

19,05

Магнитотранспортные, теплофизические и магнитокалорические свойства манганита $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.1}\text{MnO}_3$ в магнитных полях до 8 Т

© А.Г. Гамзатов^{1,2}, А.Т. Кадырбардеев¹, Г.М. Алиев¹, Р.Р. Абдуразаков¹,
М.Н. Маркелова³, А.Б. Батдалов¹, А.М. Алиев¹

¹ Институт физики им. Х.И. Амирханова ДФИЦ РАН,
Махачкала, Россия

² Дагестанский государственный университет,
Махачкала, Россия

³ Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
Москва, Россия

E-mail: gamzatov_adler@mail.ru

Поступила в Редакцию 27 марта 2022 г.

В окончательной редакции 27 марта 2022 г.

Принята к публикации 28 марта 2022 г.

Измерены электросопротивление, теплоемкость, температуропроводность, теплопроводность и магнитокалорический эффект поликристаллического образца $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.1}\text{MnO}_3$ в интервале температур 77–350 К и в магнитных полях до 8 Т. Показано, что электросопротивление в парамагнитной фазе можно объяснить в рамках концепции поляронов малого радиуса с энергией активации $E_p = 119$ meV, а поведение электросопротивления в низкотемпературной ферромагнитной фазе предполагает существование нескольких механизмов рассеяния. Наблюдаемая большая величина магниторезистивного эффекта при низких температурах объясняется межгранульным туннелированием электронов проводимости. Обнаружено аномальное скачкообразное изменение решеточной теплоёмкости при фазовом переходе ферромагнетик–парамагнетик. Наблюдаемый ниже температуры Кюри T_C рост теплопроводности и температуропроводности связывается с рассеянием фононов на локальных искажениях Яна–Теллера, которые ослабевают при переходе в ферромагнитную фазу. Магнитокалорический эффект в магнитном поле 8 Т достигает значения $\Delta T_{ad} = 4$ К, а величина эффективности магнитного охлаждения в том же поле равна 261.6 J/kg.

Ключевые слова: манганиты, электросопротивление, теплоемкость, температуропроводность, теплопроводность, магнитокалорический эффект.

DOI: 10.21883/FTT.2022.07.52580.318

1. Введение

Продолжающийся интерес к перовскитным манганитам связан с тем, что они имеют сложную фазовую диаграмму и являются модельными объектами для исследования свойств сильнокоррелированных электронных систем. Наличие в них эффекта колоссального магнитосопротивления (КМС) [1] и магнитокалорического эффекта (МКЭ) [2] предполагает использование их в современных инновационных технологиях. Поэтому комплексное исследование свойств материалов является актуальной задачей и может позволить лучше понять природу наблюдаемых в них эффектов.

Манганиты, допированные одновалентными ионами (Na, K, Ag), обладают рядом существенных отличий от хорошо изученных манганитов $\text{Ln}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$, где А — двухвалентный металл (Ca, Sr, ...). При допировании материнского состава LaMnO_3 одновалентными ионами Ag^+ для сохранения зарядового баланса требуется, чтобы на каждый введенный одновалентный ион Ag^+ два иона Mn^{3+} перешли в состояние Mn^{4+} , что означает сужение фазовой диаграммы $T-x$ вдоль оси x и высокие значения температуры Кюри T_C при малом

уровне допирования ($x < 0.2$) [3,4]. Манганиты, допированные серебром, $\text{La}_{1-x}\text{Ag}_x\text{MnO}_3$ отличаются высокой чувствительностью физических свойств к магнитному полю, эффекты КМС и МКЭ для них весьма велики, а максимумы эффектов проявляются при комнатных температурах [2–7]. Ранее было показано, что нестехиометрические составы $\text{La}_{1-x}\text{Ag}_y\text{MnO}_3$ ($y < x$) обладают рядом преимуществ, наблюдаемые эффекты в них ярко выражены [4,8].

В данном сообщении приводятся результаты комплексного экспериментального исследования свойств поликристаллического образца $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.1}\text{MnO}_3$ в интервале температур T от 80 до 350 К и в магнитных полях до 8 Т. В частности, исследованы электросопротивление ρ , магнитосопротивление $\Delta\rho/\rho_0$, теплоемкость C_p , температуропроводность η , теплопроводность κ , магнитокалорический эффект.

Исследовавшийся образец получен с использованием метода химической гомогенизации по технологии, аналогичной описанной в [5], но отличается от ранее исследованных образцов условиями синтеза. Полученный образец имел однофазную керамическую микроструктуру со средним размером гранул $\sim 1.5 \mu\text{m}$ [9] и обладал ромбо-

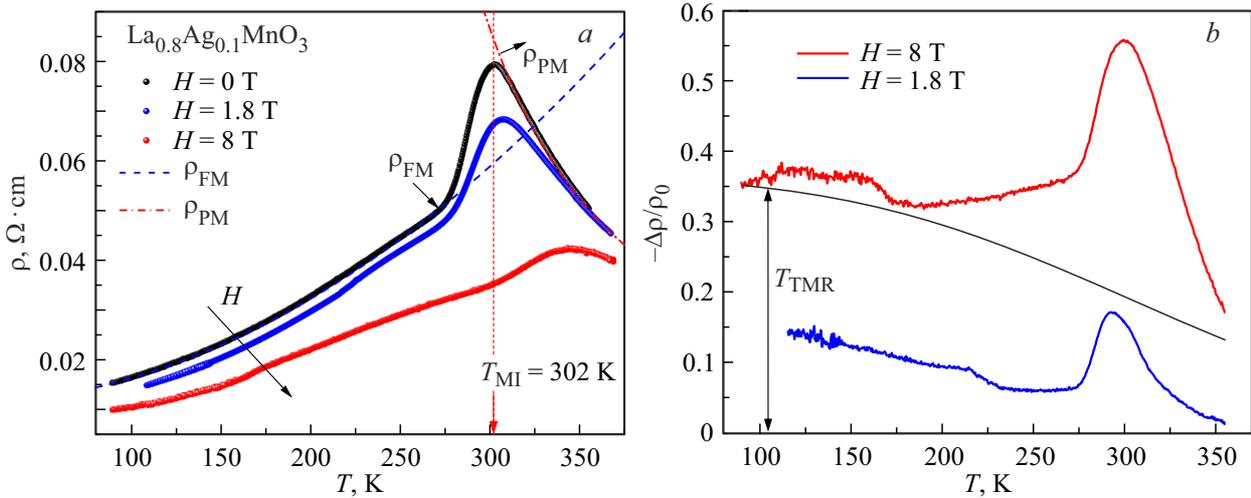


Рис. 1. *a* — температурная зависимость электросопротивления для $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.1}\text{MnO}_3$. *b* — магниторезистивный эффект в полях 1.8 и 8 Т, пунктирная линия соответствует туннельному вкладу в магниторезистивный эффект.

эдрической кристаллической структурой $R\bar{3}c$. Плотность образца $d = 4.23 \text{ g/cm}^3$, что примерно соответствует $\sim 72\%$ от теоретической величины.

Электросопротивление измерялось стандартным четырехзондовым методом, теплоемкость и температуропроводность измерялись методом модуляционной калориметрии (АС-калориметрии). Теплопроводность определялась как их произведение: $\kappa = C_p \eta d$ (d — плотность образца). Прямые измерения МКЭ проводились методом модуляции магнитного поля [10]. В качестве датчиков температур использовались термопары хромель-константан (диаметром 0.05 mm).

2. Результаты и обсуждение

На рис. 1, *a* представлены температурные зависимости электросопротивления образца $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.1}\text{MnO}_3$ в магнитных полях величиной 0, 1.8 и 8 Т, а рис. 1, *b* демонстрирует магниторезистивный эффект. Зависимость электросопротивления от температуры имеет характерный для манганитов колоколообразный вид, связанный с переходом образца из диэлектрической (парамагнитной) в металлическую (ферромагнитную) фазу при $T_{MI} = 302 \text{ K}$. В магнитном поле электросопротивление подавляется во всем интервале температур, демонстрируя тем самым эффект КМС.

В высокотемпературной диэлектрической фазе зависимость $\rho(T)$ носит полупроводниковый характер, может быть интерпретирована на основе концепции поляронов малого радиуса и хорошо аппроксимируется термоактивным законом вида

$$\rho(T) = DT \exp(E_p/k_B T), \quad (1)$$

где E_p — энергия активации полярона, D — не зависящий от температуры коэффициент, k_B — постоянная Больцмана. Аппроксимация экспериментальных

данных с помощью выражения (1) позволяет оценить значения E_p и D : $D = 2.9 \cdot 10^{-6} \text{ } \Omega \cdot \text{cm/K}$, $E_p = 119 \text{ meV}$. Коэффициент D связан с концентрацией носителей заряда n в парамагнитной фазе, в данном случае, поляронов, выражением [11]: $D = 2k_B/3ne^2av$, где a — длина прыжка полярона, которая примерно совпадает с параметрами кристаллической решетки, v — частота оптических фононов, e — заряд электрона. Используя характерные для манганитов значения a и v : $a = 5.4 \text{ } \text{Å}$, $v = 4 \cdot 10^{13} \text{ Hz}$ и экспериментально оцененное значение $D = 2.9 \cdot 10^{-6} \text{ } \Omega \cdot \text{cm/K}$, получаем концентрацию носителей заряда (поляронов) $n = 0.98 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$, значение которой находится в хорошем согласии с ранее полученными данными [4].

Поведение электросопротивления в низкотемпературной ферромагнитной фазе можно описать с помощью выражения, включающего несколько механизмов рассеяния

$$\rho(T) = \rho_0 + AT^2 + BT^{4.5}, \quad (2)$$

где ρ_0 — остаточное электросопротивление, член AT^2 приписывают электрон-электронному рассеянию, $BT^{4.5}$ — рассеянию носителей тока на магнонах. На самом деле уверенно утверждать, что именно так обстоит дело, было бы не совсем корректно. Вклад от межэлектронных столкновений обычно наблюдается при очень низких температурах, и он относительно невелик. Коэффициент A для переходных металлов, на 4–6 порядков меньше, чем в нашем случае ($A = 5.32 \cdot 10^{-6} \text{ } \Omega \cdot \text{cm/K}^2$). Приписываемый электрон-магнонному взаимодействию вклад $BT^{4.5}$ с таким же успехом можно связать и с рассеянием электронов на фононах при низких температурах ($\rho_{e-ph} \propto T^5$). Скорее всего мы имеем дело с наложением нескольких механизмов рассеяния (электрон-электронное, электрон-магнонное, электрон-фононное),

которые в итоге приводят к наблюдаемому виду зависимости $\rho(T)$ в определенной области температур (77–280 К).

В непосредственной близости к фазовому переходу зависимость $\rho(T)$ не описывается выражениями (1) и (2): при переходе образца в низкотемпературную ферромагнитную фазу наблюдается резкое возрастание проводимости, которое не может быть объяснено в рамках рассматриваемых моделей. Однако если предположить, что фазовый переход металл–диэлектрик в данной системе является перколяционным фазовым переходом, наблюдаемое поведение электросопротивления может быть объяснено в рамках теории перколяций [3,12].

Степень влияния магнитного поля на электросопротивление определяется отношением $-\Delta\rho/\rho = ((\rho_H - \rho_0)/\rho_0) \cdot 100\%$, которое определяет величину магниторезистивного эффекта. Как видим из рис. 1, *b*, максимальные значения магниторезистивного эффекта равны $\sim 17\%$ (при температуре 292 К) и $\sim 53\%$ (при 299 К) в магнитных полях 1.8 и 8 Т соответственно. Отличительной особенностью наблюдаемого эффекта магнитосопротивления в исследуемом образце является то, что он проявляется не только вблизи T_C , но и при низких температурах (рис. 1, *b*). Обычно в монокристаллических манганитах эффект КМС наблюдается вблизи температуры фазового перехода, а вдали от T_C справа и слева стремится к нулю. Наблюдаемое поведение можно объяснить керамической природой исследуемого образца. Магниторезистивный эффект в $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.1}\text{MnO}_3$ определяется двумя независимыми механизмами: механизмом двойного обмена вблизи T_C и межгранульным спин-поляризованным туннелированием носителей заряда, вклад которого возрастает с понижением температуры [13,14].

На рис. 2 представлена температурная зависимость теплоемкости в различных магнитных полях (0, 1.8, 8 Т). Видны характерные аномалии вблизи T_C , связанные с переходом из ферромагнитной фазы в парамагнитную при $T_C = 286$ К. В магнитном поле аномалия подавляется, и максимум смещается в сторону высоких температур. Кроме указанных характерных аномалий вблизи T_C наблюдается другая аномалия в поведении $C_p(T)$, заключающаяся в том, что теплоемкость непосредственно до и после фазового перехода как в нулевом поле, так и в полях 1.8 и 8 Т не аппроксимируется непрерывной линией без каких-либо особенностей. Иным словами, наблюдается аномальное скачкообразное изменение решеточной теплоемкости на величину $\Delta C_p \approx 20 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$. В других соединениях системы $\text{La}_{1-x}\text{Ag}_x\text{MnO}_3$ такого рода аномалии ранее не наблюдались [6,15]. Возможно, аномалия имеет и магнитную природу, которая связана с магнитной неоднородностью образца, благодаря которой требуется дополнительная энергия для разрушения оставшейся „вмороженной“ намагниченности, для чего нужны более высокие магнитные поля (более 8 Т). Структурные превращения вблизи T_C мы исключаем.

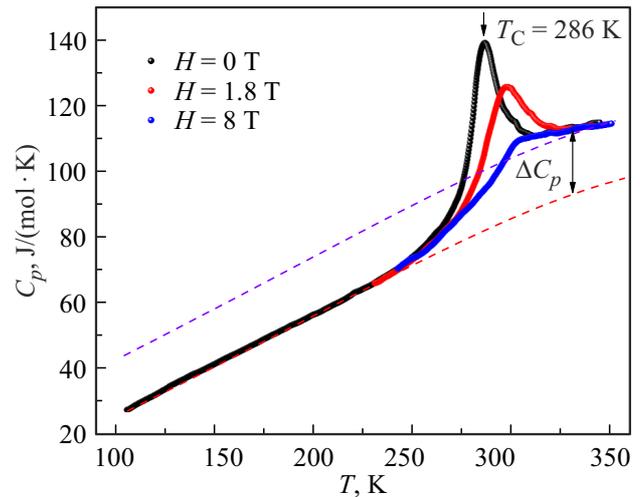


Рис. 2. Температурная зависимость теплоемкости, измеренная в режиме нагрева для образца $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.1}\text{MnO}_3$ в магнитных полях 0, 1.8 и 8 Т.

В любом случае данный вопрос требует дальнейших исследований.

На рис. 3, *a* приведена температурная зависимость температуропроводности $\eta(T)$. Отметим, что температуропроводность характеризует скорость изменения температуры материала в нестационарных тепловых процессах и равна отношению коэффициента теплопроводности к произведению удельной теплоемкости материала на плотность: $\eta = \kappa/C_p d$. Как видно из рис. 3, *a*, $\eta(T)$ убывает с ростом температуры, а вблизи T_C резко меняет наклон, переходя в состояние, почти не зависящее от температуры. Магнитное поле сглаживает кривую $\eta(T)$ и сдвигает температуру изгиба в сторону высоких температур.

Как известно, в материалах с чисто фоновой теплопроводностью зависимость $\eta(T)$, по сути, представляет собой зависимость длины свободного пробега фононов от температуры: $l_{ph}(T) = 3\eta(T)/v_s$, где l_{ph} — длина свободного пробега фононов, v_s — скорость звука. Результаты наших измерений $\rho(T)$ и $\rho(T)$ и закон Видемана–Франца $\kappa_e = LT/\rho$ (L — число Лоренца) позволяют говорить, что мы имеем дело именно с таким случаем, где $\kappa_{ph} \gg \kappa_e$. Взяв характерные значения скорости звука для манганитов $v_s = 5 \cdot 10^5 \text{ m/s}$ [16], мы оценили $l_{ph}(T)$, результат оценки приведен на вставке на рис. 3, *a*. Можно видеть, что ход $l_{ph}(T)$ повторяет $\eta(T)$, а по абсолютной величине не превышает нескольких параметров элементарной ячейки. Физически это означает, что искажения, на которых рассеиваются фононы, должны иметь такой же порядок величины, как и l_{ph} . В качестве таких искажений рассматриваются локальные искажения кристаллической решетки, вызванные эффектом Яна–Теллера.

На рис. 3, *b* приведены температурные зависимости теплопроводности при $H = 0, 1.8$ и 8 Т. Температур-

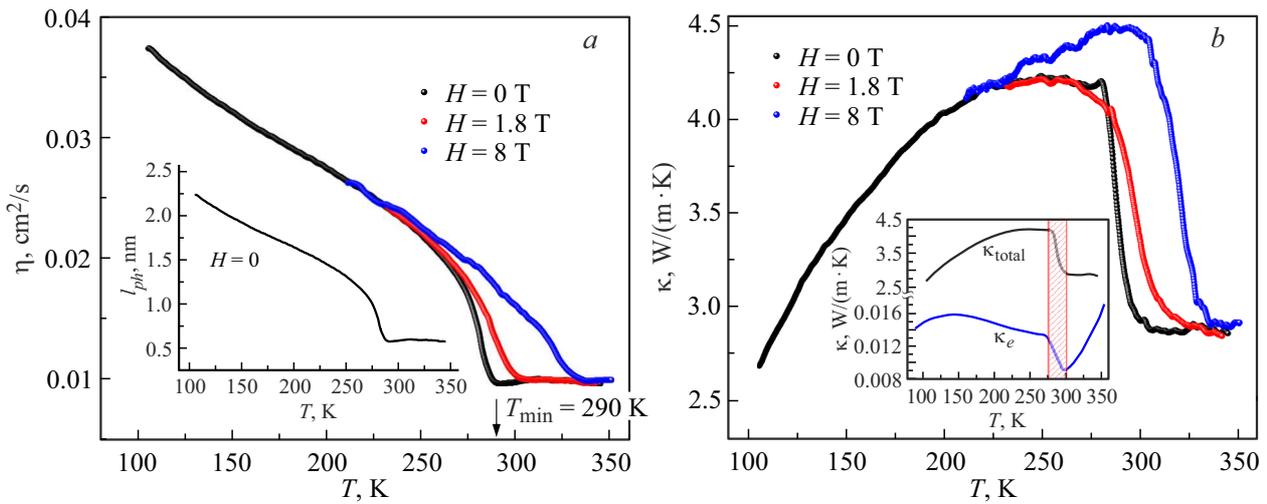


Рис. 3. *a* — температурная зависимость температуропроводности. На вставке — график зависимости $l_{ph} = f(T)$. *b* — температурная зависимость теплопроводности. На вставке — общая и вычисленная на основе соотношения Видемана–Франца электронная теплопроводности, полосой выделен интервал температур, где наблюдаются аномалии.

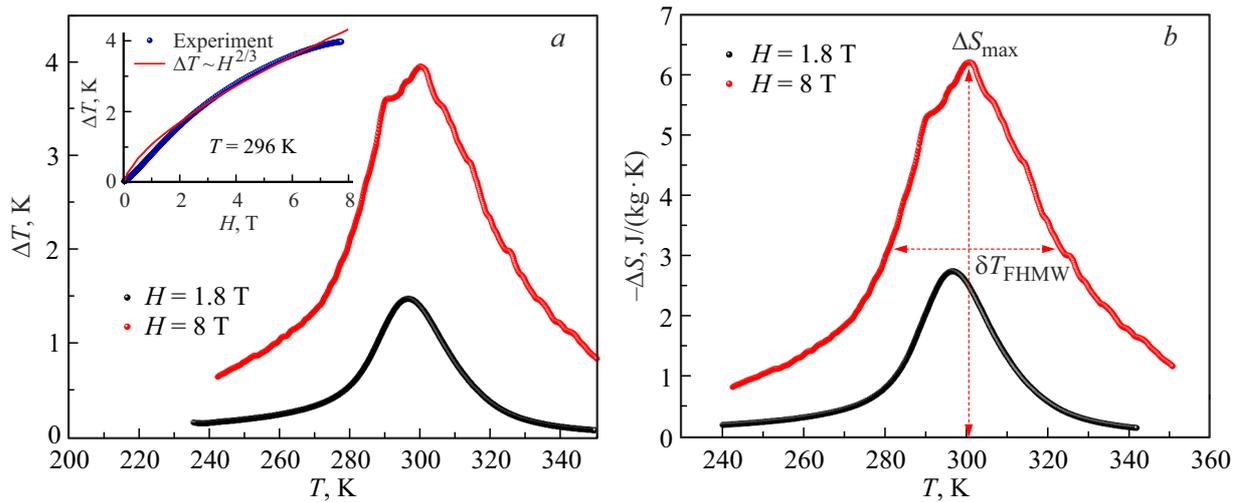


Рис. 4. *a* — температурная зависимость МКЭ для $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.1}\text{MnO}_3$ в полях 1.8 и 8 Т. На вставке приведена зависимость $\Delta T(H)$ при $T = 296$ К. *b* — температурная зависимость изменения энтропии для $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.1}\text{MnO}_3$ в полях 1.8 и 8 Т.

ный ход и относительно низкие значения κ являются характерными для большинства манганитов [17,18]. В высокотемпературной парамагнитной фазе ($T > T_C$) теплопроводность остается постоянной величиной, не зависящей от T . Это соответствует экспериментальным данным по $C_p(T)$ и $l_{ph}(T)$, которые не зависят от T при $T > T_C$, и теории теплопроводности фонового газа, согласно которой $\kappa = (1/3)C_v l_{ph} v_s$. С понижением температуры при переходе в ферромагнитную фазу теплопроводность испытывает скачкообразный рост: $(\kappa_{FM} - \kappa_{PM})/\kappa_{PM} = 0.44$, где κ_{FM}, κ_{PM} — теплопроводности в ферромагнитной и парамагнитной фазах, который связан с уменьшением скорости рассеяния фононов на локальных искажениях октаэдров MnO_6 , вызванных эффектом Яна–Теллера. При переходе в фер-

ромагнитную фазу искажения снимаются, что вызывает резкий рост теплопроводности. Магнитное поле, сохраняя ферромагнитное упорядочение до более высоких температур, подавляет ян-теллеровские искажения, что приводит к росту теплопроводности ниже T_C .

На рис. 4, *a* представлены результаты прямых измерений температурной зависимости МКЭ в полях 1.8 и 8 Т. Максимальная величина МКЭ равна $\Delta T = 1.47$ К и $\Delta T = 4$ К в полях 1.8 и 8 Т соответственно. Эти значения сопоставимы с данными для других соединений состава $\text{La}_{1-x}\text{Ag}_x\text{MnO}_3$ [8], а также манганитов других составов [2]. На вставке на рис. 4, *a* приведена зависимость МКЭ от магнитного поля при $T = 296$ К. Как было показано в [19], полевая зависимость МКЭ вблизи T_C в материалах с фазовыми переходами второго рода

имеет степенной вид: $\Delta S \propto H^n$, где $n = 1$ при $T \ll T_C$, $n = 2$ при $T \gg T_C$ и $n = 0.75$ вблизи T_C . В работе [20] показано, что зависимость $\Delta T_{\max} = f(H)$ для системы $La_{1-x}K_xMnO_3$ в интервале магнитных полей 1.8–8 Т описывается выражением $\Delta T \propto H^{0.64}$. Такое поведение находится в хорошем согласии с предсказаниями теории среднего поля, которая дает зависимость $\Delta S \propto H^{2/3}$ [21]. Зависимость $\Delta T(H)$ для образца $La_{0.8}Ag_{0.1}MnO_3$, приведенная на вставке на рис. 4, а, также хорошо согласуется с предсказаниями теории среднего поля (см. тонкую красную линию на вставке) и показывает, что в данном образце реализуется фазовый переход второго рода.

На рис. 4, б приведены температурные зависимости изменения магнитной энтропии ΔS_M , полученные с помощью соотношения $-\Delta S_M = \Delta T_{ad} C_P(T, H)/T$ [22], где ΔT_{ad} — экспериментальные данные прямых измерений, $C_P(T, H)$ — температурная зависимость теплоемкости в магнитном поле. Максимальная величина изменения энтропии равна 6.21 J/(kg·K) в магнитном поле 8 Т. Оценки эффективности магнитного охлаждения $R_C = \int_{T_1}^{T_2} \Delta S_M(T, H) dT$ в магнитном поле 8 Т показывают, что величина $R_C = 261/6$ J/kg. Полученное значение эффективности магнитного охлаждения в магнитном поле 8 Т для образца $La_{0.8}Ag_{0.1}MnO_3$ хотя и не является рекордным среди манганитов [2,23,24], но делает данный состав привлекательным для технологии магнитного охлаждения, так как максимумы эффекта приходятся на комнатные температуры.

3. Заключение

Таким образом, проведены комплексные исследования магнитотранспортных, теплофизических и магнитокалорических свойств поликристаллического образца $La_{0.8}Ag_{0.1}MnO_3$ в интервале температур 77–350 К и в магнитных полях до 8 Т. Показано, что в парамагнитной области поведение электросопротивления укладывается в рамки концепции поляронов малого радиуса с энергией активации $E_p = 119$ meV. Электросопротивление в ферромагнитной фазе хорошо описывается выражением, включающим несколько механизмов рассеяния. Проведена оценка концентрации носителей заряда в парамагнитной диэлектрической фазе. Наблюдаемая большая величина магниторезистивного эффекта при низких температурах объясняется межгранульным туннелированием электронов.

Обнаружено аномальное поведение теплоемкости, заключающееся в скачкообразном изменении решеточной части теплоемкости при фазовом переходе из ферромагнитной фазы в парамагнитную на величину $\Delta C_p = 20$ J/(mol·K). Наблюдаемые при $T = T_C$ аномалии в теплопроводности и температуропроводности связываются с уменьшением скорости рассеяния фононов на искажениях Яна–Теллера, в ферромагнитной фазе. Показано, что в манганите $La_{0.8}Ag_{0.1}MnO_3$ наблюдается

большое значение МКЭ ($\Delta T = 4$ К при $\Delta H = 8$ Т) вблизи комнатных температур, что делает данный материал возможным кандидатом в качестве рабочего тела для устройств магнитного охлаждения.

Благодарности

Экспериментальные исследования были проведены совместно со студентами 4 курса (А.Т. Кадырбардеев, Г.М. Алиев, Р.Р. Абдуразаков) кафедры Инженерной физики ФФ Дагестанского государственного университета в рамках спецпрактикума „Методы исследования материалов и структур электроники“.

Финансирование работы

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и ВАНТ в рамках научного проекта № 20-58-54006.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] V. Markovich, A. Wisniewski, H. Szymczak. *Handb. Magn. Mater.* **22**, 1 (2014).
- [2] M.-H. Phan, S.-C. Yu. *J. Magn. Magn. Mater.* **308**, 325 (2007).
- [3] L. Pi, M. Hervieu, A. Maignan, C. Martin, B. Raveau. *Solid State Commun.* **126**, 229 (2003).
- [4] И.К. Камиллов, А.Г. Гамзатов, А.М. Алиев, А.Б. Батдалов, Ш.Б. Абдулвагидов, О.В. Мельников, О.Ю. Горбенко, А.Р. Кауль. *ЖЭТФ* **132**, 4, 885 (2007).
- [5] O.Yu. Gorbenko, O.V. Melnikov, A.R. Kaul. *Mater. Sci. Eng. B* **116**, 64 (2005).
- [6] А.Г. Гамзатов, А.Б. Батдалов, А.Р. Кауль, О.В. Мельников. *ФТТ* **53**, 1, 170 (2011).
- [7] A.G. Gamzatov, A.B. Batdalov, I.K. Kamilov, A.R. Kaul, N.A. Babushkina. *Appl. Phys. Lett.* **102**, 032404 (2013).
- [8] I.K. Kamilov, A.G. Gamzatov, A.M. Aliev, A.B. Batdalov, A.A. Aliverdiev, Sh.B. Abdulvagidov. *J. Phys. D* **40**, 4413 (2007).
- [9] А.Г. Гамзатов, С.А. Гудин, Т.Р. Арсланов, М.Н. Маркелова, А.Р. Кауль. *Письма ЖЭТФ* **115**, 218 (2022).
- [10] А.М. Алиев, А.Б. Батдалов. *Письма ЖЭТФ* **90**, 10, 736 (2009).
- [11] D.C. Worledge, G.J. Snyder, M.R. Beasley, T.H. Geballe. *J. Appl. Phys.* **80**, 5158 (1996).
- [12] A.G. Gamzatov, I.K. Kamilov. *J. Alloys Compd.* **513**, 334 (2012).
- [13] А.Г. Гамзатов, А.Б. Батдалов, О.В. Мельников, О.Ю. Горбенко. *ФНТ* **35**, 290 (2009).
- [14] А.Г. Гамзатов, Т.А. Гаджимурадов, Ж. Ли, Л. Пи, Ю. Чжан. *ЖЭТФ* **149**, 172 (2016).
- [15] А.Г. Гамзатов, Ш.Б. Абдулвагидов, А.М. Алиев, А.Б. Батдалов. *Письма ЖЭТФ* **86**, 393 (2007).
- [16] Р.И. Зайнуллина, Н.Г. Бебенин, А.М. Бурханов, В.В. Устинов, Я.М. Муковский, А.А. Арсенов. *Письма ЖЭТФ* **74**, 121 (2001).

- [17] J.L. Cohn, J.J. Neumeier, C.P. Popoviciu, K.J. McClellan, Th. Leventouri. *Phys. Rev. B* **56**, R8495 (1997).
- [18] D.W. Visser, A.P. Ramirez, M.A. Subramanian. *Phys. Rev. Lett.* **78**, 3947 (1997).
- [19] V. Franco, J.S. Blázquez, A. Conde. *Appl. Phys. Lett.* **89**, 222512 (2006).
- [20] A.G. Gamzatov, A.M. Aliev, A.R. Kaul. *J. Alloys Compd.* **710**, 292 (2017).
- [21] H. Oesterreicher, F.T. Parker. *J. Appl. Phys.* **55**, 4334 (1984).
- [22] M. Tishin, K.A. Gschneidner, Jr., V.K. Pecharsky. *Phys. Rev. B* **59**, 503 (1999).
- [23] A.G. Gamzatov, A.B. Batdalov, A.M. Aliev, P.D.H. Yen, S.V. Gudina, V.N. Neverov, T.D. Thanh, N.T. Dung, S.-C. Yu, D-H. Kim, M.H. Phan. *J. Magn. Magn. Mater.* **513**, 167209 (2020).
- [24] A.G. Gamzatov, A.M. Aliev, P.D.H. Yen, K.X. Hau, Kh.E. Kamaludinova, T.D. Thanh, N.T. Dung, S.-C. Yu. *J. Magn. Magn. Mater.* **474**, 477 (2019).

Редактор Е.Ю. Флегонтова