

## Электрические и тепловые свойства манганита $\text{La}_{0,8}\text{Ag}_{0,15}\text{MnO}_3$

И.К. Камилов, А.Г. Гамзатов, А.М. Алиев, А.Б. Батдалов,  
Ш.Б. Абдулвагидов

*Институт физики ДагНЦ РАН, г. Махачкала, 367003, Россия*  
E-mail: gamzatov\_a@mail.dgu.ru

О.В. Мельников, О.Ю. Горбенко, А.Р. Кауль

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

Статья поступила в редакцию 18 декабря 2006 г., после переработки 27 февраля 2007 г.

Проведено комплексное исследование электро- и теплофизических свойств манганита  $\text{La}_{0,8}\text{Ag}_{0,15}\text{MnO}_3$  в широком температурном интервале (4,2–350 К) и магнитных полях до 26 кЭ. Показано, что колоссальное магнитосопротивление в магнитном поле 11 кЭ составляет 57% и максимум эффекта приходится на комнатные температуры. Установлены доминирующие механизмы рассеяния носителей тока в ферромагнитной и парамагнитной фазах. Из анализа данных по низкотемпературной теплоемкости оценены плотность электронных состояний на уровне Ферми  $N_F = 6,82 \cdot 10^{24} \text{ эВ}^{-1} \cdot \text{мол}^{-1}$  и температура Дебая  $\theta_D = 370 \text{ К}$ . По результатам измерения теплового расширения рассчитана величина спонтанной магнитострикции. Установлено, что фононный механизм теплопередачи является доминирующим, а локальные искажения Яна–Теллера рассматриваются в качестве основного механизма рассеяния фононов.

Проведено комплексне дослідження електро- та теплофізичних властивостей манганіту  $\text{La}_{0,8}\text{Ag}_{0,15}\text{MnO}_3$  у широкому температурному інтервалі (4,2–350 К) та магнітних полях до 26 кЕ. Показано, що колосальний магнітоопір у магнітному полі 11 кЕ становить 57% та максимум ефекту доводиться на кімнатні температури. Встановлено домінуючі механізми розсіювання носіїв струму у ферромагнітній та парамагнітній фазах. З аналізу даних щодо низькотемпературній теплоємності оцінено щільність електронних станів на рівні Фермі  $N_F = 6,82 \cdot 10^{24} \text{ еВ}^{-1} \cdot \text{мол}^{-1}$  та температура Дебая  $\theta_D = 370 \text{ К}$ . За результатами виміру теплового розширення розраховано величину спонтанної магнітострикції. Встановлено, що фононний механізм теплопередачі є домінуючим, а локальні спотворення Яна–Теллера розглядаються як основний механізм розсіювання фононів.

PACS: 75.47.Lx Манганиты;  
75.40.Cx Статические свойства;  
75.30.-m Характерные свойства магнитоупорядоченных материалов;  
75.40.-s Эффекты в критических точках, удельные теплоемкости, ближний порядок.

Ключевые слова: колоссальное магнитосопротивление, ферромагнитная и парамагнитная фазы, спонтанная магнитострикция.

### Введение

Твердые растворы  $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$  (А — замещающий катион), в которых La замещен одновалентным металлом, сравнительно мало изучены. Между тем они обладают очень интересными физическими свойствами. В частности, манганитам, допированным серебром, присущи огромный, сравнимый с лучшими

магнитокалорическими материалами магнитокалорический эффект с максимумом при комнатных температурах и высокая чувствительность сопротивления к магнитному полю при тех же температурах [1–4].

Соединения типа  $\text{La}_{1-x}\text{Ag}_y\text{MnO}_3$  ( $y < x$ ) интересны тем, что их физические свойства слабо меняются с ростом  $y$  и тем, что кроме  $y$  однозарядных акцепторных ио-

нов  $\text{Ag}^+$ , содержат и  $(x - y)$  двухзарядных акцепторов — вакансий La, которые при определенных условиях тоже формируют высокопроводящее ферромагнитное состояние [5]. Такие дефицитные по серебру составы могут быть получены с улучшенными транспортными свойствами, так как позволяют использовать при синтезе более высокие температуры отжига, по сравнению с составами, богатыми по серебру.

### Объект исследования

В настоящей работе приведены результаты комплексного экспериментального исследования электрических тепловых и упругих свойств керамического образца  $\text{La}_{0,8}\text{Ag}_{0,15}\text{MnO}_3$  в широкой области температур (4–350 К) и в магнитных полях до 26 кЭ. Были измерены электросопротивление  $\rho$ , теплоемкость  $C_p$ , термодиффузия  $\eta$ , теплопроводность  $\kappa$  и коэффициент теплового расширения  $\alpha$ . Технология получения образца описана в [4,6]. Состав образца контролировался методом рентгеноспектрального микроанализа. Он показывает отсутствие потерь серебра в условиях отжига. Микроструктура образца была изучена при помощи сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) JEOL JSM 840A и LEO SUPRA 50VP (Carl Zeiss, Германия). Катионный состав и химическую однородность контролировали при помощи рентгеноспектрального микроанализа. СЭМ показал однородную микроструктуру керамики со средним размером зерен в десятки нанометров и слабыми связями по границам зерен. Для улучшения транспортных свойств керамика подвергалась рекристаллизации при более высоких температурах. Химический состав образца, подвергнутого рекристаллизационному отжигу, также был однородным и практически соответствовал катионной стехиометрии образца до высокотемпературного отжига, что указывает на то, что серебро не теряется из образца в процессе отжига. Полученная керамика обладает ромбоэдрической перовскитной структурой.

### Экспериментальные результаты

Электросопротивление измеряли стандартным четырехзондовым методом, тепловое расширение — с помощью емкостного dilatометра. Теплоемкость и термодиффузию измеряли методом *ас*-калориметрии [7]. Теплопроводность определяли как методом стационарного теплового потока, так и произведением теплоемкости и термодиффузии. Полученные обоими методами результаты согласуются друг с другом.

На рис. 1 приведена температурная зависимость электросопротивления, которая имеет характерный и для других манганитов колокообразный вид с максимумом при  $T = 284$  К. Обращает на себя внимание огромная величина эффекта колоссального магни-

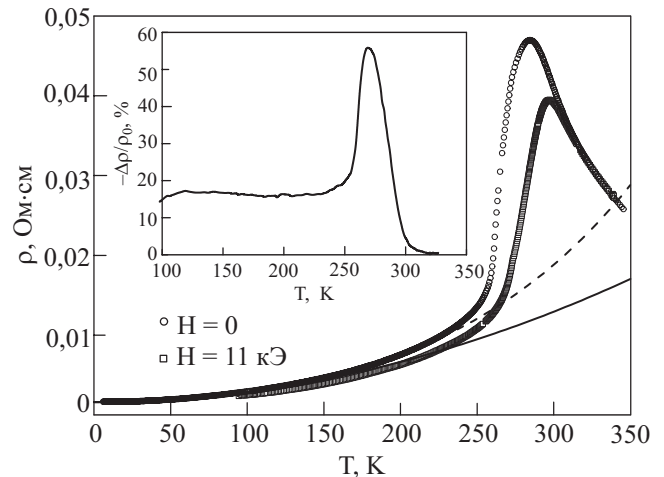


Рис. 1. Температурная зависимость электросопротивления. Непрерывная линия — зависимость  $\rho(T) = \rho_0 + AT^2$ , штриховая линия учитывает и член  $\sim BT^{4,5}$ . На вставке приведен магниторезистивный эффект.

тосопротивления (КМС), достигающая 57% в поле 11 кЭ, и достаточно широкий интервал температур ниже  $T_C$ , где эффект КМС ( $\sim 15\%$ ) остается все еще значительным (вставка на рис. 1). Примерно такой же по величине эффект КМС в аналогичных составах наблюдали и авторы [5], но в поле 70 кЭ.

Температурная зависимость электросопротивления образца в ферромагнитной области достаточно хорошо описывается выражением

$$\rho_{FM}(T) = \rho_0 + AT^2 + BT^{4,5}, \quad (1)$$

где  $\rho_0$  — остаточное сопротивление, член  $AT^2$  обычно приписывают взаимному рассеянию носителей заряда, а член  $BT^{4,5}$  обусловлен электрон-магнонными процессами рассеяния. На рис. 1 приведены также оценки вкладов от различных механизмов рассеяния в  $\rho(T)$ . Квадратичный по температуре вклад в  $\rho$  был обнаружен и для системы La–Sr–Mn–O [8] с коэффициентом  $A = (2-4) \cdot 10^{-8}$  Ом·см/К<sup>2</sup>, что значительно меньше наших данных ( $A \approx 3 \cdot 10^{-6}$  Ом·см/К<sup>2</sup>). Однако маловероятно, чтоб он был связан только с межэлектронным взаимодействием: коэффициент  $A$  в манганитах на несколько порядков превышает характерные значения  $A$  для металлов (в молибдене, например,  $A \approx 6 \cdot 10^{-12}$  Ом·см/К<sup>2</sup> [9]). Можно предположить, как делают авторы [10], обнаружившие при низких температурах аналогичный вклад в сопротивление системы  $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3-x}\text{Ag}_x\text{MnO}_3$ , что это является следствием наложения двух или нескольких механизмов рассеяния (электрон-электронного, электрон-фононного и т.д.), которые в итоге приводят к наблюдаемому ходу  $\rho_{FM}(T)$  ниже  $T = 230$  К.

В непосредственной близости от  $T_C$  (230–280 К) с ростом температуры наблюдается резкое возрастание

сопротивления, которое формально описывается экспоненциальной зависимостью  $\sim \exp(T/T_0)$ . Такой зависимости в области металлической проводимости вряд ли можно сопоставить какой-либо механизм рассеяния носителей тока, так что ее следует считать аппроксимацией зависимости  $\rho(T)$  с помощью простой функции. В рамках качественного анализа резкое увеличение электросопротивления в этом интервале температур можно объяснить следствием как сильного уменьшения концентрации носителей тока, так и уменьшением их подвижности.

В высокотемпературной парамагнитной фазе поведение  $\rho(T)$  может быть интерпретировано на основе концепции поляронов малого радиуса, которые обуславливают проводимость путем прыжков по локализованным состояниям. В таком случае зависимость  $\rho(T)$  аппроксимируется термоактивационным законом вида

$$\rho = DT \exp(E_p/k_B T), \quad (2)$$

где  $E_p$  — энергия активации полярона,  $D$  — коэффициент, независящий от  $T$ . Заметим, что подобный закон следует из теоретического описания транспортных свойств неметаллических фазово-расслоенных манганитов [11].

Признаком реализации такой закономерности является наличие линейного участка на графике зависимости  $\ln(\rho/T) = f(1/T)$ , угол наклона которого определяет энергию активации  $E_p$ , а экстраполяционная процедура позволяет определить коэффициент  $D$ . Полученное таким образом значение энергии активации  $E_p = 118$  мэВ примерно совпадает с данными для подобных манганитов [10,12]. Пик сопротивления при таком подходе соответствует началу делокализации носителей и «кроссоверу» от прыжковой проводимости поляронов к квантовому туннелированию в металлической фазе.

Согласно [13], коэффициент  $D$  связан с концентрацией носителей заряда, в данном случае поляронов, следующим выражением:  $D = 2k_B/3ne^2av$ , где  $n$  — концентрация носителей заряда,  $a$  — длина прыжка, которая примерно совпадает с постоянной решетки,  $v$  — частота оптических фононов. Полученное таким образом значение  $D$  равно  $3 \cdot 10^{-6}$  Ом·см/К. Используя приведенные выше значения  $D$  и характерные значения для  $a$  и  $v$  ( $a \approx 5,4 \text{ \AA}$ ,  $v \approx 4 \cdot 10^{13}$  Гц), можно оценить  $n$ . Расчеты показывают, что  $n = 1,87 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$ .

Результаты исследования удельной теплоемкости  $C_p(T)$  в широкой области температур 4–340 К приведены на рис. 2. Максимум теплоемкости приходится на  $T = 265$  К, которую мы принимаем за температуру Кюри. Она значительно отличается от температуры перехода металл–диэлектрик  $T_{MI} = 284$  К, что характерно для данной системы [5]. В магнитном поле 11 кЭ максимум на зависимости  $C_p(T)$ , связанный с

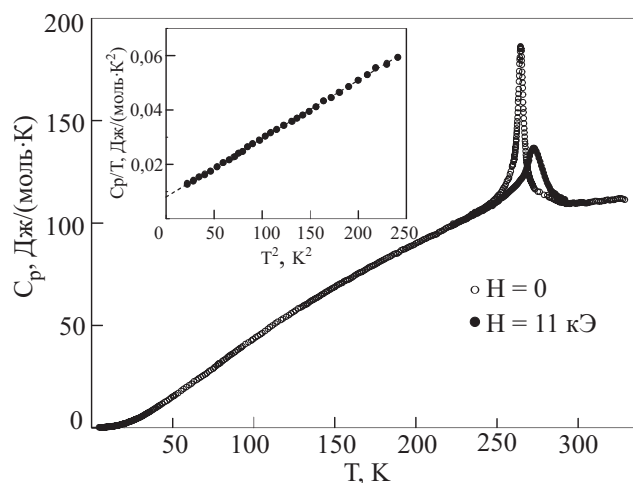


Рис. 2. Температурная зависимость теплоемкости. На вставке — зависимость  $C_p/T = f(T^2)$  при низких температурах.

магнитным фазовым переходом ферромагнетик–парамагнетик, сильно подавляется и смещается в сторону более высоких температур. Величина энтропии, обусловленная магнитным фазовым переходом, равна  $3,1$  Дж/(моль·К), что существенно меньше теоретического максимума и может указывать на фазовое расслоение исследованного манганита.

Низкотемпературная теплоемкость изученного нами образца была интерполирована многочленом  $C(T) = \gamma T + \beta_3 T^3 + \beta_5 T^5$ , где  $C_{ph} = \beta_3 T^3 + \beta_5 T^5$  — решеточная теплоемкость,  $C_e = \gamma T$  — электронная теплоемкость. На вставке рис. 2 приведены данные для низкотемпературной теплоемкости в координатах  $C_p/T$  от  $T^2$ , из которых получаем значения коэффициентов  $\gamma = 7,8$  мДж/(моль·К<sup>2</sup>) и  $\beta_3 = 0,21$  мДж/(моль·К<sup>4</sup>). Вычисленные из экспериментальных данных  $\gamma$  и  $\beta_3$  значения плотности электронных состояний  $N(E_F)$  и температуры Дебая  $\theta_D$  равны соответственно  $6,82 \cdot 10^{24} \text{ эВ}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$  и  $370$  К.

На рис. 3 приведена температурная зависимость термодиффузии  $\eta(T)$ , которая, по сути, представляет собой зависимость длины свободного пробега носителей тепла, в данном случае фононов (что следует из закона Видемана–Франца и наших экспериментальных результатов). В области магнитного фазового перехода наблюдается ярко выраженный минимум, что свидетельствует о сильной развитости флуктуаций магнитного параметра порядка, на которых рассеиваются носители тепла. Магнитное поле, подавляя флуктуации, сглаживает минимум термодиффузии. Ниже 30 К термодиффузия резко возрастает, что связано с интенсивным уменьшением процессов фононофонного рассеяния.

Для определения средней длины свободного пробега фононов необходимо значение  $\eta$ , приведенное на

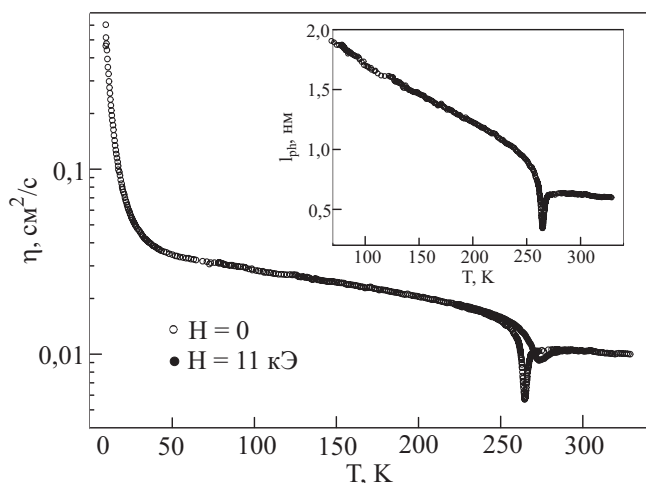


Рис. 3. Температурная зависимость термодиффузии. На вставке — график зависимости  $l_{ph} = f(T)$ .

рис. 3, разделить на скорость звука  $v_s$  ( $l_{ph} = 3\eta/v_s$ ). Взяв характерные значения скорости звука  $v_s \approx 5 \cdot 10^5$  м/с для керамических манганитов (данные по  $v_s$  для систем La–Ag–Mn–O<sub>3</sub> нам неизвестны) получаем график зависимости  $l_{ph}(T)$ , который приведен на вставке рис. 3.

В поведении  $\kappa(T)$  La<sub>0,8</sub>Ag<sub>0,15</sub>MnO<sub>3</sub> обращают на себя внимание следующие особенности. Как и для других манганитов [14], для допированных одновалентным серебром манганитов характерна малая величина теплопроводности. Выше  $T_C$  наблюдается слабая зависимость от температуры, а вблизи  $T_C$  — острый минимум, который связан с критическим рассеянием фононов на флуктуациях магнитного параметра порядка (рис. 4). Оценка электронной составляющей из закона Видемана–Франца показывает, что  $\kappa_e$  не превышает 2% от общей теплопроводности, а маг-

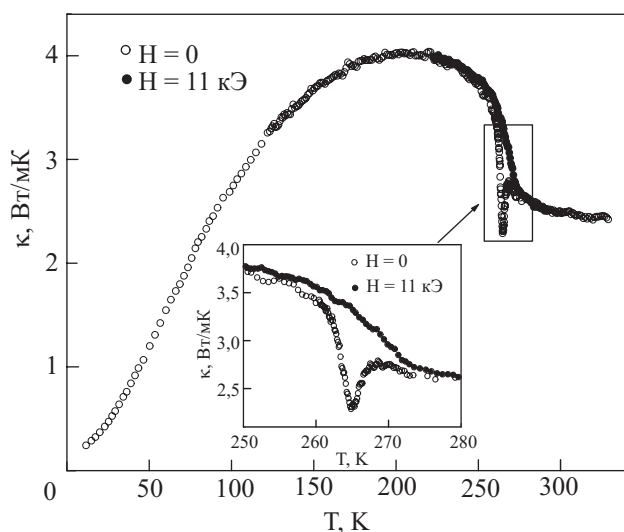


Рис. 4. Температурная зависимость теплопроводности.

нетная составляющая обычно еще меньше [14]. Таким образом, ход  $\kappa(T)$  определяется только фононами. Длина свободного пробега фононов во всей исследованной области температур, вплоть до гелиевых, указывает на то, что при анализе зависимости  $\kappa(T)$  можно пренебречь рассеянием фононов на границах кристаллитов ( $l_{ph} \ll d$ ,  $d$  — средний размер гранул, который в нашем случае варьируется около одного микрона). Резкий рост  $\kappa$  с понижением температуры ниже  $T_C$  обусловлен, как мы полагаем, снятием искажений Яна-Теллера, которые выступают в качестве основного механизма, ограничивающего фононный поток тепла [14,15].

Как правило, переход в магнитоупорядоченную фазу и снятие искажений Яна-Теллера сопровождается в манганитах сжатием решетки. Из данных по относительному изменению линейных размеров, показанных на рис. 5, с помощью экстраполяции экспериментальных данных до и после магнитного фазового перехода оценена спонтанная магнитострикция, которая составила величину  $\Delta l/l \approx 1,58 \cdot 10^{-5}$ . Эта величина представляет собой интегральную характеристику, так как образец является керамикой. Величина спонтанной магнитострикции позволяет нам говорить о колоссальной магнитострикции в исследованном образце манганита La<sub>0,8</sub>Ag<sub>0,15</sub>MnO<sub>3</sub>.

Характер зависимости магнитосопротивления от поля, показанный на рис. 6, может служить дополнительным источником информации при выборе модели, объясняющей эффект КМС. В данном случае мы видим различный характер поведения  $\Delta\rho/\rho_0$  для ферромагнитной и парамагнитной областей. Полевая зависимость магнитосопротивления при  $T < T_C$  ( $T = 240$  К) говорит в пользу наличия спинзависящего туннелиро-

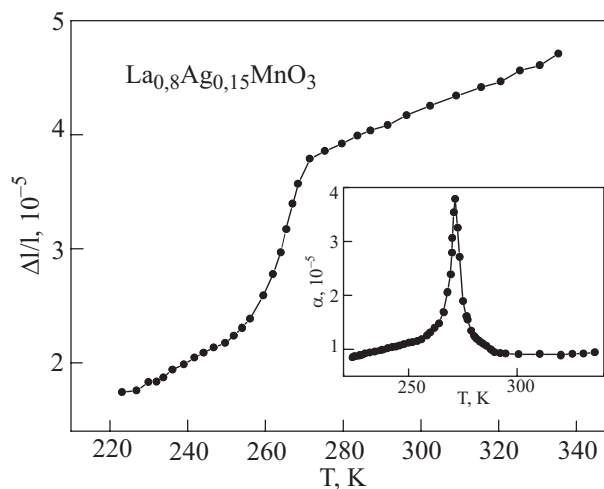


Рис. 5. Температурная зависимость теплового расширения. На вставке приведена температурная зависимость коэффициента теплового расширения.



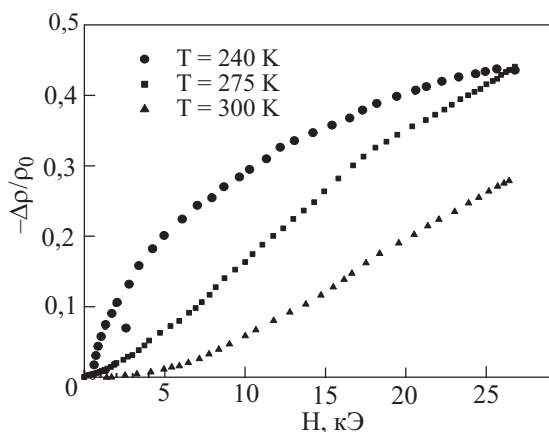


Рис. 6. Полевая зависимость магнитосопротивления при различных температурах.

вания электронов между антиферромагнитно упорядоченными границами гранул [16]. Этот механизм проявляется при низких температурах и очень чувствителен к магнитному полю (резкий рост в слабых полях и плавный выход на насыщение с ростом поля). Практически линейное поведение магнитосопротивления при  $T > T_C$  ( $T = 300$  К) характерно для систем с более или менее локализованными носителями заряда (системы с поляронной или прыжковой проводимостью). В окрестности  $T_C$  ( $T = 275$  К) магнитосопротивление проявляет себя двояко: квадратичная зависимость в слабых полях и линейный рост с полем без признаков насыщения в сильных полях.

### Заключение

Проведено комплексное исследование электрических и тепловых свойств серебрясодержащего керамического образца  $\text{La}_{0,8}\text{Ag}_{0,15}\text{MnO}_3$ . Полученные результаты позволяют говорить о доминирующих механизмах рассеяния электронов и фононов в пара- и ферромагнитных фазах. Наблюдаемые при  $T_C$  аномалии в теплопроводности и термодиффузии обусловлены критическими рассеяниями фононов на флуктуациях магнитного параметра порядка, а резкое возрастание теплопроводности ниже  $T_C$  — ослаблением рассеяния фононов на искажениях Яна–Теллера.

Авторы выражают благодарность З.М. Омарову за проведенные измерения теплового расширения. Также благодарим ЦКП ДагНЦ РАН за предоставленное оборудование. Работа поддержана РФФИ (№ 06-02-96612) и программой ОФН РАН «Сильно коррелированные электроны в полупроводниках, металлах, сверхпроводниках и магнитных материалах».

1. T. Tang, K.M. Gu, Q.Q. Cao, D.H. Wang, S.Y. Zhang, and Y.W. Du, *J. Magn. Magn. Mater.* **222**, 110 (2000).
2. Nguyen The Hien and Nguyen Phu Thuy, *Physica* **B319**, 168 (2002).
3. А.Г. Гамзатов, А.М. Алиев, А.Б. Батдалов, Ш.Б. Абдулвагидов, О.В. Мельников, О.Ю. Горбенко, *Письма в ЖТФ* **32**, 16 (2006).
4. O.V. Melnikov, O.Yu. Gorbenko, A.R. Kaul, A.M. Aliev, A.G. Gamzatov, Sh.B. Abdulgaidov, A.B. Batdalov, R.V. Demin, and L.I. Koroleva, *Funct. Mater.* **13**, 323 (2006).
5. L. Pi, M. Hervieu, A. Maignan, C. Martin, and B. Raveau, *Solid State Commun.* **126**, 229 (2003).
6. O.Yu. Gorbenko, O.V. Melnikov, A.R. Kaul, A.M. Balagurov, S.N. Bushmeleva, L.I. Koroleva, R.V. Demin, *Mat. Science Eng.* **B116**, 64 (2005).
7. Ш.Б. Абдулвагидов, Г.М. Шахшаев, И.К. Камиллов, *ПТЭ* **5**, 134 (1996).
8. A. Urushibara, Y. Moritomo, T. Arima, A. Asamitsu, G. Kido, and Y. Tokura, *Phys. Rev.* **B51**, 14103 (1995).
9. А.Б. Батдалов, Д.Х. Амирханова, С.В. Плющева, *ФТТ* **26**, 446 (1984).
10. M. Battabyal and T.K. Dey, *Physica* **B373**, 46 (2006).
11. А.Е. Корькин, Д.А. Шулятев, А.А. Арсенов, В.А. Черепанов, *ЖЭТФ* **116**, 671 (1999).
12. S. Das and T.K. Dey, *Solid State Commun.* **134**, 837 (2005).
13. D.C. Worledge, G. Jeffrey Snyder, M.R. Beasley, T.H. Geballe, R. Hiskes, and S. DiCarolis, *J. Appl. Phys.* **80**, 5158 (1996).
14. J.L. Cohn, J.J. Neumeier, C.P. Popoviciu, K.J. McClellan, and Th. Leventouri, *Phys. Rev.* **B56**, 8495 (1997).
15. А.М. Алиев, Ш.Б. Абдулвагидов, А.Б. Батдалов, И.К. Камиллов, О.Ю. Горбенко, В.А. Амеличев, А.Р. Кауль, А.И. Курбаков, В.А. Трунов, *ФТТ* **45**, 124 (2003).
16. M.I. Auslender, E. Rozenberg, A.E. Kar'kin, B. K. Chaudhuri, and G. Gorodetskyet, *J. Alloys Comp.* **326**, 81 (2001).

### Electrical and thermal properties of $\text{La}_{0,8}\text{Ag}_{0,15}\text{MnO}_3$ manganites

I.K. Kamilov, A.G. Gamzatov, A.M. Aliev, A.B. Batdalov, Sh.B. Abdulgaidov, O.V. Melnikov, O.Yu. Gorbenko, and A.R. Kaul

Complex study of electrical and thermal properties of  $\text{La}_{0,8}\text{Ag}_{0,15}\text{MnO}_3$  manganites was carried out in a wide temperature interval 4.2–350 K and magnetic fields up to 26 kOe. It is shown that the colossal magnetoresistance is about 57% in the magnetic field of 11 kOe, and the maximum of the effect falls at room temperature. Dominant mechanisms of current carriers scattering in ferromagnetic and paramagnetic phases were found out. From the data on low-temperature specific heat we obtained the Debay temperature  $\theta_D = 370$  K and the density of electron states near the Fermi level per one spin of Mn  $N_F = 6.82 \cdot 10^{24} \text{ eV}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ . The magnitude of spontaneous magnetostriction was calculated from the data on

thermal expansion. It is found that the phonon mechanism of heat transfer is dominant, and Jan-Teller's local distortions are regarded as the principal mechanism of phonon dispersion.

PACS: 75.47.Lx Manganites;  
75.40.Cx Static properties;

**75.30.-m** Intrinsic properties of magnetically ordered materials;

**75.40.-s** Critical-point effects, specific heats, short-range order.

Keywords: colossal magnetoresistance, ferromagnetic and paramagnetic phases, spontaneous magnetostriction.