

## Теплоемкость манганита $\text{La}_{0.9}\text{Ag}_{0.1}\text{MnO}_3$ вблизи точки Кюри

© А.Г. Гамзатов, Ш.Б. Абдулвагидов, А.М. Алиев, К.Ш. Хизриев, А.Б. Батдалов,  
О.В. Мельников\*, О.Ю. Горбенко\*, А.Р. Кауль\*

Институт физики Дагестанского научного центра Российской академии наук,  
367003 Махачкала, Россия

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

E-mail: gamzatov\_a@mail.dgu.ru

(Поступила в Редакцию в окончательном виде 31 января 2007 г.)

Впервые измерена теплоемкость манганита  $\text{La}_{0.9}\text{Ag}_{0.1}\text{MnO}_3$  в интервале температур 77–350 К с подробным исследованием в окрестности точки Кюри. Установлены закономерности изменения универсальных критических параметров вблизи точки фазового перехода. Рассчитаны критические индекс и амплитуда теплоемкости с учетом поправок в скейлингу:  $\alpha = -0.127$ ,  $A^+/A^- = 1.146$ , что соответствует критическому поведению 3D-модели Гейзенберга. Оценен размер ферромагнитных капель в парамагнитной области при  $T > T_c$ ,  $\xi \approx 19 \text{ \AA}$ . Проведены детальный анализ и сопоставление полученных результатов с теоретическими данными для некоторых модельных систем.

Работа поддержана РФФИ (№ 04-07-90011, 06-02-96612) и программой ОФН РАН.

PACS: 75.47.Lx, 75.40.Cx, 75.30.-m, 75.40.-s

Интерес к исследованию легированных манганитов со структурой перовскита, проявляющих эффект колоссального магнитосопротивления (КМС), обусловлен не только перспективами их практического применения, но и их фундаментальными физическими свойствами. В зависимости от степени легирования и внешних воздействий (магнитное поле, температура, давление) эти материалы претерпевают ряд фазовых переходов, которые сопровождаются возникновением различного типа упорядочений — магнитного, зарядового, орбитального, структурного [1,2].

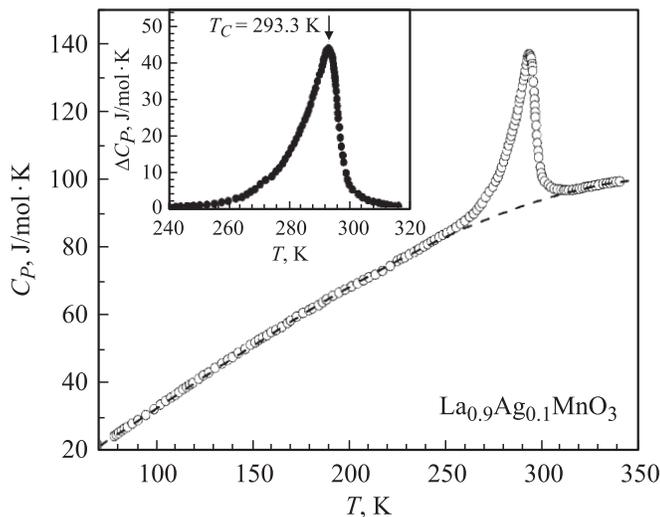
Большая часть работ по манганитам посвящена исследованию КМС. Изучению же аномалий различных теплофизических свойств в окрестности магнитного фазового перехода (например, теплоемкости) с расчетом значений универсальных критических параметров уделяется недостаточное внимание. В случае теплоемкости это объясняется трудностями, возникающими как при постановке и проведении сложных прецизионных экспериментов по измерениям в окрестности критической точки, так и при синтезе высококачественных образцов исследуемых материалов.

Известные нам работы [3–7], посвященные исследованию критического поведения манганитов вблизи температуры фазового перехода, показывают довольно противоречивые результаты. Так, в работе [3], где рассматривается критическое поведение теплоемкости и термодиффузии манганитов  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ , показано, что при  $x < 0.1$ , когда система антиферромагнитна, значение критического индекса  $\alpha$  соответствует 3D-модели Гейзенберга, а при  $x > 0.28$ , когда упорядочение ферромагнитное — 3D-модели Изинга, в интервале  $0.1 \leq x < 0.28$  система не проявляет какой-либо класс универсальности. В работах [4,5] исследуется критическое поведение чистых антиферромагнитных манганитов  $R\text{MnO}_3$  (где  $R = \text{Y, La, Pr, Nd}$ ). Все эти составы  $\text{YMnO}_3$  [4],  $\text{LaMnO}_3$ ,  $\text{PrMnO}_3$  и  $\text{NdMnO}_3$  [5] по значениям критических индексов теплоемкости и по отношениям критических амплитуд соответствуют гейзенберговскому 3D-классу универсальности критического поведения.

Анализ экспериментальных данных по теплоемкости позволяет выяснить многие особенности фазовых переходов в манганитах. В частности, такой анализ позволил нам установить важную роль флуктуаций при развитии КМС в манганитах  $\text{Sm}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  и вычислить размеры ферромагнитных капель [8]. Результаты хорошо согласуются с данными экспериментов по нейтронографии мюонной спин-решеточной релаксации [9].

Настоящая работа посвящена количественной оценке влияния флуктуаций на теплоемкость манганита  $\text{La}_{0.9}\text{Ag}_{0.1}\text{MnO}_3$  и критической области. Отметим, что интенсивные исследования манганитов, замещенных одновалентными ионами, только начинаются; в частности, по манганитам, допированным серебром, нам известно всего несколько работ [10–13]. Основным преимуществам манганитов, легированных однозарядными катионами ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ag}^+$ ), по сравнению с манганитами, легированными двухзарядными катионами ( $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^+$ ), является их высокая чувствительность к магнитному полю при комнатной температуре. Для этих составов манганитов наряду с эффектом КМС характерны и большие значения магнитокалорического эффекта [12,14], что вызывает повышенный интерес и исследователей к этим материалам с точки зрения как прикладных исследований, так и фундаментальной физики.

Исследуемый образец был получен с использованием метода химической гомогенизации [15]. Микроструктура образца была изучена при помощи сканирующих электронных микроскопов (СЭМ) JEOL JSM 840A и LEO



**Рис. 1.** Температурная зависимость теплоемкости манганита  $\text{La}_{0.9}\text{Ag}_{0.1}\text{MnO}_3$ . Штриховая линия показывает регулярную часть, описываемую выражением (1). На вставке приведена anomальная часть теплоемкости  $\Delta C_p$ , использованная при расчете критического индекса  $\alpha$ .

SUPRA 50VP (Carl Zeiss, Германия). Катионный состав и химическую однородность контролировали при помощи рентгеноспектрального микроанализа. СЭМ показал однородную микроструктуру керамики со средним размером зерен меньше  $1 \mu\text{m}$  и слабыми связями по границам зерен. Для улучшения транспортных свойств керамика подвергалась высокотемпературной рекристаллизации. Катионный состав образцов, подвергнутых рекристаллизационному отжигу, также был однородным и практически соответствовал катионной стехиометрии образцов до высокотемпературного отжига, что указывает на то, что серебро не исчезает из образца в процессе термообработки. Образец как до, так и после рекристаллизационного отжига обладал ромбоэдрической перовскитной структурой (пространственная группа  $R\bar{3}c$ ). Параметры решетки: до отжига —  $a = 5.509(3) \text{ \AA}$ ,  $c = 13.36(1) \text{ \AA}$ , после отжига —  $a = 5.52(13) \text{ \AA}$ ,  $c = 13.34(1) \text{ \AA}$ . Небольшое увеличение объема ячейки ( $\sqrt{3}a^2c/2$ ) связано с увеличением содержания  $\text{Mn}^{3+}$  в образце в результате рекристаллизации отжига.

Для измерения теплоемкости использовалась оригинальная версия модуляционной калориметрии [16]. Образец размером  $3 \times 2 \times 0.43 \text{ mm}$  нагревался импульсами света с частотой модуляции  $\omega = 2 \text{ Hz}$ . Вызванные этим периодические осцилляции температуры образца измерялись хромель-константановой термопарой с диаметром проводов  $0.025 \text{ mm}$ . Для улучшения теплового контакта с образцом спай термопары, приклеиваемый к образцу, сплющивался до  $5 \mu\text{m}$ . В области фазовых переходов скорость изменения температуры не превышала  $0.05 \text{ K/min}$ .

На рис. 1 представлены результаты измерения температурной зависимости теплоемкости  $\text{La}_{0.9}\text{Ag}_{0.1}\text{MnO}_3$  в

интервале температур  $77\text{--}350 \text{ K}$ . Как видно из рисунка, теплоемкость  $\text{La}_{0.9}\text{Ag}_{0.1}\text{MnO}_3$  подчиняется дебаевским представлениям о теплоемкости твердых тел, за исключением anomальной области, располагающейся в интервале  $255\text{--}310 \text{ K}$ , связанной с фазовым переходом ферромагнетик–парамагнетик. Непрерывное изменение теплоемкости в области перехода позволяет говорить о магнитном фазовом переходе второго рода, а ярко выраженная  $\lambda$ -образная форма пика теплоемкости — о существенном влиянии термодинамических флуктуаций на теплоемкость  $\text{La}_{0.9}\text{Ag}_{0.1}\text{MnO}_3$  в области перехода. Температура фазового перехода (максимума теплоемкости) оказалось равной  $T_{\text{max}} \approx 293 \text{ K}$  (см. вставку на рис. 1). Величина скачка теплоемкости в области фазового перехода составляет  $\Delta C_p(T_{\text{max}}) \approx 44 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$ , а ширина перехода  $\Delta T \approx 45 \text{ K}$ .

Для количественной оценки критического поведения вблизи  $T_c$  была выделена anomальная часть теплоемкости  $\Delta C_p$  посредством вычитания из измеренной зависимости теплоемкости  $C_p$  регулярной части теплоемкости  $C_B$ , интерполированной алгебраическим полиномом третьей степени

$$C_B = a_0 + a_1T + a_2T^2 + a_3T^3, \quad (1)$$

с коэффициентами  $a_0 = -3.04394 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$ ,  $a_1 = 0.33406 \text{ J/mol} \cdot \text{K}^2$ ,  $a_2 = 4.456 \cdot 10^{-4} \text{ J/mol} \cdot \text{K}^3$ ,  $a_3 = -1.59 \cdot 10^{-6} \text{ J/mol} \cdot \text{K}^4$ .

Для описания критического поведения anomальной части теплоемкости  $\Delta C_p$  мы воспользовались следующими выражениями [17]:

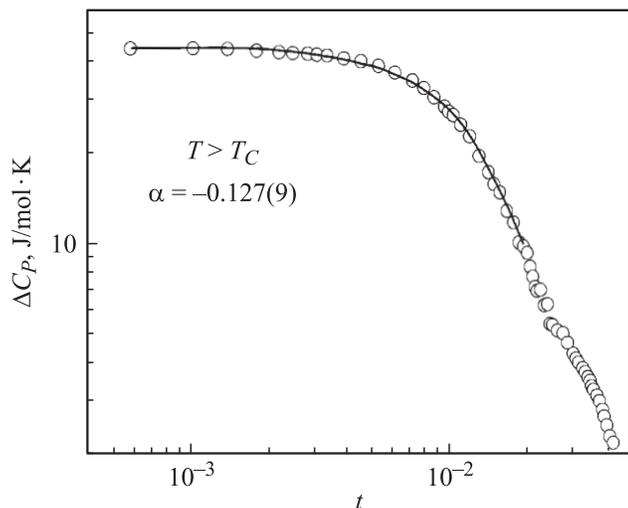
$$\Delta C_p = \frac{A}{\alpha} |t|^{-\alpha}, \quad (2)$$

$$\Delta C_p = \frac{A}{\alpha} |t|^{-\alpha} (1 + D|t|^\theta), \quad (3)$$

где  $A$  — критическая амплитуда теплоемкости,  $D$  — амплитуда коррекции к скейлингу,  $\theta$  — поправочный индекс к скейлингу (в нашем случае  $\theta = 0.55$ , что соответствует модели Гейзенберга [18]),  $\alpha$  — критический индекс теплоемкости,  $t = (T - T_c)/T_c$  — приведенная температура.

При изучении критических свойств важное значение имеет правильное определение критической температуры. Как правило, критическая температура не совпадает ни с максимумом теплоемкости, ни с максимумом восприимчивости [17]. Кроме того, необходимо иметь в виду, что в силу разных причин каждый конкретный образец имеет свою „критическую“ температуру, вследствие чего очень часто результаты расчета критических параметров, где  $T_c$  определяется по максимумам  $C$  и/или  $\chi$ , различаются.

Для определения  $T_c$  мы исходили из предсказания статического скейлинга о равенстве критических индексов  $\alpha = \alpha'$ , определяемых ниже и выше  $T_c$ . В подгруппочном выражении (2) выбор  $T_c$  осуществлялся вблизи максимума теплоемкости таким образом, чтобы при



**Рис. 2.** Зависимость аномальной части теплоемкости от приведенной температуры в двойном логарифмическом масштабе. Сплошная линия соответствует аппроксимации по формуле (3) со значением критического индекса  $\alpha = -0.127$ .

фиксированных значениях  $t_{\max}$  и  $t_{\min}$  значения  $\alpha$  и  $\alpha'$  в пределах расчетной погрешности совпадали при минимальных величинах среднеквадратичного отклонения  $R$ . Найденное таким образом значение критической температуры  $T_C = 293.3 \pm 0.1$  К использовалось нами в качестве критической в последующих аппроксимациях. Точность определения критической температуры  $\pm 0.1$  К мы связали с постоянством критического индекса  $\alpha$  при варьировании  $T_C$  в пределах этой погрешности.

При аппроксимации аномальной части теплоемкости формулой (3) в качестве  $t_{\max}$  бралось значение  $1.8 \cdot 10^{-2}$ , а в качестве  $t_{\min}$  —  $3 \cdot 10^{-3}$  как при  $T > T_C$ , так и при  $T < T_C$ . Выбор данных параметров был обусловлен тем, что при этих значениях было минимальное значение среднеквадратичной ошибки  $R$  при аппроксимации наших данных по формуле (3). Аппроксимация данных при этих значениях  $t_{\max}$  и  $t_{\min}$  дает численное значение  $\alpha = -0.127 \pm 0.009$ , которое близко к теоретически предсказываемой оценке  $\alpha = -0.12$  [17] для изотропных гейзенберговских магнетиков. Рис. 2 демонстрирует поведение аномальной части теплоемкости для манганита  $\text{La}_{0.9}\text{Ag}_{0.1}\text{MnO}_3$  вблизи критической температуры в двойном логарифмическом масштабе. На этом же рисунке показана (сплошная линия) аппроксимация  $\Delta C_P$  по формуле (3) при  $\alpha = -0.127$ . Результаты этой аппроксимации показывают, что вплоть до  $t_{\min} = 3 \cdot 10^{-3}$  критическое поведение теплоемкости манганита  $\text{La}_{0.9}\text{Ag}_{0.1}\text{MnO}_3$  подобно критическому поведению классического гейзенберговского ферромагнетика. Также рассчитаны критические амплитуды теплоемкости. Отношение критических амплитуд до  $A^{+}$ - и после  $A^{-}$ -перехода составило  $A^{+}/A^{-} = 1.146$ , что несколько отличается от величины, предсказанной теорией для изотропных гейзенберговских магнетиков.

Для манганита  $\text{La}_{0.9}\text{Ag}_{0.1}\text{MnO}_3$  мы могли бы ожидать кроссовер от гейзенберговского критического поведения к изинговскому при приближении к  $T_C$ . Для этого мы проводили аппроксимацию для различных значений границ интервала  $t_{\min} - t_{\max}$ . Однако в доступных для аппроксимации границах интервала приведенных температур нами не был обнаружен кроссовер к изинговскому критическому поведению. Для численной оценки температуры возможного кроссовера от гейзенберговского поведения к изинговскому нам неизвестны величины обменного интеграла и параметра анизотропии для данного манганита. Поэтому можно предположить, что мы еще не достигли кроссоверной области. Для ее достижения необходимо провести измерения теплоемкости с более мелким шагом по температуре в непосредственной близости к критической температуре.

Из анализа данных теплоемкости, измеренных при  $T > T_C$ , можно оценить радиус корреляции магнитного параметра порядка в  $\text{La}_{0.9}\text{Ag}_{0.1}\text{MnO}_3$  в окрестности магнитного фазового перехода. Этот размер определяет конкретный вид аномалии как теплоемкости, так и электросопротивления определенного образца. Аналогично процедуре, выполненной в работе [8], флуктуационный вклад выше (+)  $T_C$  описывается следующим выражением:

$$\Delta C_P = C^+(t)^{-\alpha}, \quad (4)$$

где  $C^+ = k_B / (8\pi\xi^3)$  — критическая амплитуда теплоемкости выше  $T_C$ ,  $\alpha$  — критический индекс теплоемкости. Воспользовавшись соотношением (4) и используя данные из рис. 1 для  $\Delta C_P$ , мы получили радиус корреляции магнитного параметра порядка  $\xi \approx 19$  Å. Это значение хорошо согласуется с размерами тепловых ферронов в парамагнитной фазе [19].

Результаты наших исследований критического поведения аномальной части теплоемкости  $\text{La}_{0.9}\text{Ag}_{0.1}\text{MnO}_3$  соответствуют представлениям о нем как об изотропном ферромагнетике.

Таким образом, с помощью скейлинговой теории фазовых переходов исследован магнитный фазовый переход в манганите  $\text{La}_{0.9}\text{Ag}_{0.1}\text{MnO}_3$  вблизи температуры Кюри. Установлен класс универсальности критического поведения — критическое поведение манганита  $\text{La}_{0.9}\text{Ag}_{0.1}\text{MnO}_3$  соответствует поведению классического трехмерного гейзенберговского ферромагнетика. Оценен характерный размер ферромагнитных капель в парамагнитной области.

## Список литературы

- [1] Э.Л. Нагаев. УФН **166**, 833 (1996).
- [2] M.B. Salamon, M. Jaime. Rev. Mod. Phys. **73**, R 5901 (2001).
- [3] A. Oleaga, A. Salazar, D. Prabhakaran et al. Phys. Rev. B **70**, 184 402 (2004).
- [4] M. Tachibana, J. Yamazaki, H. Kawaji et al. Phys. Rev. B **72**, 064 434 (2005).
- [5] A. Oleaga, A. Salazar, D. Prabhakaran et al. J. Phys.: Cond. Matter **17**, 6729 (2005).

- [6] N. Ghosh, S. Rössler, U.K. Rössler et al. *J. Phys.: Cond. Matter* **18**, 557 (2006).
- [7] J. Mira, J. Rivas, M. Vázquez et al. *Phys. Rev. B* **59**, 123 (1999).
- [8] Ш.Б. Абдулвагидов, И.К. Камилов, А.М. Алиев и др. *ЖЭТФ* **123**, 857 (2003).
- [9] J.M. De Teresa, M.R. Ibarra, P. Algarabel et al. *Phys. Rev. B* **65**, 100403(R) (2002).
- [10] Y.X. Zhang, Z.G. Liu, H.H. Zhang, X.N. Xu. *Mater. Lett.* **45**, 91 (2000).
- [11] T. Tang, K.M. Gu, Q.Q. Cao et al. *J. Magn. Magn. Mater.* **222**, 110 (2000).
- [12] Nguyen The Hien, Nguyen Phu Thuy. *Physica B* **319**, 168 (2002).
- [13] L. Pi, M. Hervieu, A. Maignan, C. Martin, B. Raveau. *Solid State Commun.* **126**, 229 (2003).
- [14] А.Г. Гамзатов, А.М. Алиев, А.Б. Батдалов и др. *Письма в ЖТФ* **32**, 16 (2006).
- [15] O.Yu. Gorbenko, O.V. Melnikov, A.R. Kaul et al. *Mat. Sci. Eng. B* **116**, 64 (2005).
- [16] Ш.Б. Абдулвагидов, Г.М. Шахшаев, И.К. Камилов. *ПТЭ* **5**, 134 (1996).
- [17] T. Shnider, J.M. Singer. *Phase transition. Approach to high temperature superconductivity*. Imperial College Press (2000). 432 p.
- [18] И.К. Камилов, А.К. Муртазиев, Х.К. Алиев. *УФН* **169**, 773 (1999).
- [19] М.Ю. Каган, К.И. Кугель. *УФН* **171**, 577 (2001).