

单晶 NdMnO_3 的比热研究^{*}

程金光¹⁾ 隋郁^{1)†} 千正男¹⁾ 刘志国¹⁾ 黄喜强¹⁾ 苗继鹏¹⁾ 吕 1) 王先杰¹⁾ 苏文辉¹⁾²⁾

¹⁾ 哈尔滨工业大学理学院应用物理系凝聚态科学与技术研究中心 哈尔滨 150001)

²⁾ 中国科学院国际材料物理中心 沈阳 110015)

(2004 年 12 月 20 日收到 2005 年 2 月 6 日收到修改稿)

研究了低温下 NdMnO_3 单晶的比热随温度和磁场的变化 ($2\text{K} \leq T \leq 200\text{K}$, $0\text{T} \leq H \leq 8\text{T}$). 对应于 Mn 磁矩亚晶格的 A 型反铁磁 (A-AF) 相变, 零场下的比热曲线在 85K 附近出现尖锐的 λ 形峰. 随着磁场的增加, 此 λ 峰降低展宽而且平滑变化, 这与此温度附近磁化强度的变化规律一致. 与磁有序相变相关的熵变约为理论值的 26%, 这可能是由于磁有序涨落延续在较大温区造成的. 在 20K 以下, 比热曲线出现了明显的肩膀形状的 Schottky 反常, 其峰值随着磁场的增加而逐渐向高温移动. 考虑了低温下比热的各种贡献, 根据 Nd^{3+} 位有效分子场 (H_{mf}) 引起的 Nd^{3+} 基态双重态 (GSD) 劈裂对上述现象进行了解释. 通过对 $2\text{K} \leq T \leq 20\text{K}$, $0\text{T} \leq H \leq 8\text{T}$ 范围内比热数据的拟合, 得到了样品的 GSD 劈裂, 德拜温度和 A-AF 自旋波劲度系数以及它们对磁场的依赖关系. 发现 GdFeO_3 型八面体旋转引起的 A-AF 结构中 Mn 磁矩亚晶格的铁磁成分可能是 H_{mf} 的来源.

关键词: 比热, Schottky 反常, 反铁磁相变

PACC: 7540C, 6540H, 7550E

1. 引言

近年来, 由于庞磁电阻效应的发现^[1], 对掺杂稀土锰氧化物 $R_{1-x}A_x\text{MnO}_3$ (其中 $R = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$ 等, $A = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ 等) 的研究已成为凝聚态物理领域的热点之一^[2-4]. 在这一体系中, 晶格、自旋、电荷和轨道等多种自由度之间彼此关联, 从而产生了丰富的物理现象, 如顺磁绝缘相—铁磁金属相的转变^[2]、电荷序和轨道序^[3]以及电子相分离^[4]等. 在这方面, 作为探测物质基本物理性质的手段, 低温比热测量也揭示出了丰富的现象. 例如铁磁金属相中电子态密度相对于能带结构计算的提高揭示出电子之间关联的重要性^[5], 低温下电荷有序相中与磁性无关的反常熵变的发现加深了人们对电荷序的认识^[6]. 对于在一些稀土锰化物的低温比热中所出现的 Schottky 型反常^[7,8], 一般认为来源于含有 4f 电子的稀土离子基态双重态 (GSD) 的劈裂. 根据 Kramers 定理^[9], 含有奇数个电子的离子, 不管其所处的晶体场如何不对称, 其基态必须至少是双重简并的. GSD 在内场或温度的扰动下会进一步劈裂, 从而出现 Schottky 型比

热反常. 但是对于掺杂的稀土锰氧化物, 由于低温下电子比热项、 $\text{Mn}^{3+}-\text{Mn}^{4+}$ 有序排列形成的电荷序的贡献使得对比热的 Schottky 反常进行定量分析变得很困难. 而未掺杂的母体化合物 $R\text{MnO}_3$ ($R = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$) 在低温下为绝缘体, 而且所有的 Mn 离子都是三价, 这样就避免了电子比热项和电荷序等的贡献. 因此, 本文选择高质量的 NdMnO_3 单晶作为研究对象, 测量其低温比热对温度和磁场的依赖关系, 定量分析 Nd^{3+} 的 GSD 劈裂对 Schottky 反常的贡献.

2. 实 验

单晶 NdMnO_3 样品是在红外单晶炉中生长的, 热电动势测量确定样品中氧含量偏离理想配比在 0.1% 以内^[10]. 比热测量是利用两弛豫时间技术在 Quantum Design 公司生产的物理性质测量系统 (PPMS) 上完成的. 测量时, 首先测量背底 (Apiezon N 胶和样品台) 在各个磁场下的比热, 然后再测量加上样品后的比热, 扣除背底后得到样品的比热. 测量的温度和磁场范围是 $2\text{K} \leq T \leq 200\text{K}$, $0\text{T} \leq H \leq 8\text{T}$.

^{*} 国家自然科学基金 (批准号: 10304004) 和哈尔滨工业大学基金 (批准号: HIT.2002.46) 资助的课题.

[†] E-mail: suiyu@hit.edu.cn

3. 结果与分析

图 1 所示为 NdMnO_3 单晶样品在 0T 和 8T 磁场下的比热随温度的变化曲线 $C-T$, 测量的温度范围为 2K 到 200K. 插图以 $C/T-T$ 形式给出了上述比热数据, 为了看清楚低温下 0T 和 8T 下比热数据的差别, 对温度轴使用了对数坐标. 从图中可以看出两个明显的比热反常: 一个是出现在较高温度 ($T_N \approx 85\text{K}$) 的具有 λ 形状的比热反常, 其在 0T 下很尖锐, 当磁场为 8T 时, 此 λ 形比热峰被压低、展宽, 而且峰值处平滑变化. 这种 λ 形状的比热反常通常是由于合作现象引起的, 此处对应于 NdMnO_3 中 Mn 磁矩亚晶格的 A-AF 有序^[31]. 另一个是 0T 下的比热曲线在 $T_s \approx 9\text{K}$ 附近出现的肩膀形状的 Schottky 型反常; 当磁场为 8T 时, 此肩膀形状变得不明显, 但仍然可以看到斜率的变化, 而且其峰值向高温移动. 从插图可以清楚地看出 Schottky 反常的移动. 正如引言中所述, 此比热反常来源于 Nd^{3+} 的 GSD 劈裂. 我们还测量了 2T 和 5T 下的比热随温度的变化曲线, 它们具有与 0T 和 8T 曲线类似的特征, 两个比热反常的变化趋势介于两者之间.

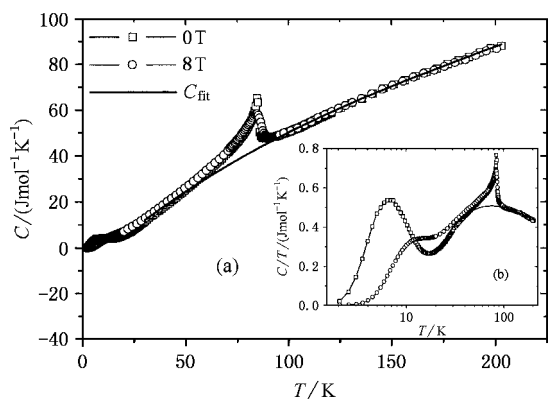


图 1 NdMnO_3 样品在 0T 和 8T 下的比热随温度的变化曲线(实线为背底的拟合曲线, 插图为 $C/T-T$ 变化曲线)

既然在 $T_N \approx 85\text{K}$ 处的 λ 形比热反常对应于 NdMnO_3 中 Mn 磁矩亚晶格的 A-AF 合作有序, 其随外加磁场的变化规律必然在不同磁场下的磁化强度上体现出来. 图 2 给出 0.1T 和 2T 下 NdMnO_3 单晶的直流磁化强度随温度的变化曲线, 测量的温区为 5—200K. 为了看清楚低场和高场下磁化强度随温度的变化规律, 纵轴使用了对数坐标. 对比图中的两条曲

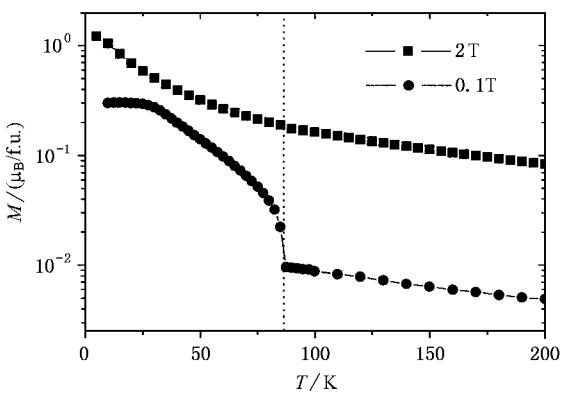


图 2 NdMnO_3 样品在 0.1T 和 2T 下的直流磁化强度随温度的变化曲线

线可以看出, 0.1T 下的磁化强度在 $T_N \approx 85\text{K}$ 突然增加, 出现跳跃式变化, 这对应于 NdMnO_3 样品中 Mn 磁矩亚晶格从高温顺磁相到低温 A-AF 有序相的转变. 而在 2T 磁场下, 磁化强度在整个温区连续平滑变化, 在 $T_N \approx 85\text{K}$ 处没有出现跳跃式变化. 对比低场和高场下的磁化强度和比热曲线在 T_N 附近的变化, 可以发现低场和高场下比热曲线的 λ 峰的尖锐程度与 T_N 处磁化强度的变化程度相关. 0.1T 的磁化强度随温度的变化反映出样品内禀的磁性特征, 在高温下磁矩的热扰动能大于磁矩之间的相互作用能, 磁矩取向混乱, 处于顺磁态, 当温度接近临界温度时, 磁矩之间的相互作用能逐渐接近热扰动能, 并随着温度继续降低而克服热扰动能, 由于磁矩之间的关联非常强, 于是发生磁矩的合作有序, 形成低温下的 A-AF 有序态. 这种合作有序体现在比热上就是 0T 下的尖锐的 λ 形比热反常. 而 2T 下的磁化强度随温度平滑变化表明, 由于磁场对热扰动能的抑制, 磁矩之间的关联在高于临界温度 T_N 时就已经占优势, 出现磁有序涨落. 随着温度的降低, 磁矩之间关联逐渐增强, 于是在临界温度处磁化强度连续平滑变化. 这反映在比热曲线上就是强场下在 T_N 处出现一个平滑变化的、降低且展宽的 λ 形比热反常.

为了得到与 Mn 磁矩亚晶格 A-AF 相变相关的比热并估计其熵变, 我们利用多项式拟合了扣除 λ 反常外的比热数据 ($T > 30\text{K}$) 作为背底, 如图 1 中的实线所示, 从而得到与 A-AF 有序相关的比热 C_m , 然后利用数值积分 $S_m = \int_{T_i}^{T_f} \frac{C_m}{T} dT$ 计算了其熵变 S_m , 式中 T_i 和 T_f 分别为 λ 峰的起始和终止温度. 图

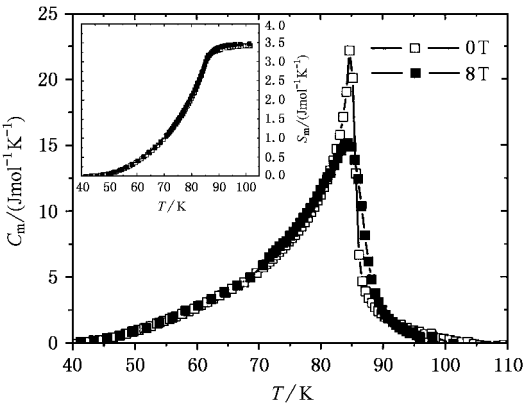


图3 NdMnO₃ 样品在 0T 和 8T 下 T_N 处的 C_m - T 曲线(插图为 AF 有序的熵变)

3 给出了 0T 和 8T 磁场下与 A-AF 有序相关的比热 C_m 和熵变 S_m . 利用上面的数值积分得到 0T 至 8T 下的熵变基本相同, 接近 $3.5 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, 它们仅为 Mn^{3+} 自旋磁矩有序对应的熵变理论值 $S_{\text{exp}} = R \ln(2S_{\text{Mn}^{3+}} + 1) = 13.38 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 的约 26%. 这一方面与扣除背底的方法有关, 另一方面是因为 A-AF 相变处的 λ 比热峰只是部分磁矩合作有序的反映, 磁有序涨落会延续在一个比较大的温区. 在稍高于 T_N 的温度下, $C_m(8\text{T})$ 大于 $C_m(0\text{T})$ 也说明了这一点. 由于磁场对热扰动能的抑制, 磁矩之间的关联占优势的温区变宽, 即磁性涨落在临界温度以上也是存在的. 在掺杂不同组分的锰化物中也观察到类似的现象^[11, 12].

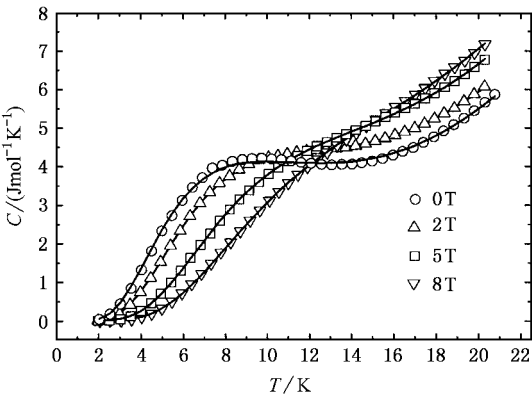


图4 NdMnO₃ 样品在外磁场(0T 2T 5T 8T)下的低温 Schottky 反常(实线为拟合曲线)

NdMnO₃ 的比热曲线中更有趣的现象是在 20K 以下出现的肩膀形状的 Schottky 型反常, 图 4 给出了 20K 以下, 不同磁场 ($H = 0, 2\text{T}, 5\text{T}, 8\text{T}$) 的比热随

温度的变化曲线, 实线为拟合曲线. 如图所示, 随着磁场的增加, 肩膀形状逐渐变得不明显, Schottky 反常的峰值逐渐向高温移动. 一般情况下, 对于含有 4f 电子的稀土锰氧化物的低温比热可以表示为

$$C = C_{\text{hyp}} + C_{\text{elec}} + C_{\text{cf}} + C_{\text{lat}} + C_{\text{mag}}, \quad (1)$$

其中第一项 C_{hyp} 为原子核处局域磁场引起的超精细项对比热的贡献, 对于 NdMnO₃ 中 Nd 和 Mn 原子核处局域磁场引起的超精细项对比热的贡献, Gordon 认为它只有在 1.5K 以下才明显^[7]. 因此, 在 2K 以上这一项是可以忽略的. 第二项 C_{elec} 为自由载流子对比热的线性贡献项 γT , 但是由于 NdMnO₃ 的绝缘性特征^[3], 此项贡献是不存在的. 第三项 C_{cf} 为含有 4f 电子的稀土离子的晶体场能级的贡献, 根据 Kramers 定理^[9], 在 NdMnO₃ 中, 尽管 Nd^{3+} 处于低对称位(点群为 C_s), 但其基态 $^4I_{9/2}$ 在低温下仍劈裂为五个 Kramers 双重态. 这里, 我们将这一项对比热的贡献描述为晶体场项 C_{cf} , 并根据 NdCrO₃ 中 Nd^{3+} 的能级图加以计算^[13], 并且认为其在各磁场下是不变的. 根据 NdCrO₃ 的结果^[13], 第一激发双重态在 120K 以上. 对于低温下出现的 Schottky 型比热反常, 基态以上的四个双重态的劈裂对 Schottky 反常贡献非常小, 因此, 在 20K 以下的低温区, 我们只考虑 GSD 的劈裂, 其造成的二能级 Schottky 型反常的贡献用 $C_{\text{Sch}} = R(\Delta_g/k_B T)^2 \text{csch}^2(\Delta_g/2k_B T)$ 表示^[14], 其中 Δ_g/k_B 是 Nd^{3+} 的 GSD 劈裂, 单位为温度, k_B 是 Boltzmann 常数, R 是理想气体常数. 第四项 C_{lat} 为晶格振动对比热的贡献, 它由 Debye 函数给出, $C_{\text{lat}} = 9rR\left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3 \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx$, 其中 r 为每个原胞内的原子数, 这里只有 Debye 温度 Θ_D 是拟合参数. 最后一项 C_{mag} 为磁性对比热的贡献, 对于 NdMnO₃ 中低温下 A-AF 自旋波的贡献, 我们采用 Woodfield^[15] 等人针对层状反铁磁体提出的 $C_{\text{mag}} = 0.058 k_B^3 T^2 / D_\rho D_z$ 关系, 其中 D_ρ, D_z 分别为面内铁磁激发和面间反铁磁激发的自旋波刚度系数. 因此, 根据上面的分析, 对于 NdMnO₃ 单晶样品在 20K 以下可以使用下面的表达式来拟合比热数据:

$$C_{\text{fit}} = C_{\text{cf}} + C_{\text{Sch}} + C_{\text{lat}} + C_{\text{mag}}. \quad (2)$$

根据(2)式, 我们很好的拟合了不同磁场下的比热数据, 图 4 中的实线为拟合曲线. 为了清晰地区分(2)式中所说的四部分贡献, 图 5 中给出了零场下各部分对比热的贡献. 其他磁场下的拟合具有类似的结

果.

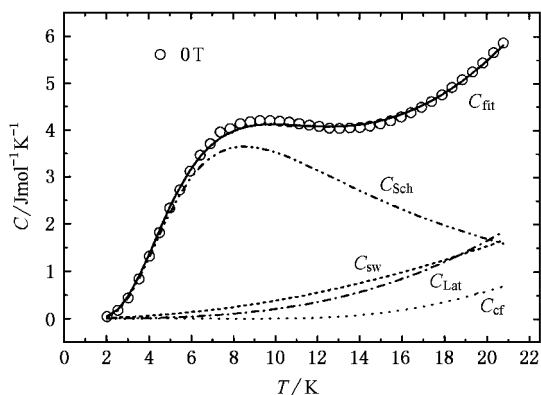


图5 NdMnO₃ 样品的零场比热和各部分的贡献

应该指出的是,我们曾尝试用

$$C_{\text{mag}} = AT^2 \exp(-\delta/T)$$

来描述零场和加场下的自旋波激发对比热的贡献,其中 $\delta = (\Delta + g\mu_B H)/2k_B$ 包含各向异性自旋波能隙 Δ 和磁场引入的额外能隙 $g\mu_B H$ 对比热的影响.但是拟合得到的能隙 δ 非常小,而且对其他的参数几乎没有影响.因此,在用(2)式拟合各个磁场下的比热时,我们只保留了 T^2 项来描述自旋波激发对低温比热的贡献.其他人也使用了同样的简化^[15,16],而且一些锰化物的中子散射结果^[17]也支持其能隙非常小的结论.通过考虑上述四项贡献我们很好地重现了比热数据,这也说明了上述分析的可靠性.

图6给出了相关的拟合参数,包括 Nd³⁺ 的 GSD 劈裂 Δ_g/k_B , Debye 温度 Θ_D , 和 A-AF 自旋波劲度系数 $D_\rho D_z$ 随着外磁场的变化曲线.从图中可以看出,0, 2T, 5T, 8T 磁场下的 Δ_g/k_B 分别为 20.48K, 24.25K, 31.09K, 37.70K, 随着外加磁场单调线性增加.这意味着在 Nd³⁺ 位的有效分子场(H_{mf})劈裂 GSD 的基础上,外加磁场进一步加大了 GSD 的劈裂. Δ_g/k_B 的线性磁场依赖性证实了 Gordon 等人在 Nd_{0.67}Sr_{0.33}MnO₃ 中所提出的恒定的有效分子场机理.他们测量了零场和 9T 磁场下的比热,通过假定外磁场不改变 Nd³⁺ 位有效分子场,得到 Nd³⁺ 位的有效分子场和 Nd³⁺ 有效磁矩分别为 $H_{\text{mf}} \sim 10\text{T}$, $\mu_{\text{eff}} \sim 0.8\mu_B$ ^[7].因此,根据下述关系:

$$\Delta_g/k_B(H) = 2\mu_{\text{eff}}(H_{\text{mf}} + H) \quad (3)$$

线性拟合了 Δ_g/k_B 随 H 的变化,得到 Nd³⁺ 位的有效分子场 $H_{\text{mf}} = 9.3\text{T}$ 和每个 Nd³⁺ 的有效磁矩为 $\mu_{\text{eff}} = 1.09\mu_B$.应该指出的是 Nd³⁺ 离子的有效磁矩远小于

自由离子的 $3.62\mu_B$,但是非常接近于 Munoz 等人通过中子衍射测得 $\mu_{\text{eff}}(\text{Nd}^{3+})$ 为 $1.2(2)\mu_B$ 的结果^[18].根据 NdMnO₃ 的中子衍射结果,在 78K 以下 Mn 磁矩亚晶格首先以 ($C_x, F_y, 0$) 方式有序排列,然后在更低温度下 Nd³⁺ 磁矩也变得有序排列. Nd³⁺ 位于两个对称 Mn³⁺ 平面间的 $y = 1/2$ 和 $y = 3/4$ (文献 [18] 中的图 8) 在 x 方向($a-b$ 面间)反铁磁耦合的 Mn³⁺ 层在 Nd³⁺ 位产生零磁场,而 Mn³⁺ 在 y 方向(c 轴)的铁磁成分在 Nd³⁺ 位产生了一个非零的磁场,这正是导致 Nd³⁺ 离子发生 GSD 劈裂的原因.

众所周知,在母体 $RMnO_3$ ($R = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$) 中,八面体配位的 Mn³⁺ 的 3d 轨道被劈裂成三重简并的 t_{2g} 和两重简并的 e_g 晶体场能级.由于在位 Hund 耦合能 J_H 大于晶体场劈裂能 $10Dq$, Mn³⁺ ($3d^4$) 的电子组态处于高自旋态($t_{2g}^3 e_g^1$).由于 Jahn-Teller 畸变,两个 e_g 轨道 $3x^2 - r^2$ 和 $3y^2 - r^2$ 在 MnO₂ 面内交替排列从而铁磁耦合.而面间的交换作用由 t_{2g} 轨道之间较弱的反铁磁相互作用主导,从而形成“层状反铁磁”结构,即为 A-AF 结构.对于低温下 LaMnO₃ 和 PrMnO₃ 所显示的弱铁磁磁矩,人们曾经认为 A-AF 结构中的两个亚晶格之间的反对称交换耦合产生的 Dzyaloshinski-Moriya (D-M) 相互作用会引起 Mn 磁矩偏离 $a-b$ 平面,沿着 c 轴方向产生弱的铁磁磁矩,形成倾斜的 A-AF 结构^[19].但是这难以解释低温下 NdMnO₃ 比 PrMnO₃ 大将近 20 倍的磁化强度^[20].近来对 LaMnO₃ 完成的反铁磁共振测量对这个问题给出了较好的解释^[21].通过考虑 D-M 作用和晶体场各向异性的共同作用,很好地拟合了反铁磁共振频率.拟合结果表明以前公认的引起 A-AF 结构倾斜的 D-M 相互作用很弱,而由于 La³⁺ 离子半径的失配造成的 MnO₆ 八面体的 GdFeO₃ 型旋转才是导致 Mn³⁺ 离子自旋倾斜出 $a-b$ 平面的主要原因.随着 La³⁺ 被半径较小的 Nd³⁺ 替代,这种 GdFeO₃ 型畸变会进一步增强,从而会在 c 轴方向上产生更强的铁磁磁矩.而且,在更低温度下, Nd³⁺ 亚晶格被 Mn 磁矩亚晶格的铁磁成分产生的内场所极化,可能会进一步提高低温下的磁化强度^[18].

从图6中还可以看出,零场下的 $D_\rho D_z$ 为 $54.2 \times 10^{-3} ((\text{meV}) (\text{nm})^3)$,这非常接近于 LaMnO₃ 中的 $55 \times 10^{-3} ((\text{meV}) (\text{nm})^3)$ ^[15].随着磁场的增加, $D_\rho D_z$ 逐渐增加,到 8T 时达到 $124.6 \times 10^{-3} ((\text{meV}) (\text{nm})^3)$.目前文献上没有关于自旋波劲度系数随着外加磁场

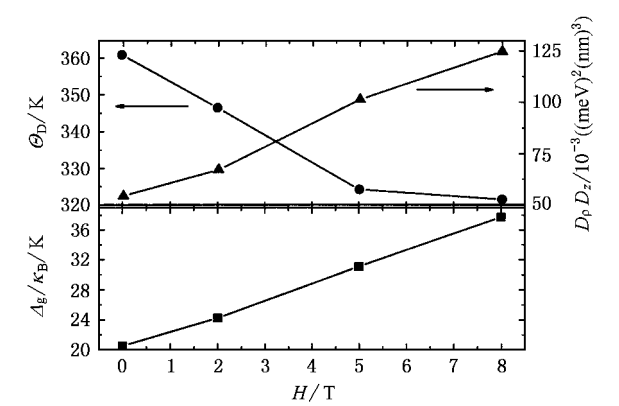


图 6 拟合参数随磁场的变化

的变化关系的报道,这种 $D_\rho D_z$ 随着外加磁场的增加而增加可能是由于外加磁场抑制了面内铁磁自旋波磁子的激发所引起的.零场下的 Θ_D 为 360K,这与其他钙钛矿锰化物中低温比热得到的结果也是一致的^[5,6,8,15].随着外加磁场的增加, Θ_D 逐渐减小至 5T 时的 324K,5T 后变化很小.这个趋势类似于在电荷

有序锰化物中 Θ_D 随外磁场的变化,但不支持 Gordon 等人认为的 Debye 温度与外磁场无关的假定^[7].

4. 结 论

通过对 NdMnO₃ 单晶样品低温比热的测量,我们观察到与 A-AF 相变相关的 λ 形比热峰和 Nd³⁺ 的 GSD 劈裂造成的 Schottky 型比热反常.我们发现 T_N 处零场和磁场下比热曲线的变化与磁化强度在 T_N 处的变化趋势一致;与 A-AF 自旋有序相关的熵变约为理论值的 26%,这可能与磁有序的涨落有关.对于 Schottky 型比热反常,通过拟合各磁场下的低温比热数据,得到 Δ_g/k_B , Θ_D 和 $D_\rho D_z$ 等参数及它们对磁场的依赖性. Δ_g/k_B 随磁场的线性增加与 Nd³⁺ 位恒定的有效分子场理论相一致,而这种有效分子场可能是由于 GdFeO₃ 型八面体畸变造成的 Mn 磁矩亚晶格的铁磁成分产生的.

[1] Von Helmolt R ,Vecker J ,Holzapfel B *et al* 1994 *Phys. Rev. Lett.* **71** 2331

[2] Imada M , Fujimori A and Tokura Y 1998 *Rev. Mod. Phys.* **70** 1039

[3] Rao C N R and Raveau B 1998 *Colossal Magnetoresistance ,Charge Ordering and Related Properties of Manganese Oxides* (World Scientific ,Singapore)

[4] Dagotto , E , Hotta T and Moreo A 2001 *Physics Reports* **344** 1

[5] Hamilton J J ,Keatley E L ,Ju H L *et al* 1996 *Phys. Rev. B* **54** 14926

[6] Smolyaninova V N ,Ghosh K and Greene R L *et al* 1998 *Phys. Rev. B* **58** R 14725

[7] Gordon J E ,Fisher R A ,Jia Y X *et al* 1999 *Phys. Rev. B* **59** 127

[8] Lopez J ,de Lima O F ,Lisboa-Filho P N *et al* 2002 *Phys. Rev. B* **66** 214402

[9] Ashcroft N W and David Mermin N , 1975 *Solid State Physics* (Saunders ,Philadelphia)p659

[10] Zhou J S and Goodenough J B. 2003 *Phys. Rev. B* **68** 054403

[11] Lees M R ,Petrenko O A ,Balakrishnan G *et al* 1999 *Phys. Rev. B* **59** 1298

[12] Ramirez A P ,Schiffer P ,Cheong S W *et al* 1996 *Phys. Rev. Lett.* **76** 3188

[13] Bartolomé F ,Bartolomé J ,Castro M *et al* 2000 *Phys. Rev. B* **62** 1058

[14] Kittel C 1976 *Introduction to Solid State Physics* , 5th ed. (Wiley , New York)p454

[15] Woodfield , B F , Wilson M L and Byers J M 1997 *Phys. Rev. Lett.* **78** 3201

[16] Yang H D ,Hong I P ,Hsu F H *et al* 2003 *Solid State Commun.* **27** 229

[17] Lynn J W ,Enwin R W ,Borchers J A *et al* 1996 *Phys. Rev. Lett.* **76** 4046

[18] Muñoz A ,Alonso J A ,Martinez-Lope M J *et al* 2000 *J. Phys. Condens. Matter.* **12** 1361

[19] Pimenov A ,Biberacher M ,Ivannikov D *et al* 2000 *Phys. Rev. B* **62** 5685

[20] Mukhin A A ,Ivanov V Yu ,Travkin V D *et al* 2001 *J. Magn. Magn. Mater.* **226-230** 1139

[21] Talbayev D , Mihalhy L and Zhou J S 2004 *Phys. Rev. Lett.* **93** 17202

Specific heat of single-crystal NdMnO_3 *

Cheng Jin-Guang¹⁾ Sui Yu^{1)†} Qian Zheng-Nan¹⁾ Liu Zhi-Guo¹⁾

Huang Xi-Qiang¹⁾ Miao Ji-Peng¹⁾ Lü Zhe¹⁾ Wang Xian-Jie¹⁾ Su Wen-Hui^{1)‡}

¹⁾Center for Condensed Matter Science and Technology (CCMST), Department of Applied Physics, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China

²⁾International Center for Materials Physics, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110015, China

(Received 20 December 2004; revised manuscript received 6 February 2005)

Abstract

The temperature and field dependences of the specific heat of single-crystal NdMnO_3 were investigated from 2K to 200K under different fields up to 8T. Corresponding to the Type-A antiferromagnetic (A-AF) phase transition in the Mn sub-lattice, the specific heat under zero field exhibited a sharp λ -shaped peak at about 85K, which was depressed and broadened and changed smoothly with the increase of magnetic field. But the entropy change due to the magnetic order is only 26% of the expected value, which might arise from the extension of the magnetic fluctuation in a larger temperature range. The specific heat curves exhibited a shoulder-shaped Schottky-like anomaly below 20K, whose maximum shifts gradually to higher temperatures with the magnetic field. By considering the contributions to the specific heat at low temperatures, the above phenomena can be interpreted in terms of the model of effective molecular field (H_{mf}) at Nd^{3+} site that causes the splitting of the ground state doublet (GSD) of Nd^{3+} . The specific heat below 20K under different magnetic fields was successfully fitted, through which the meaningful parameters including the splitting of the GSD of Nd^{3+} , Debye temperature and the A-AF spin wave stiffness coefficients, as well as their field dependence were obtained. It was found that the ferromagnetic component of the Mn sub-lattice caused by the GdFeO_3 -type octahedron rotation could be the origin of the H_{mf} .

Keywords: specific heat, Schottky anomaly, antiferromagnetic order

PACC: 7540C, 6540H, 7550E

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10304004) and the Scientific Research Foundation of Harbin Institute of Technology (Grant No. HIT.2002.46).

† E-mail: suiyu@hit.edu.cn