Mn}_{3-x})\text{Mn}_4\text{O}_{12}$  ( $x = 0.5, 1, 2$ ). Качественно все они показывают одну и ту же эволюцию магнитосопротивления с изменением температуры. Полевые зависимости сопротивления  $[\rho(H) - \rho(0)] \cdot 100\% / \rho(0)$  в  $\text{CaCuMn}_6\text{O}_{12}$  показаны на рис. 6. Вид этих зависимостей качественно меняется в окрестности температуры Кюри  $T_C \approx 200$  К. Это связано с тем, что при высоких температурах магнитосопротивление пропорционально квадрату магнитного поля ( $\rho \propto \chi H^2$ ), а при низких температурах магнитосопротивление пропорционально квадрату намагниченности ( $\rho \propto M^2$ ). В магнитоупорядоченной области намагниченность  $M$  быстро нарастает в слабых магнитных полях. Тем самым, при  $T > T_C$  зависимости  $\rho(H)$  оказываются суперлинейными, а при  $T < T_C$  зависимости  $\rho(H)$  сублинейны.

В трехмерной губке, образованной спеченными субмикронными частицами, транспортные свойства определяются не только протеканием тока в гранулах, но и туннелированием носителей между гранулами. В ситуации, когда размеры магнитных доменов сопоставимы с размерами гранул, приложение магнитного поля приводит к параллельному выстраиванию магнитных моментов гранул. Этот мезоскопический эффект также проявляется в отрицательном магнитосопротивлении.

### 5. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Ведущую роль в формировании магнитного порядка в соединениях типа  $\text{AC}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$  играют, по-видимому, катионы в позиции В. Образованные ими октаэдры  $\text{VO}_6$  связаны по вершинам как между собой, так и с катионами в квадратах  $\text{CO}_4$ . Между катионами в подрешетке С нет коротких путей магнитного взаимодействия. Наличие в структуре материнского соединения  $\text{CaMn}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$  разновалентных ионов марганца  $\text{Mn}^{4+}$  и  $3\text{Mn}^{3+}$  в позиции В открывает возможность двойного магнитного взаимодействия по этой подсистеме. Двойное магнитное взаимодействие реализуется по  $e_g$ -орбиталям марганца и связано с виртуальными перескоками электрона между  $\text{Mn}^{3+}$  и  $\text{Mn}^{4+}$ . Более того, двойное магнитное взаимодействие возможно также между  $\text{Mn}^{4+}$  в позиции В и  $\text{Mn}^{3+}$  в позиции С. Это взаимодействие, однако, сильно ослаблено, поскольку схемы расщепления  $d$ -оболочки в квадратном и



**Рис. 7.** Зависимости температуры магнитного упорядочения от содержания меди в  $\text{Ca}(\text{Cu}_x\text{Mn}_{3-x})\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ : кривая 1 — данные работы [9], 2 — данные настоящей работы

октаэдрическом окружении различаются. Суперобменное взаимодействие между ионами марганца по  $t_{2g}$ -орбиталям носит, по-видимому, антиферромагнитный характер, хотя это взаимодействие заметно подавлено локальной геометрией связей  $\text{Mn}-\text{O}-\text{Mn}$ . Угол связей  $\text{B}-\text{O}-\text{B}$  в  $\text{CaMn}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$  составляет  $137^\circ$ , а угол связей  $\text{C}-\text{O}-\text{B}$  находится в пределах  $108-113^\circ$  [16]. В результате ферромагнитная компонента в намагниченности  $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$  мала, а магнитный порядок наступает лишь при достаточно низкой температуре,  $T_C = 49$  К.

При замещении  $\text{Mn}^{3+}$  на  $\text{Cu}^{2+}$  в позиции С меняется соотношение количества ионов  $\text{Mn}^{3+}$  и  $\text{Mn}^{4+}$  в позиции В. В соединении  $\text{CaCu}_{0.5}\text{Mn}_{6.5}\text{O}_{12}$  соотношение  $\text{Mn}^{3+}:\text{Mn}^{4+}$  равно 5 : 3; в  $\text{CaCuMn}_6\text{O}_{12}$  соотношение  $\text{Mn}^{3+}:\text{Mn}^{4+}$  равно 1 : 1; в  $\text{CaCu}_2\text{Mn}_5\text{O}_{12}$  соотношение  $\text{Mn}^{3+}:\text{Mn}^{4+}$  равно 1 : 3. Углы связей  $\text{Mn}-\text{O}-\text{Mn}$  при этом замещении меняются слабо по сравнению с материнским соединением  $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$ . Тем самым для объяснения монотонного роста температуры Кюри и усиления ферромагнитной составляющей намагниченности следует учитывать также взаимодействие между  $\text{Cu}^{2+}$  в позиции С и  $\text{Mn}^{4+}$  в позиции В. Только это взаимодействие остается в соединении  $\text{CaCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ , которое имеет наивысшую температуру Кюри в пределах этого ряда  $T_C \approx 355$  К [9]. Зависимость температуры магнитного упорядочения от содержания меди в соединениях  $\text{Ca}(\text{Cu}_x\text{Mn}_{3-x})\text{Mn}_4\text{O}_{12}$  представлена на рис. 7. Согласно анализу магнитных взаимодействий, проведенному в работах [9, 10, 18], магнитная структура этих соединений при  $0 < x < 3$  соответ-

ствует ферримагнитному упорядочению, причем в работе [18] постулируется, что суперобменное взаимодействие между ионами  $\text{Mn}^{4+}$  по  $t_{2g}$ -орбиталям в позиции В носит ферромагнитный характер. Более важным нам, однако, представляется тот факт, что при угле примерно  $109^\circ$  для связи  $\text{C}-\text{O}-\text{B}$  суперобменное взаимодействие электронов на  $t_{2g}$ -орбиталях  $\text{Mn}^{4+}$  с электронами на  $e_g$ -орбиталях  $\text{Cu}^{2+}$  носит антиферромагнитный характер.

Авторы выражают благодарность А. Г. Вересову, К. В. Климову, А. В. Кнотько, Е. А. Поповой за участие в характеризации исследованных образцов. Настоящая работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты №№ 03-02-16108, 04-03-08078, 04-03-32183а).

## ЛИТЕРАТУРА

1. *Colossal Magnetoresistance, Charge Ordering and Related Properties of Manganese Oxides*, ed. by C. N. R. Rao and B. Raveau, World Sci., Singapore (1998).
2. *Colossal Magnetoresistive Oxides*, ed. by Y. Tokura, Gordon and Breach, New York (1999).
3. M. B. Salamon and M. Jaime, *Rev. Mod. Phys.* **73**, 583 (2001).
4. N. A. Babushkina, L. M. Belova, D. I. Khomskii, K. I. Kugel, O. Yu. Gorbenko, and A. R. Kaul, *Phys. Rev. B* **59**, 6994 (1999).
5. A. Rozenzwaig, *Phys. Rev.* **181**, 946 (1969).
6. I. Bersuker, *The Jahn-Teller Effect*, Cambridge Univ. Press, Cambridge (2005).
7. E. A. Pomerantseva, D. M. Itkis, E. A. Goodilin et al., *J. Mater. Chem.* **14**, 1 (2004).
8. I. O. Troyanchuk, L. S. Lobanovsky, N. V. Kasper et al., *Phys. Rev. B* **58**, 14903 (1998).
9. Z. Zeng, M. Greenblatt, M. A. Subramanian, and M. Croft, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 3164 (1999).
10. Z. Zeng, M. Greenblatt, J. E. Sustrom IV et al., *J. Sol. St. Chem.* **147**, 185 (1999).
11. H. Hwang, S.-W. Cheong, P. Radaelli et al., *Phys. Rev. Lett.* **75**, 914 (1995).
12. P. Schiffer, A. Ramirez, W. Bao, and S.-W. Cheong, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 3336 (1995).

13. А. Н. Васильев, Т. Н. Волошок, Р. Сурияраянан, Письма в ЖЭТФ **73**, 392 (2001).
14. D. A. Filippov, K. V. Klimov, R. Z. Levitin et al., J. Phys.: Condens. Matter **15**, 8351 (2003).
15. I. O. Troyanchuk, V. A. Khomchenko, G. M. Chobot et al., J. Phys.: Condens. Matter **15**, 8865 (2003).
16. B. Bochu, J. L. Buevoz, J. Chenavas et al., Sol. St. Comm. **36**, 133 (1980).
17. J. Chenavas, J. C. Joubert, M. Marezio, and B. Bochu, J. Sol. St. Chem. **14**, 25 (1975).
18. R. Weht and W. E. Pickett, E-print archives, cond-mat/0011316.