

05,19

Критическое поведение теплоемкости манганита $\text{La}_{0.87}\text{K}_{0.13}\text{MnO}_3$ © А.Г. Гамзатов¹, А.М. Алиев¹, К.Ш. Хизриев¹, И.К. Камилов¹, А.С. Манкевич², И.Е. Корсаков²¹ Институт физики им. Х.И. Амирханова ДагНЦ РАН,
Махачкала, Россия² Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
Москва, Россия

E-mail: gamzatov_adler@mail.ru

(Поступила в Редакцию 13 апреля 2011 г.)

Измерена теплоемкость манганита $\text{La}_{0.87}\text{K}_{0.13}\text{MnO}_3$ в интервале температур 80–350 К. Изучена природа ферромагнитного фазового перехода и критические свойства теплоемкости вблизи температуры Кюри. Установлены закономерности изменения универсальных критических параметров вблизи точки фазового перехода. Рассчитанные критические индекс и амплитуды теплоемкости с учетом поправок к скейлингу ($\alpha = -0.13$, $A^+/A^- = 1.178$) соответствуют критическому поведению 3D-модели Гейзенберга.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ (№ 09-08-96533, 11-02-01124-а) и программы ОФН РАН „Сильнокоррелированные электроны в твердых телах и структурах“.

1. Введение

Исследование природы фазовых переходов в магнитных материалах было и остается одним из актуальных направлений в физике конденсированного состояния. Особенно интересным является изучение фазовых переходов в перовскитных манганитах, поскольку конкуренция между электрическими, решеточными и магнитными степенями свободы в этих материалах приводит к эффекту колоссального магнетосопротивления (КМС) вблизи температуры фазового перехода. Для объяснения эффекта КМС, а также объяснения перехода металл–диэлектрик в манганитах привлекают модели двойного обмена, фазового расслоения и ян-теллеровские искажения. Сложность манганитов ставит препятствия при определении типа фазового перехода, по поводу которого в литературе существуют довольно противоречивые выводы. Это связано с тем, что большая часть работ по манганитам посвящена исследованию эффекта КМС. Изучению же природы фазовых переходов на основе различных теплофизических параметров (намагниченность, восприимчивость, теплоемкость и т.д.) с расчетом значений универсальных критических параметров уделяется недостаточное внимание. Хотя наблюдается некоторый интерес к изучению критического поведения намагниченности и восприимчивости с расчетом критических индексов β и γ ([1–8] и ссылки в них), в отношении исследования критического поведения теплоемкости ситуация иная. Отсутствие исследований критического поведения теплоемкости можно объяснить трудностями, возникающими при постановке и проведении прецизионных экспериментов по измерению теплоемкости в окрестности критической точки.

Известные нам работы [9–16], посвященные исследованию критического поведения теплоемкости манганитов вблизи температуры фазового перехода, показывают довольно противоречивые результаты. Так, в работе [9],

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 α соответствует 3D-модели Гейзенберга, а при $x > 0.28$, когда упорядочение ферромагнитное, — 3D-модели Изинга, в интервале $0.1 \leq x < 0.28$ систему трудно описывать в рамках какого-либо класса универсальности. В то же время исследование критического поведения теплоемкости системы $\text{La}_{1-x}\text{Ag}_x\text{MnO}_3$ показало, что класс универсальности критического поведения данной системы не зависит от концентрации Ag и соответствует 3D-модели Гейзенберга для $x = 0.1, 0.15$ и 0.2 [10]. Большинство материнских составов LnMnO_3 ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Y}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Ca}$) по значениям критических индексов теплоемкости и по отношениям критических амплитуд также соответствует гензенберговскому 3D-классу универсальности критического поведения [11–13]. Такой разброс критических индексов можно объяснить как разными подходами при анализе критического поведения теплоемкости, так и различными температурными интервалами анализа критического поведения.

Настоящая работа посвящена количественной оценке критического поведения теплоемкости манганита $\text{La}_{0.87}\text{K}_{0.13}\text{MnO}_3$ вблизи температуры Кюри. Отметим, что интенсивные исследования манганитов с замещающими одновалентными ионами начаты не так давно; в частности, подробно исследована система $\text{La}_{1-x}\text{Ag}_x\text{MnO}_3$ [8,10,17]; работ, посвященных исследованию теплоемкости системы $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{MnO}_3$, всего несколько [18,19], а исследования критических свойств калийзамещенных манганитов и вовсе отсутствуют. Основным преимуществом манганитов, легированных однозарядными катионами ($\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Ag}^+$), по сравнению с манганитами, легированными двухзарядными катионами ($\text{Sr}^{2+}, \text{Ca}^{2+}, \text{Ba}^{2+}$), является их высокая чувствительность к магнитному полю при комнатной

температуре, что позволяет в более слабых, широко доступных экспериментаторам полях исследовать проявляющиеся в них фундаментальные физические закономерности. Этим составам манганитов наряду с эффектом КМС присущи и большие значения магнитокалорического эффекта, что обуславливает повышенный интерес исследователей к этим материалам с точки зрения прикладных исследований.

2. Результаты и обсуждение

Исследуемый образец $\text{La}_{0.87}\text{K}_{0.13}\text{MnO}_3$ представляет собой плотную керамику со средним размером гранул 200 нм. Подробная информация об условиях синтеза образцов $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{MnO}_3$ и результаты структурных исследований приведены в работе [20].

На рис. 1 представлены результаты измерения температурной зависимости теплоемкости $\text{La}_{0.87}\text{K}_{0.13}\text{MnO}_3$ в интервале температур 100–350 К. Как видно из рисунка, теплоемкость $\text{La}_{0.87}\text{K}_{0.13}\text{MnO}_3$ подчиняется дебаевским представлениям о теплоемкости твердых тел, за исключением аномальной области, располагающейся в интервале 260–315 К и связанной с фазовым переходом ферромагнетик–парамагнетик. Непрерывное изменение теплоемкости в области перехода позволяет говорить о магнитном фазовом переходе второго рода, а ярко выраженная λ -образная форма пика теплоемкости — о существенном влиянии термодинамических флуктуаций на теплоемкость $\text{La}_{0.87}\text{K}_{0.13}\text{MnO}_3$ в области фазового перехода. Температура фазового перехода (максимума теплоемкости) оказалась равной $T_{\text{max}} \approx 308$ К. Величина скачка теплоемкости в области фазового перехода составляет $\Delta C_p(T_{\text{max}}) \approx 24 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$, а ширина перехода в середине пика — $\Delta T \approx 12$ К.

На вставке к рис. 1 приведена аппроксимация критического поведения теплоемкости вблизи темпе-

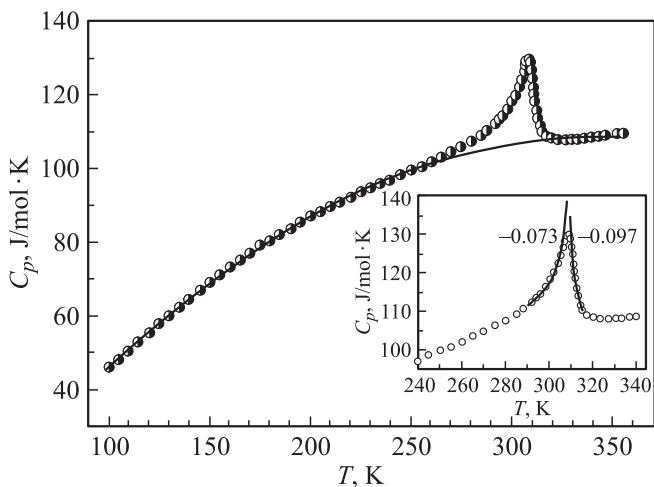


Рис. 1. Температурная зависимость теплоемкости образцов $\text{La}_{0.87}\text{K}_{0.13}\text{MnO}_3$. Линия соответствует регулярной части, описываемой выражением (1).

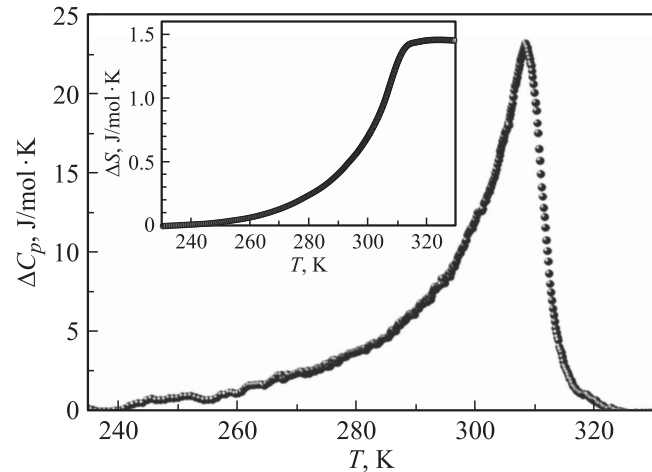


Рис. 2. Аномальная часть теплоемкости $\text{La}_{0.87}\text{K}_{0.13}\text{MnO}_3$. На вставке — температурная зависимость изменения энтропии, связанного с фазовым переходом.

ратуры фазового перехода с помощью выражения $C_p = (A/\alpha)|t|^{-\alpha}$. Как видим, значения критических индексов до ($\alpha' = -0.073$) и после ($\alpha = -0.097$) фазового перехода несколько различаются и близки к гейзенбергскому классу универсальности. Для более подробной количественной оценки критического поведения вблизи T_C была выделена аномальная часть теплоемкости ΔC_p (рис. 2) посредством вычитания из измеренной зависимости теплоемкости C_p регулярной части теплоемкости C_B , интерполированной алгебраическим полиномом третьей степени с помощью метода наименьших квадратов

$$C_B = A_0 + A_1T + A_2T^2 + A_3T^3 \quad (1)$$

с коэффициентами $A_0 = -19.31973 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$, $A_1 = 0.7727 \text{ J/mol} \cdot \text{K}^2$, $A_2 = -0.00127 \text{ J/mol} \cdot \text{K}^3$, $A_3 = -3.1781 \cdot 10^{-7} \text{ J/mol} \cdot \text{K}^4$. Температурная зависимость изменения энтропии, связанного с фазовым переходом ферромагнетик–парамагнетик, определялась с помощью формулы $\Delta S(T) = \int (\Delta C_p/T) dT$ и приведена на вставке к рис. 2. Видно, что значение $1.47 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$, полученное для энтропии перехода, значительно меньше теоретической оценки $\Delta S = R \ln(2S + 1) = 11.8 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$. Такая разница в реальных значениях и теоретических оценках величины энтропии перехода является характерной для манганитов [21,22].

Наши предыдущие исследования критического поведения теплоемкости манганитов керамической природы [10,17] показали, что наиболее удовлетворительные значения критических индексов (относятся к одному из классов универсальности) получались при аппроксимации критического поведения выражением, учитывающим коррекции к скейлингу, поэтому для описания критического поведения аномальной части теплоемкости ΔC_p

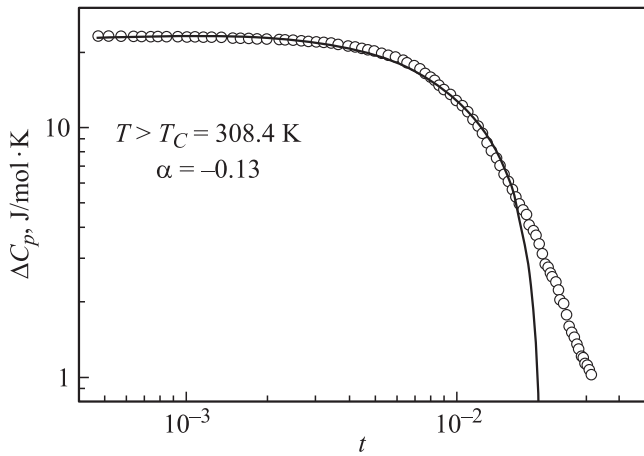


Рис. 3. Зависимость аномальной части теплоемкости от приведенной температуры ($T > T_C$). Линия соответствует аппроксимации экспериментальных результатов формулой (2).

мы воспользовались следующим выражением [10,17]:

$$\Delta C_p = \frac{A}{\alpha} |t|^{-\alpha} (1 + D|t|^\theta), \quad (2)$$

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

При изучении критических свойств важное значение имеет правильное определение критической температуры. В ряде случаев критическая температура не совпадает ни с максимумом теплоемкости, ни с максимумом восприимчивости. Кроме того, необходимо иметь в виду, что в силу разных причин каждый конкретный образец имеет свою „критическую“ температуру. Вследствие этого очень часто результаты расчета критических параметров, где T_C определяется по максимумам C и/или χ , различаются.

Для определения T_C мы исходили из предсказания статического скейлинга о равенстве критических индексов $\alpha = \alpha'$, определяемых ниже и выше T_C . В подгруппном выражении (2) выбор T_C осуществлялся вблизи максимума теплоемкости таким образом, чтобы при фиксированных значениях границ температурных интервалов t_{\max} и t_{\min} значения α и α' в пределах расчетной погрешности совпадали при минимальных величинах среднеквадратичного отклонения R . Найденное таким образом значение критической температуры $T_C = 308.4 \pm 0.1$ К использовалось нами в качестве критического в последующих аппроксимациях. Точность определения критической температуры ± 0.1 К мы связали с постоянством критического индекса α при варьировании T_C в пределах этой погрешности.

Аппроксимация критического поведения теплоемкости была проведена с помощью нелинейного метода наименьших квадратов (рис. 3). При аппроксимации

аномальной части теплоемкости формулой (2) в качестве t_{\max} бралось значение $1.2 \cdot 10^{-2}$, а в качестве t_{\min} — $5.6 \cdot 10^{-4}$ как при $T > T_C$, так и при $T < T_C$. Выбор был обусловлен тем, что эти значения обеспечивали минимальную среднеквадратичную ошибку R при аппроксимации наших данных по формуле (2). Аппроксимация данных при этих значениях t_{\max} и t_{\min} дает численное значение $\alpha = -0.13 \pm 0.003$, близкое к теоретически предсказываемой оценке $\alpha = -0.115$ для изотропных гейзенберговских магнетиков. Рис. 3 демонстрирует поведение аномальной части теплоемкости для манганита $\text{La}_{0.87}\text{K}_{0.13}\text{MnO}_3$ вблизи критической температуры в двойном логарифмическом масштабе при $T > T_C$. На этой же рисунке приведена (сплошная линия) аппроксимация ΔC_p по формуле (2) при $\alpha = -0.13$. Результаты этой аппроксимации показывают, что вплоть до $t_{\min} = 5.6 \cdot 10^{-4}$ критическое поведение теплоемкости манганита $\text{La}_{0.87}\text{K}_{0.13}\text{MnO}_3$ подобно критическому поведению классического гейзенберговского ферромагнетика. Также рассчитаны критические амплитуды теплоемкости. Отношение критических амплитуд до A^- и после A^+ перехода составило $A^+/A^- = 1.178$, что несколько отличается от предсказанной теорией для изотропных гейзенберговских магнетиков величины.

Из полученных значений критического индекса теплоемкости α и отношений критических амплитуд A^+/A^- нами найдены пространственная размерность d магнитного параметра порядка и количество его компонент n . Значение d с хорошей точностью совпадает с реальной физической пространственной размерностью магнитной подсистемы исследованных в настоящей работе манганитов (система, как известно, является кубической). Оценка числа компонент магнитного параметра порядка с помощью выражения $A^+/A^- = n/2^{d/2}$ дает значение $n = 3$. Эти значения $d = n = 3$ подтверждают принадлежность критического поведения теплоемкости исследованного нами образца $\text{La}_{0.87}\text{K}_{0.13}\text{MnO}_3$ к классу универсальности классического 3D-гейзенберговского ферромагнетика [23].

3. Заключение

С помощью скейлинговой теории фазовых переходов вблизи температуры Кюри проведен количественный анализ критического поведения теплоемкости манганита $\text{La}_{0.87}\text{K}_{0.13}\text{MnO}_3$ с расчетом критического индекса теплоемкости α . Полученные значения критических параметров показывают, что критическое поведение манганита $\text{La}_{0.87}\text{K}_{0.13}\text{MnO}_3$ соответствует модели классического трехмерного гейзенберговского ферромагнетика.

Список литературы

- [1] M.H. Phan, V. Franko, N.S. Bingham, H. Srikanth, N.H. Hur, S.C. Yu. *J. Alloys. Comp.* **508**, 238 (2010).
- [2] V.M. Kalita, A.F. Lozenko, S.M. Ryabchenko, P.O. Trotsenko, A.I. Tovstolytkin, A.M. Pogorily. *Ukr. J. Phys.* **54**, 157 (2009).

- [3] A.K. Pramanik, A. Bamerjee. *Phys. Rev. B* **79**, 214 426 (2009).
- [4] W. Jiang, X.Z. Zhou, G. Williams, Y. Mukovskii, K. Glazyrin. *Phys. Rev. B* **78**, 144 409 (2008).
- [5] W. Jiang, X.Z. Zhou, G. Williams, Y. Mukovskii, K. Glazyrin. *Phys. Rev. B* **77**, 064 424 (2008).
- [6] J. Yang, Y. Lee, Y. Li. *Phys. Rev. B* **76**, 054 442 (2007).
- [7] B. Samantaray, S. Ravi, A. Perumal. *J. Magn. Magn. Mater.* **322**, 3391 (2010).
- [8] M. Kar, A. Perumal, S. Ravi. *Phys. Status Solidi B* **243**, 1908 (2006).
- [9] A. Oleaga, A. Salazar, D. Prabhakaran, A.T. Boothroyd. *Phys. Rev. B* **70**, 184 402 (2004).
- [10] A.G. Gamzatov, K.Sh. Khizriev, A.B. Batdalov, Sh.B. Abdulvagidov, A.M. Aliev, O.V. Mel'nikov, O.Y. Gorbenko. *Low Temp. Phys.* **35**, 214 (2009).
- [11] J.A. Souza, J.J. Neumeier, B.D. While, Yi-Kou Yu. *Phys. Rev. B* **81**, 172 410 (2010).
- [12] A. Oleaga, A. Salazar, D. Prabhakaran, A.T. Boothroyd. *J. Phys.: Cond. Matter* **17**, 6729 (2005).
- [13] M. Tachibana, J. Yamazaki, H. Kawaji, T. Atake. *Phys. Rev. B* **72**, 064 434 (2005).
- [14] L. Chen, J.H. He, Y. Mei, Y.Z. Cao, W.W. Xia, H.F. Xu, Z.W. Zhu, Z.A. Xu. *Physica B* **404**, 1879 (2009).
- [15] N. Kumar, H. Kishan, A. Rao, V.P.S. Awana. *J. Appl. Phys.* **107**, 083 905 (2010).
- [16] T.L. Phan, P.Q. Thanh, N.H. Sinh, K.W. Lee, S.C. Yu. *Current Appl. Phys.* **11**, 830 (2011).
- [17] А.Г. Гамзатов, К.Ш. Хизриев, А.М. Алиев, Ш.Б. Абдулвагидов. *ФТТ* **52**, 313 (2010).
- [18] K.Q. Wang, Y.X. Wang, A. Junod, K.Q. Ruan, G.G. Qian, M. Yu, L.Z. Cao. *Phys. Status Solidi B* **223**, 673 (2001).
- [19] А.М. Алиев, А.Г. Гамзатов, А.Б. Батдалов, А.С. Манкевич, И.Е. Корсаков. *ЖЭТФ* **139**, 529 (2011).
- [20] А.М. Алиев, А.Г. Гамзатов, А.Б. Батдалов, А.С. Манкевич, И.Е. Корсаков. *Physica B* **406**, 885 (2011).
- [21] А.Г. Гамзатов, Ш.Б. Абдулвагидов, А.М. Алиев, А.Б. Батдалов, О.В. Мельников, О.Ю. Горбенко. *Письма в ЖЭТФ* **86**, 393 (2007).
- [22] А.М. Алиев, А.Б. Батдалов, А.Г. Гамзатов. *ФНТ* **36**, 217 (2010).
- [23] M.E. Fisher. *Rev. Mod. Phys.* **46**, 597 (1974).