

Зависимость теплоемкости манганитов $\text{La}_{1-x}\text{Ag}_x\text{MnO}_3$ от содержания Ag

А. Г. Гамзатов¹⁾, Ш. Б. Абдулвагидов, А. М. Алиев, А. Б. Батдалов, О. В. Мельников⁺, О. Ю. Горбенко⁺

Институт физики ДагНЦ РАН 367003 Махачкала, Россия

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

Поступила в редакцию 16 июля 2007 г.

Измерена теплоемкость манганитов $\text{La}_{1-x}\text{Ag}_x\text{MnO}_3$ с $x = 0.1; 0.15$ и 0.2 в интервале температур 77–350 К. Выявлена аналогия между влиянием допирования и магнитного поля на температурную зависимость теплоемкости системы $\text{La}_{1-x}\text{Ag}_x\text{MnO}_3$. По мере замещения лантана серебром возрастает объемная доля ферромагнитной фазы, а в парамагнитном состоянии снимаются ян-теллеровские искажения. Полученные результаты, на наш взгляд, показывают, что фазовый переход вблизи точки Кюри обусловлен конкуренцией между кулоновским и обменным электростатическим взаимодействиями. Сравнение концентрационных зависимостей T_C для $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ и $\text{La}_{1-x}\text{Ag}_x\text{MnO}_3$ приводит к выводу о перспективах прикладного использования последней системы.

PACS: 75.40.Cx, 75.40.–s, 75.47.Lx

Среди перовскитных манганитов с эффектом колоссального магнитосопротивления (КМС) $\text{Ln}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ (Ln – редкоземельный ион, А – легирующий ион) значительный интерес представляют соединения, в которых трехвалентный редкоземельный ион частично замещен не двухвалентным щелочноземельным, как обычно, а одновалентным ионом (Li, K, Na, Ag) [1–3]. Наибольшее внимание среди такого типа материалов в последнее время привлекают манганиты, в которых в качестве легирующего металла используется серебро [4–7]. В основе такого внимания лежат, кроме чисто научных, и вполне прозрачные практические интересы: максимумы эффекта КМС и магнитокалорического эффекта в манганитах $\text{La}_{1-x}\text{Ag}_x\text{MnO}_3$ весьма велики и лежат в области комнатных температур, что делает их перспективными функциональными материалами для цифровой электроники и холодильной техники.

Имеющиеся в литературе сведения о физических свойствах манганитов $\text{La}_{1-x}\text{Ag}_x\text{MnO}_3$ весьма скудны и подчас разноречивы, что не в последнюю очередь связано с керамической природой исследованных образцов: трудно синтезировать совершенно идентичные керамические образцы одного и того же состава. Эти составы исследуются довольно долго, однако до сих пор нам не известны данные по измерению их теплоемкости, которая позволяет расчитать многие важные микроскопические характе-

ристики вещества. Так из данных теплоемкости в окрестности магнитного фазового перехода нами были оценены размеры ферромагнитных капель в манганитах $\text{Sm}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$ и $\text{La}_{0.9}\text{Ag}_{0.1}\text{MnO}_3$ [8, 9].

Данная работа посвящена исследованию природы магнитного фазового перехода ферромагнетик – парамагнетик в системы $\text{La}_{1-x}\text{Ag}_x\text{MnO}_3$ посредством измерений теплоемкости.

Исследованные образцы были получены с помощью метода химической гомогенизации из водных растворов $\text{La}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ и AgNO_3 . Подробно технология синтеза образцов описана в [10, 11]. Здесь же необходимо отметить, что условия спекания для исследованных образцов были следующими: $T = 1100^\circ\text{C}$, $P(\text{O}_2) = 1$ бар, $t = 20$ ч. Плотность полученных керамик составляла $4.60 \div 4.95$ г/см³, что соответствует 70–75% от теоретического значения, средний размер гранул – около 1 мкм. Качество полученных образцов контролировалось методом рентгеноспектрального микроанализа, который не обнаружил следов серебра в чистом металлическом виде и потерь его в процессе рекристаллизации. Все полученные образцы имели однородную керамическую микроструктуру с ромбоэдрической перовскитной решеткой, относящейся к пространственной группе $R\bar{3}c$.

Измерения теплоемкости проводились на автоматизированной установке с помощью оригинальной версии метода *ас*-калориметрии с относительной точностью не хуже 1% [12].

¹⁾e-mail: gamzatov_a@mail.dgu.ru

На рис.1 приведены результаты измерений теплоемкости образцов $\text{La}_{0.9}\text{Ag}_{0.1}\text{MnO}_3$ $\text{La}_{0.85}\text{Ag}_{0.15}\text{MnO}_3$

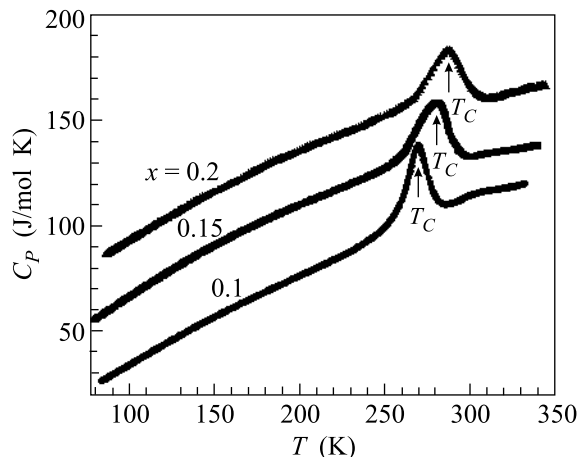


Рис.1. Температурная зависимость теплоемкости образцов $\text{La}_{1-x}\text{Ag}_x\text{MnO}_3$ в интервале температур 80–350 К. Для наглядности графики для составов с $x = 0.15$ и 0.2 смещены относительно теплоемкости образца с $x = 0.1$ на 25 и 50 Дж/моль·К соответственно

и $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{MnO}_3$ в интервале температур 80–350 К. Для наглядности данные для образцов с $x = 0.15$ и $x = 0.2$ смещены относительно теплоемкости образца с $x = 0.1$ на 25 и 50 Дж/моль·К соответственно. Как видно из рисунка, у всех образцов обнаруживается аномалия теплоемкости вблизи T_C , связанная с магнитным фазовым переходом II рода ферромагнетик-парамагнетик. Как видно из рисунка, с увеличением концентрации серебра растет и значение T_C , $T_C = 270, 280$ и 287 К для $x = 0.1, 0.15$ и 0.2 соответственно, что согласуется с соответствующей тенденцией возрастания фоновой теплоемкости. Так, при температуре 340 К величина теплоемкости составила 111 ± 0.5 Дж/моль·К, 114 ± 0.5 и 117 ± 0.5 Дж/моль·К для $x = 0.1, 0.15$ и 0.2 соответственно. Как известно, при высоких температурах возбуждения, связанные с колебаниями кристаллической решетки, являются доминирующими, поэтому можно считать, что возрастание теплоемкости целиком происходит за счет фоновой компоненты. Низкотемпературные данные для одного из исследованных образцов с $x = 0.1$ дают температуру Дебая $\Theta_D = 390$ К [13]. При температуре 340 К теплоемкость исследованных образцов не может достичь максимальной величины 125 Дж/моль·К, вытекающей из закона Дюлонга и Пти $C = 3nR$, где n – число атомов, приходящих на элементарную ячейку или формульную единицу (для составов $\text{La}_{1-x}\text{Ag}_x\text{MnO}_3$ $n = 5$), R – универсальная газовая постоянная. Это указывает на то, что тем-

пература Дебая исследованных образцов, так же как и их T_C , возрастает с увеличением концентрации допанта. Действительно, как интеграл обменного взаимодействия, так и Θ_D возрастают с уменьшением межатомных расстояний, а малый по сравнению с La ионный радиус Ag только способствует этому.

Известно, что ферромагнетизм является, по сути, кооперативным явлением, поэтому усредненная по объему величина обменного интеграла зависит не только от расстояния между магнитоактивными атомами, но и от степени структурного беспорядка, создаваемого дефектами и вакансиями. На значение температуры Кюри сильно влияют условия синтеза образцов. Так, с увеличением температуры отжига с 1100 до 1250°C для концентраций с $x > 0.1$ она падает более чем на 20 К [4, 10, 11]. На величину T_C влияют и другие параметры синтеза.

На рис.2 представлена аномальная часть теплоемкости ($\Delta C_p = C_p - C_B$) в зависимости от температу-

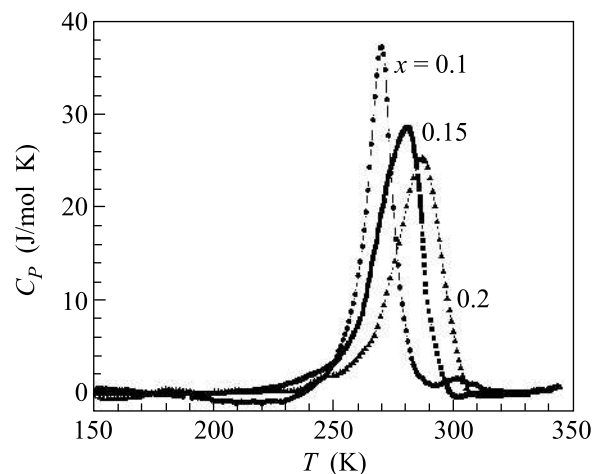


Рис.2. Зависимость аномальной части теплоемкости $\Delta C_p = C_p - C_B$ от температуры для образцов $\text{La}_{0.9}\text{Ag}_{0.1}\text{MnO}_3$ $\text{La}_{0.85}\text{Ag}_{0.15}\text{MnO}_3$ и $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{MnO}_3$

ры для образцов $\text{La}_{0.9}\text{Ag}_{0.1}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{0.85}\text{Ag}_{0.15}\text{MnO}_3$ и $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{MnO}_3$, полученная посредством вычитания из измеренных зависимостей теплоемкости C_p (см. рис.1), регулярной части теплоемкости C_B , представляющей собой аппроксимацию алгебраическим полиномом третьей степени измеренной теплоемкости C_p до и после магнитного фазового перехода. Как видно из рисунка, с ростом концентрации аномалия теплоемкости уменьшается по своей амплитуде, размывается по температурной шкале и сдвигается в сторону более высоких температур. Это практически идентично поведению ферромагнетика в магнитном поле, что наводит на мысль о явной аналогии между влиянием допирования серебром и магнитного поля

на теплоемкость $La_{1-x}Ag_xMnO_3$ в области магнитного фазового перехода. Чтобы выявить эту аналогию, на рис.3 показана температурная зависимость ано-

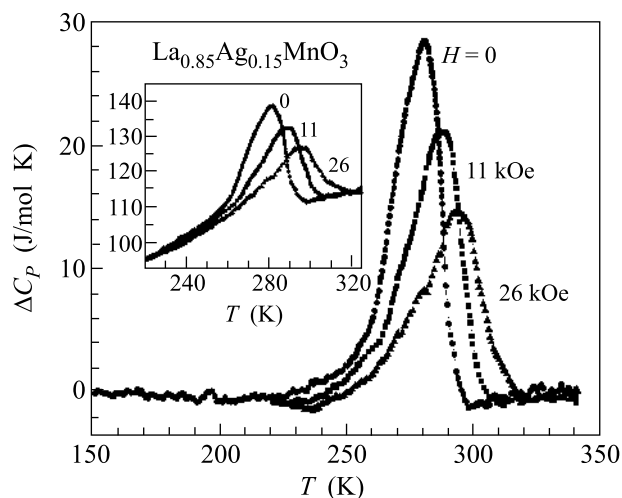


Рис.3. Зависимость аномальной части теплоемкости $\Delta C_p = C_p - C_B$ от температуры для образца $La_{0.85}Ag_{0.15}MnO_3$ в полях 0, 11 и 26 кЭ. Во вставке полная теплоемкость C_p этого образца в тех же единицах в полях 0, 11 и 26 кЭ

мальной части теплоемкости ΔC_p $La_{0.85}Ag_{0.15}MnO_3$, полученная аналогично случаю, представленному на рис.2, из измеренных зависимостей теплоемкости C_p (см. вставку на рис.3).

Сравнение температурных зависимостей теплоемкости на рис.2 и 3 полностью подтверждает сходство между температурными зависимостями теплоемкости системы $La_{1-x}Ag_xMnO_3$ в различных магнитных полях и при разных степенях легирования x : уровню легирования x можно сопоставить некоторое значение магнитного поля H , так что при этом качественный ход температурной зависимости будет практически одинаков, а соответствующие зависимости при подборе подходящего масштабного коэффициента наложатся друг на друга или, как принято говорить, произойдет коллапс данных температурных зависимостей теплоемкости в координатах C_p от T при соответствующих парах значений x и H . Таким образом, легирование системы $La_{1-x}Ag_xMnO_3$ аналогично воздействию на нее магнитного поля. По мере увеличения степени легирования x температура ферромагнитного фазового перехода смещается в сторону более высоких температур, аномалия теплоемкости размывается, а соответствующий ей скачок теплоемкости уменьшается по величине. Это свидетельствует о том, что по мере роста x возрастает объем ферромагнитной фазы, связанный с упорядочением,

делокализацией и перколяцией [14]. По-видимому, по мере увеличения степени легирования происходит снятие ян-теллеровских искажений кристаллической решетки системы $La_{1-x}Ag_xMnO_3$ в парамагнитной области ее существования, аналогично тому, как воздействует магнитное поле на многие системы манганитов, приводя к снятию ян-теллеровских искажений в парамагнитном состоянии. Источником ян-теллеровских искажений является локализация и разделение зарядов, проявлением которых являются сильно связанные поляроны. Увеличение подвижности поляронов и их делокализация, приводящая к понижению электросопротивления и к появлению “металлического” температурного поведения, приводят к повышению частоты двойного обмена между соседними узлами ионов Mn^{3+} , Mn^{4+} и, тем самым, к возрастанию интеграла двойного косвенного обменного ферромагнитного взаимодействия.

Таким образом, в манганитах и, в частности, в системе $La_{1-x}Ag_xMnO_3$ с ростом уровня легирования от $x = 0$, соответствующего исходному составу – $LaMnO_3$, обнаруживается кроссовер, заключающийся в изменении механизма обменного взаимодействия от косвенного антиферромагнитного обменного взаимодействия к двойному ферромагнитному обменному взаимодействию, что является следствием конкуренции между кулоновским электростатическим взаимодействием и обменным электростатическим взаимодействием. Этот кроссовер в манганитах редко завершается полностью, вследствие чего в манганитах сосуществуют ферро- и антиферромагнитное упорядочения, на фоне которых возникают зарядовое упорядочение и страйповые структуры, представляющие собой топологические разновидности сосуществования ферромагнитных и антиферромагнитных микрообластей.

Заметим, что манганиты, допированные серебром, близки по свойствам к манганитам лантана, допированным стронцием, но область существования системы $La_{1-x}Ag_xMnO_3$ значительно ниже ($x \leq 1/6$) и для этой системы не наблюдается состояние с зарядовым упорядочением ионов Mn^{4+} и Mn^{3+} [4]. На рис.4 в общих чертах представлены концентрационные зависимости величины T_C для систем $La_{1-x}Ag_xMnO_3$ и $La_{1-x}Sr_xMnO_3$. Как видно из рисунка, с ростом концентрации x T_C для системы $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ изменяется существенно, тогда как для системы $La_{1-x}Ag_xMnO_3$ T_C меняется незначительно, что делает эту систему более перспективной с точки зрения прикладного использования.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (грант # 06-02-96612) и

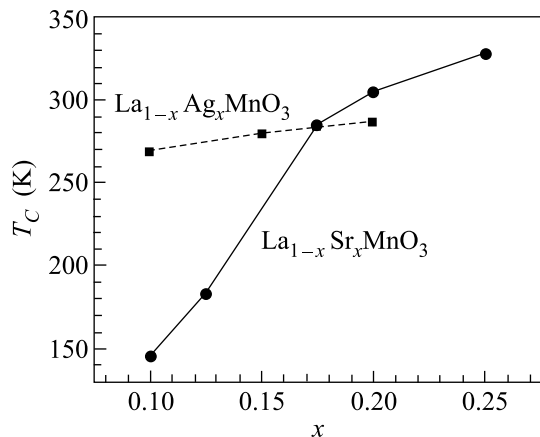


Рис.4. Зависимость T_C от x для систем $\text{La}_{1-x}\text{Ag}_x\text{MnO}_3$ и $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$

программой ОФН РАН “Сильно коррелированные электроны в полупроводниках, металлах, сверхпроводниках и магнитных материалах”.

1. J. Vergara, R.J. Ortega-Hertogos, V. Madurga et al., *Phys. Rev. B* **60**, 1127 (1999).

2. W. Zhong, W. Chen, W. P. Ding et al., *J. Magn. Magn. Mater.* **195**, 112 (1999).
3. S. Das and T. K. Dey, *Physica B* **381**, 280 (2006).
4. L. Pi, M. Hervieu, A. Maigan, C. Martin, and B. Raveau, *Solid State Commun.* **126**, 229 (2003).
5. Z. M. Wang, T. Tang, Y. P. Wang et al., *J. Magn. Magn. Mater.* **246**, 254 (2002).
6. Nguyen The Hien and Nguyen Phu Thuy, *Physica B* **319**, 168 (2002).
7. А. Г. Гамзатов, А. М. Алиев, А. Б. Батдалов и др., *Письма в ЖТФ* **32**, 16 (2006).
8. Ш. Б. Абдулвагидов, И. К. Камилов, А. М. Алиев, А. Б. Батдалов, *ЖЭТФ* **123**, 857 (2003).
9. А. Г. Гамзатов, Ш. Б. Абдулвагидов, А. М. Алиев и др., *ФТТ* **49**, 1686 (2007).
10. И. К. Камилов, А. Г. Гамзатов, А. М. Алиев и др., *ЖЭТФ* **33**, (2007), (принята в печать).
11. O. Yu. Gorbenko, O. V. Melnikov, A. R. Kaul et al., *Mat. Sci. and Eng. B* **116**, 64 (2005).
12. Ш. Б. Абдулвагидов, Г. М. Шахшаев, И. К. Камилов, *ПТЭ* **5**, 134 (1996).
13. I. K. Kamilov, A. G. Gamzatov, A. M. Aliev et al., *J. Phys. D: Appl. Phys.* **40**, 4413 (2007).
14. Ю. А. Изюмов, Ю. Н. Скрыбин, *УФН* **171**, 121 (2001).