

## Критическое поведение теплоемкости манганитов, допированных Ag

© А.Г. Гамзатов, К.Ш. Хизриев, А.М. Алиев, Ш.Б. Абдулвагидов

Институт физики им. Х.И. Амирханова ДагНЦ РАН,  
Махачкала, Россия

E-mail: gamzatov\_adler@mail.ru

(Поступила в Редакцию 16 июня 2009 г.)

Исследовано критическое поведение теплоемкости манганитов, допированных серебром. Установлены закономерности изменения универсальных критических параметров вблизи точки фазового перехода. Показано, что класс универсальности критического поведения теплоемкости для системы  $\text{La}_{1-x}\text{Ag}_x\text{MnO}_3$  ( $y \leq x$ ) не зависит ни от концентрации серебра, ни от условий синтеза.

Работа поддержана РФФИ (грант № 06-02-96612) и программой ОФН РАН.

Несмотря на обилие теоретических моделей и большой объем накопленного экспериментального материала, механизмы, лежащие в основе появления эффекта колоссального магнитосопротивления (КМС) в манганитах, до конца не установлены, и остается довольно большой круг задач, для решения которых требуются дальнейшие исследования. К тому же манганиты представляют собой превосходный модельный объект для исследования фундаментальных физических свойств сильно коррелированных электронных систем. В манганитах проявляется сильная взаимосвязь магнитной, решеточной и электронной подсистем твердого тела. Чтобы иметь более глубокие представления о переходе металл–диэлектрик и механизмах возникновения эффекта КМС, важно полностью понять природу магнитного фазового перехода. Один из подходов состоит в подробном изучении критического поведения намагниченности, восприимчивости и теплоемкости вблизи температуры магнитного фазового перехода. Экспериментальных работ, посвященных исследованию критического поведения с расчетом критических индексов намагниченности ( $\beta$ ) и восприимчивости ( $\gamma$ ), довольно много, чего нельзя сказать о критическом индексе теплоемкости ( $\alpha$ ). Нам известны всего несколько работ [1–3], посвященных изучению критического поведения теплоемкости манганитов в окрестности температуры магнитного фазового перехода. В литературе подробно исследовано критическое поведение теплоемкости „материнских“ манганитов  $\text{RMnO}_3$  ( $R = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Y}$ ) [1,2] и системы  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  [3]. Следует отметить, что полученные критические индексы теплоемкости для всех „материнских“ составов  $\text{LaMnO}_3$ ,  $\text{PrMnO}_3$ ,  $\text{NdMnO}_3$  [1],  $\text{YMnO}_3$  [2] близки к теоретическому значению, соответствующему 3D-Гейзенберговскому классу универсальности критического поведения. А для системы  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  в зависимости от уровня допирования наблюдается довольно широкий спектр критических индексов. Так, по данным работы [3], при  $x < 0.1$  значение критического индекса  $\alpha$  соответствует 3D-модели Гейзенберга, а при  $x > 0.28$  — 3D-модели

Изинга, в интервале  $0.1 \leq x \leq 0.28$  значения  $\alpha$  не соответствуют какому-либо одному классу универсальности критического поведения. Следует отметить, что для системы  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  такой же разброс значений критических индексов с концентрацией стронция наблюдается и по данным магнитных измерений (намагниченности, восприимчивости). Это обстоятельство указывает на то, что имеются определенные проблемы количественной оценки критических параметров манганитов и влияния допирования на значения критических индексов и амплитуд.

В последние годы интенсивно исследуются манганиты, замещенные одновалентными ионами, в частности серебром. Проведенные нами исследования электро- и теплофизических свойств манганитов, допированных серебром, показали, что для них характерны большие значения эффекта КМС [4,5] и магнитокалорического эффекта [6], и максимумы этих эффектов находятся вблизи комнатной температуры. Исследование температурной зависимости теплоемкости манганитов  $\text{La}_{1-x}\text{Ag}_x\text{MnO}_3$  в зависимости от концентрации серебра и магнитного поля выявило аналогию между влиянием магнитного поля и допированием [7].

Ранее нами [8,9] было подробно исследовано критическое поведение теплоемкости манганита  $\text{La}_{0.9}\text{Ag}_{0.1}\text{MnO}_3$  (с условиями синтеза:  $T = 1100^\circ\text{C}$ ,  $P(\text{O}_2) = 1 \text{ bar}$ ,  $\tau = 5 \text{ h}$ ) вблизи температуры магнитного фазового перехода  $T_c$  в интервале температур  $3 \cdot 10^{-3} \leq t \leq 1.8 \cdot 10^{-2}$  ( $t = (T - T_c)/T_c$  — приведенная температура). В результате этого исследования получено численное значение критического индекса теплоемкости  $\alpha = -0.127 \pm 0.009$ , которое близко к теоретически предсказанной оценке  $\alpha = -0.12$  для 3D-модели Гейзенберга.

Настоящая работа посвящена исследованию критического поведения теплоемкости манганитов  $\text{La}_{0.9}\text{Ag}_{0.1}\text{MnO}_3$ ,  $\text{La}_{0.85}\text{Ag}_{0.15}\text{MnO}_3$ ,  $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{MnO}_3$  и  $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.15}\text{MnO}_3$ .

Исследование эффекта колоссального магнитосопротивления и магнитокалорического эффекта в мангани-

тах  $\text{La}_{1-x}\text{Ag}_y\text{MnO}_3$  показало [4–6], что дефицит лантана приводит к их увеличению. Так, состав  $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.15}\text{MnO}_3$  имеет наибольшее значение магнитокалорического эффекта [6] и рекордное для данной системы значение эффекта КМС ( $\Delta\rho/\rho \approx 57\%$  в магнитном поле 11 кОе) [4,5]. Поэтому представляет интерес и исследование критического поведения теплоемкости лантан-дефицитного манганита  $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.15}\text{MnO}_3$ .

Исследованные образцы представляли собой керамику со средним размером гранул  $1\ \mu\text{m}$  и плотностью  $4.60\text{--}4.95\ \text{g/cm}^3$ . Подробно технология синтеза образцов описана в работе [4], здесь отметим, что условия спекания для всех исследованных образцов были следующими:  $T = 1100^\circ\text{C}$ ,  $P(\text{O}_2) = 1\ \text{bar}$ ,  $\tau = 20\ \text{h}$ . Следует отметить, что существенное влияние на физические свойства манганитов оказывает стехиометрия по кислороду. Методом йодометрического титрования была определена кислородная стехиометрия для образца  $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{MnO}_{2.98}$ . К сожалению, точными данными по кислородному индексу для остальных образцов мы не располагаем. Теплоемкость измерялась оригинальной версией метода *ас*-калориметрии [10].

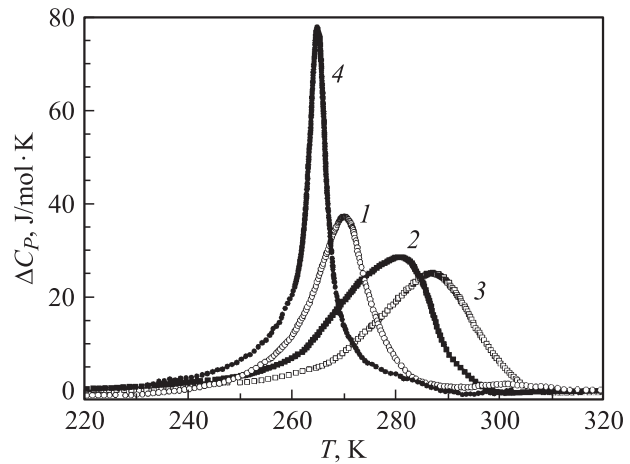
Для количественной оценки параметров критического поведения теплоемкости вблизи  $T_C$  была выделена аномальная часть теплоемкости  $\Delta C_P$  посредством вычитания из измеренной теплоемкости  $C_P$  [5,7] ее регулярной части  $C_B$ , представляющей собой аппроксимацию алгебраическим полиномом третьей степени измеренной теплоемкости  $C_P$ .

На рис. 1 представлена аномальная часть теплоемкости в зависимости от температуры для образцов  $\text{La}_{0.9}\text{Ag}_{0.1}\text{MnO}_3$ ,  $\text{La}_{0.85}\text{Ag}_{0.15}\text{MnO}_3$ ,  $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{MnO}_3$  и  $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.15}\text{MnO}_3$ . Как видно из этого рисунка, в области магнитного фазового перехода четко выражена аномалия. С ростом концентрации Ag аномальная часть теплоемкости уменьшается, а температура максимума смещается в сторону более высоких температур. Для лантан-дефицитного образца  $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.15}\text{MnO}_3$  температура максимума теплоемкости несколько ниже, чем для полностью допированного  $\text{La}_{0.85}\text{Ag}_{0.15}\text{MnO}_3$ , и величина аномальной части теплоемкости более чем в 2 раза больше. Эти результаты хорошо коррелируются с данными температурной зависимости электросопротивления и эффекта КМС, где дефицит лантана приводит к увеличению эффекта КМС при одинаковых полях более чем в 2 раза, а температура перехода металл–диэлектрик смещается в сторону более низких температур [4].

Для описания критического поведения аномальной части теплоемкости  $\Delta C_P$  мы воспользовались следующим выражением [11]:

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

где  $\alpha$  — критический индекс теплоемкости,  $A$  — критическая амплитуда теплоемкости,  $D$  — амплитуда коррекции к скейлингу,  $\theta$  — поправочный индекс к



**Рис. 1.** Аномальная часть теплоемкости в зависимости от температуры для различных образцов. 1 —  $\text{La}_{0.9}\text{Ag}_{0.1}\text{MnO}_3$ , 2 —  $\text{La}_{0.85}\text{Ag}_{0.15}\text{MnO}_3$ , 3 —  $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{MnO}_3$ , 4 —  $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.15}\text{MnO}_3$ .

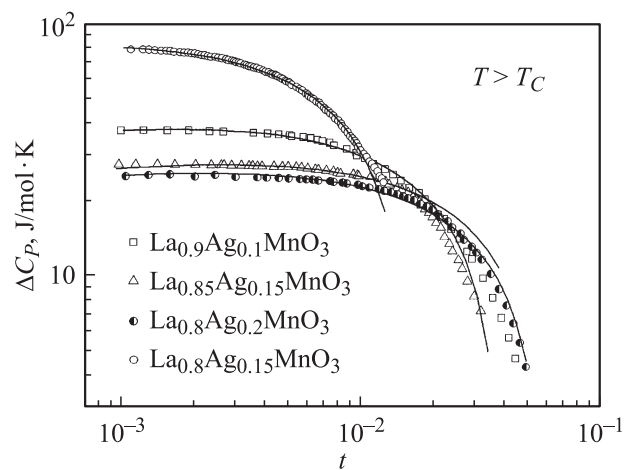
скейлингу (в нашем случае  $\theta = 0.55$ , что соответствует модели Гейзенберга [11]). В качестве критической температуры  $T_C$  выбиралась температура максимума теплоемкости. Значения критических температур приведены в таблице.

Аппроксимация критического поведения теплоемкости была проведена с помощью нелинейного метода наименьших квадратов. Для того чтобы все исследования были проведены при прочих равных условиях, нами для аппроксимации критического поведения теплоемкости выбирался, по возможности, одинаковый температурный интервал  $t_{\min} < t < t_{\max}$  для всех образцов. Главным критерием выбора того или иного интервала температур было минимальное значение среднеквадратичной ошибки  $R$  при анализе с помощью линейного метода наименьших квадратов. В таблице приведены температурные интервалы аппроксимации аномальной части теплоемкости от  $t_{\min}$  до  $t_{\max}$  с помощью формулы (1). Полученные таким образом значения критических индексов  $\alpha$  и отношения критических амплитуд теплоемкости  $A^+/A^-$  для всех исследованных образцов сведены в таблицу (знаки „+“ и „-“ соответствуют значениям критических амплитуд при  $T > T_C$  и  $T < T_C$  соответственно).

Как видно из таблицы, полученные нами численные значения критического индекса теплоемкости  $\alpha = -0.115$ ,  $-0.106$ ,  $-0.106$  и  $-0.104$  соответственно для  $\text{La}_{0.9}\text{Ag}_{0.1}\text{MnO}_3$ ,  $\text{La}_{0.85}\text{Ag}_{0.15}\text{MnO}_3$ ,  $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{MnO}_3$

Значения критических индексов  $\alpha$  и отношений критических амплитуд теплоемкости  $A^+/A^-$  в исследованных материалах

Образец	$T_C$ , К	$\alpha$	$A^+/A^-$	$t$
$\text{La}_{0.9}\text{Ag}_{0.1}\text{MnO}_3$	269.9	-0.115(5)	1.11	$1.7 \cdot 10^{-3} - 2.8 \cdot 10^{-2}$
$\text{La}_{0.85}\text{Ag}_{0.15}\text{MnO}_3$	281.3	-0.106(5)	1.27	$2.7 \cdot 10^{-3} - 3.5 \cdot 10^{-2}$
$\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{MnO}_3$	287.4	-0.106(5)	1.06	$1.7 \cdot 10^{-3} - 2.9 \cdot 10^{-2}$
$\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.15}\text{MnO}_3$	264.7	-0.104(5)	1.17	$1.2 \cdot 10^{-3} - 1.1 \cdot 10^{-2}$



**Рис. 2.** Зависимость аномальной части теплоемкости от приведенной температуры выше  $T_C$ . Линии соответствуют аппроксимации экспериментальных результатов по формуле (1).

и  $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.15}\text{MnO}_3$  близки к теоретической оценке  $\alpha = -0.12$  для 3D-изотропных гейзенберговских магнетиков. Отметим, что значения критического индекса  $\alpha$  для образца  $x = 0.1$ , полученные в настоящей работе и в [9], хорошо согласуются между собой, несмотря на то, что условия синтеза этих образцов были различны. Таким образом, можно считать, что условия синтеза манганитов, допированных серебром, не влияют на критическое поведение манганитов  $\text{La}_{1-x}\text{Ag}_y\text{MnO}_3$  ( $y \leq x$ ).

На рис. 2 приведены зависимости аномальной части теплоемкости соответственно для образцов  $\text{La}_{0.9}\text{Ag}_{0.1}\text{MnO}_3$ ,  $\text{La}_{0.85}\text{Ag}_{0.15}\text{MnO}_3$ ,  $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{MnO}_3$  и  $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.15}\text{MnO}_3$  от приведенной температуры в логарифмическом масштабе при  $T > T_C$ . На этом рисунке сплошные линии соответствуют аппроксимации  $\Delta C_p$  по формуле (1). Как видно из рисунка, аппроксимирующие линии хорошо ложатся на экспериментальные данные в области температурных интервалов, приведенных в таблице. Это обстоятельство указывает на то, что определенные нами значения универсальных параметров с большой точностью описывают критическое поведение теплоемкости вблизи температуры фазового перехода. Для некоторых составов линии аппроксимации повторяют экспериментальные данные в еще более широком интервале температуры.

Результаты наших исследований показывают, что для системы  $\text{La}_{1-x}\text{Ag}_y\text{MnO}_3$  класс универсальности критического поведения теплоемкости в рассматриваемых температурных интервалах не зависит также и от концентрации серебра. Возможно, обнаруженная нами впервые независимость критического индекса  $\alpha$  от условий синтеза и от степени легирования манганитов  $\text{La}_{1-x}\text{Ag}_y\text{MnO}_3$  является характерным признаком для систем, допированных одновалентными ионами, в данном случае серебром. О независимости критического поведения от степени легирования серебром и от условий синтеза свидетельствуют результаты работы [12], где

исследования критического поведения магнитной восприимчивости  $\chi$  в окрестности точки Кюри в манганитах  $\text{La}_{1-x}\text{Ag}_x\text{MnO}_3$  ( $x = 0.1; 0.15$ , с условиями синтеза  $T = 1200^\circ\text{C}$  и  $\tau = 40$  h) также показывают, что критическое поведение соответствует 3D-гейзенберговскому классу универсальности с критическими индексами  $\gamma = 1.395$  и  $1.382$  соответственно для  $x = 0.1$  и  $0.15$  [12]. Проведенные нами исследования критического поведения теплоемкости лантан-дефицитного образца показывают, что дефицит лантана в этой системе существенно влияет на неуниверсальные параметры (температура фазового перехода, величина аномальной части теплоемкости), однако на универсальных параметрах этот дефицит никак не отражается.

Таким образом, полученные результаты показывают, что вплоть до  $t_{\min} \sim 10^{-3}$  критическое поведение теплоемкости манганитов  $\text{La}_{0.9}\text{Ag}_{0.1}\text{MnO}_3$ ,  $\text{La}_{0.85}\text{Ag}_{0.15}\text{MnO}_3$ ,  $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{MnO}_3$  и  $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.15}\text{MnO}_3$  подобно критическому поведению классического 3D-гейзенберговского ферромагнетика.

Авторы выражают благодарность А.Б. Батдалову за ценные замечания.

## Список литературы

- [1] A. Oleaga, A. Salazar, D. Prabhakaran, A.T. Boothroyd. *J. Phys. Cond. Matter* **17**, 6729 (2005).
- [2] M. Tachibana, J. Yamazaki, H. Kawaji, T. Atake. *Phys. Rev. B* **72**, 064 434 (2005).
- [3] A. Oleaga, A. Salazar, D. Prabhakaran, A.T. Boothroyd. *Phys. Rev. B* **70**, 184 402 (2004).
- [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**, 835 (2007).
- [5] И.К. Камиллов, А.Г. Гамзатов, А.М. Алиев, А.Б. Батдалов, Ш.Б. Абдулвагидов, О.В. Мельников, О.Ю. Горбенко, А.Р. Кауль. *ФНТ* **33**, 1091 (2007).
- [6] I.K. Kamilov, A.G. Gamzatov, A.M. Aliev, A.B. Batdalov, A.A. Aliverdiev, Sh.B. Abdulgilov, O.V. Melnikov, O.Y. Gorbenco, A.R. Kaul. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **40**, 4413 (2007).
- [7] А.Г. Гамзатов, Ш.Б. Абдулвагидов, А.М. Алиев, А.Б. Батдалов, О.В. Мельников, О.Ю. Горбенко. *Письма в ЖЭТФ* **86**, 393 (2007).
- [8] A.G. Gamzatov, A.M. Aliev, K.Sh. Khizriev, Sh.B. Abdulgilov, A.B. Batdalov, O.Y. Gorbenco, O.V. Melnikov. *Physica B* **390**, 155 (2007).
- [9] А.Г. Гамзатов, Ш.Б. Абдулвагидов, А.М. Алиев, К.Ш. Хизриев, А.Б. Батдалов, О.В. Мельников, О.Ю. Горбенко, А.Р. Кауль. *ФТТ* **49**, 1686 (2007).
- [10] Ш.Б. Абдулвагидов, Г.М. Шахшаев, И.К. Камиллов. *ПТЭ* **5**, 134 (1996).
- [11] И.К. Камиллов, А.К. Муртазаев, Х.К. Алиев. *УФН* **169**, 773 (1999).
- [12] Manoranjan Kar, A. Perumal, S. Ravi. *Phys. Status Solidi B* **243**, 1908 (2006).