

# ВЛИЯНИЕ ДЕФИЦИТА ЛАНТАНА НА ЭЛЕКТРОСОПРОТИВЛЕНИЕ И ТЕПЛОЕМКОСТЬ ДОПИРОВАННЫХ СЕРЕБРОМ МАНГАНИТОВ ЛАНТАНА $\text{La}_{1-x}\text{Ag}_y\text{MnO}_3$

*Ш. Б. Абдулвагидов*<sup>a,b,\*</sup>, *А. Г. Гамзатов*<sup>a,b</sup>, *О. В. Мельников*<sup>c</sup>, *О. Ю. Горбенко*<sup>c</sup>

*Институт физики им. Х. И. Амирханова Дагестанского научного центра Российской академии наук  
367003, Махачкала, Россия*

<sup>b</sup>*Дагестанский государственный университет  
367025, Махачкала, Россия*

<sup>c</sup>*Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова  
119899, Москва, Россия*

Поступила в редакцию 3 октября 2008 г.,  
после переработки 22 июня 2009 г.

Исследованы электросопротивление и теплоемкость допированных серебром манганитов лантана  $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.15}\text{MnO}_3$  и  $\text{La}_{0.85}\text{Ag}_{0.15}\text{MnO}_3$ . Несмотря на несоблюдение стехиометрической пропорции состав  $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.15}\text{MnO}_3$  обнаруживает объемную однородность и лучшие с прикладной точки зрения физические свойства по сравнению с  $\text{La}_{0.85}\text{Ag}_{0.15}\text{MnO}_3$ : большее спонтанное магнитосопротивление и больший скачок теплоемкости при малой ширине перехода, а вид аномалий теплоемкости и электросопротивления в окрестности точки Кюри согласуется с флуктуационной природой фазового перехода второго рода. Поведение исследованных свойств манганитов с дефицитом лантана в области перехода согласуется с классической теорией косвенного обменного взаимодействия. Поведение температурной зависимости электросопротивления анализируется с точек зрения двух моделей. Одна из них основана на туннелировании носителей заряда между ферронами или поляронами, а другая — на прыжковой проводимости поляронов. Оба подхода дают согласующиеся результаты, а их совместная комбинация позволила оценить длину туннелирования носителей заряда. Выяснена причина влияния технологических параметров синтеза керамики  $\text{La}_{1-x}\text{Ag}_y\text{MnO}_3$  на ее физические свойства.

PACS: 75.47.Lx, 75.40.Cx, 75.30.-m, 75.40.-s

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Манганиты  $\text{La}_{1-x}\text{Ag}_y\text{MnO}_3$  начали изучаться сравнительно недавно, в то время как система  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  уже интенсивно и всесторонне исследовалась. Между тем они обладают очень интересными физическими свойствами. В частности, им 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]. Кро-

ме того, соединения типа  $\text{La}_{1-x}\text{Ag}_y\text{MnO}_3$  ( $y < x$ ) в прикладном аспекте интересны еще и тем, что их физические свойства слабо зависят от  $y$ , и тем, что содержат, наряду с  $y$  однозарядных акцепторных ионов  $\text{Ag}^+$ ,  $x - y$  двухзарядных акцепторов — вакансий La, которые тоже формируют при определенных условиях 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.

Технология получения образцов подробно описана в работах [4, 6]. Катионный состав и химическая

\*E-mail: abdulvagidov@iwt.ru

однородность контролировались с помощью рентгеноспектрального микроанализа, который не обнаружил потерь серебра после процедуры отжига. Микроструктура образцов изучалась с помощью сканирующего электронного микроскопа JEOL JSM 840A и LEO SUPRA 50VP (Carl Zeiss, Германия), который показал однородную микроструктуру керамики со средним размером зерен в десятки нанометров и слабыми межгранульными связями. Для улучшения транспортных свойств керамика после обычного отжига при  $T \approx 800^\circ\text{C}$  в течение 24 ч подвергалась и перекристаллизационному отжигу при более высокой температуре,  $T \approx 1100^\circ\text{C}$  в течение 24 ч. Химический состав образца, подвергнутого перекристаллизационному отжигу, также оставался однородным и практически соответствовал катионной стехиометрии образца до высокотемпературного отжига, что указывает на отсутствие потерь серебра при перекристаллизационном отжиге. Полученная керамика обладает ромбоэдрической перовскитной структурой  $R\bar{3}c$  с параметрами  $a = 5.473 \text{ \AA}$  и  $\alpha = 60.25^\circ$  для  $\text{La}_{0.85}\text{Ag}_{0.15}\text{MnO}_3$  и плотностью около  $4.80 \text{ г/см}^3$ . При изменении  $x$  и  $y$  в пределах  $0.05\text{--}0.2$  в составах  $\text{La}_{1-x}\text{Ag}_y\text{MnO}_3$  параметр элементарной ячейки  $a$  изменяется менее чем на  $\pm 0.01 \text{ \AA}$ , а  $\alpha$  — менее чем на  $\pm 0.15^\circ$ .

Электросопротивление измерялось стандартным четырехзондовым методом. Теплоемкость измерялась с помощью оригинальной версии *ac*-калориметрии [7]. Управление процессом измерений осуществлялось программой HEAT-MASTER<sup>(c)</sup>1).

Данная работа посвящена экспериментальному исследованию влияния дефицита лантана на электросопротивление и теплоемкость манганитов системы  $\text{La}_{1-x}\text{Ag}_y\text{MnO}_3$  и прояснению механизма этого влияния.

## 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены температурные зависимости электросопротивления для образцов  $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.15}\text{MnO}_3$  и  $\text{La}_{0.85}\text{Ag}_{0.15}\text{MnO}_3$ , которые имеют характерный и для других манганитов вид с максимумами соответственно при  $T \approx 284 \text{ K}$  и  $T \approx 296 \text{ K}$ . Как видно на рисунке, поведение электросопротивления этих образцов существенно

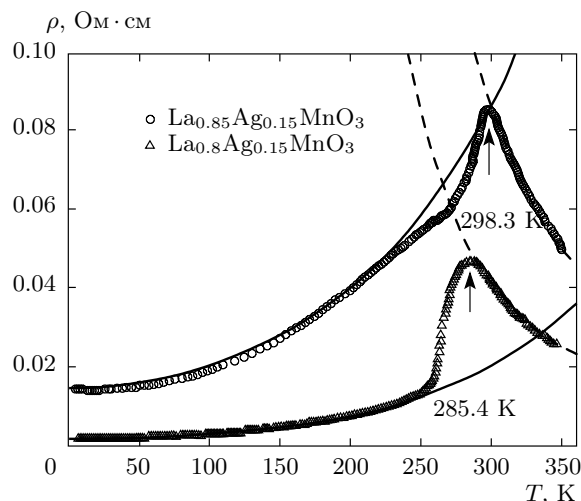


Рис. 1. Температурные зависимости электросопротивления исследованных образцов: сплошные линии — аппроксимации по формуле (1), штриховые — по формулам (2), (3)

различается. Температурная зависимость электросопротивления образца  $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.15}\text{MnO}_3$  в области фазового перехода соответствует флуктуационному типу поведения, описываемому перколяционным фазовым переходом второго рода, сама же величина электросопротивления вблизи температуры максимума примерно в два раза ниже, а с понижением температуры электросопротивление еще более уменьшается и при гелиевых температурах становится примерно в четыре раза меньше по сравнению с  $\text{La}_{0.85}\text{Ag}_{0.15}\text{MnO}_3$ . Поведение же электросопротивления  $\text{La}_{0.85}\text{Ag}_{0.15}\text{MnO}_3$  в области перехода наводит на мысль о существовании двухфазного состояния в образце: нарастание электросопротивления с повышением температуры происходит нерегулярно: на участке  $235\text{--}270 \text{ K}$  возрастание электросопротивления с повышением температуры замедляется, что может свидетельствовать в пользу существования в нем двухфазного состояния.

Температурная зависимость электросопротивления исследованных нами образцов в ферромагнитной области вне области фазового перехода 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. Коэффициент  $a \approx 1.3 \cdot 10^{-7} \text{ Ом}\cdot\text{см/К}^2$  для  $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.15}\text{MnO}_3$  и  $a \approx 5.7 \cdot 10^{-7} \text{ Ом}\cdot\text{см/К}^2$

1) HEAT-MASTER © Ш. Б. Абдулвагидов, Махачкала (1990–2007).

для  $\text{La}_{0.85}\text{Ag}_{0.15}\text{MnO}_3$ . Интересно отметить, что для системы  $\text{La-Sr-Mn-O}$  [8] квадратичный по температуре вклад в  $\rho$  ( $a = (2-4) \cdot 10^{-8}$  Ом·см/ $\text{K}^2$ ) на порядок меньше, чем для системы  $\text{La-Ag-Mn-O}$ . Коэффициент  $a$  в манганитах на несколько порядков превышает характерные значения для металлов (для молибдена  $a \approx 6 \cdot 10^{-12}$  Ом·см/ $\text{K}^2$  [9]). Маловероятно, чтобы такая большая величина этого вклада в манганитах могла быть обеспечена исключительно одним только межэлектронным взаимодействием. Можно предположить, как делают авторы работы [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 он является следствием суперпозиции нескольких механизмов рассеяния (электрон-электронного, электрон-фононного и т. д.), которые в итоге приводят к наблюдаемому ходу  $\rho_{FM}(T)$ .

В окрестности точки Кюри наблюдается резкое убывание электросопротивления с понижением температуры. Это связано с тем, что изменение магнитного состояния при переходе сопровождается изменением качественного поведения электросопротивления. Поскольку ферромагнитная фаза является «металлической», а парамагнитная — «полупроводниковой», такой переход с точки зрения электросопротивления при определенных условиях может представлять собой перколяционный фазовый переход второго рода. Сверхпроводящий фазовый переход также описывается моделью перколяционного фазового перехода с тем принципиальным отличием от перехода в манганитах, что низкоомная фаза является сверхпроводящей. Поэтому и очевидна явная аналогия между переходами по электросопротивлению в манганитах и высокотемпературных сверхпроводниках [11].

Использование этой аналогии и сравнение экспериментальных результатов по манганитам может помочь более глубокому пониманию резистивного перехода в манганитах. Стоит отметить, что температурная зависимость электросопротивления монокристалла  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  вдоль кристаллографической оси  $c$  (см. рис. 3 из работы [11]) и зависимость электросопротивления для  $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.15}\text{MnO}_3$  на рис. 1 как в области фазового перехода, так и выше него качественно совпадают друг с другом. Совпадение качественного поведения электросопротивления выше  $T_c$  также не является случайным: к описанию поведения электросопротивления в этой области применяются схожие подходы — механизмы поляронной и биполярной проводимости, прыжковой проводимости, модель межслоевого туннели-

рования в ВТСП и межзеренной (межгранульной) туннельной проводимости в манганитах.

Выражение (1) достаточно хорошо описывает поведение электросопротивления исследованных нами манганитов до тех пор, пока не начинается магнитный фазовый переход. Дело в том, что выражение (1) описывает поведение удельного электросопротивления ферромагнитной фазы, объемную фракцию которой до начала фазового перехода можно считать практически постоянной. Примечательно, что температура, при которой начинается отклонение от зависимости (1), совпадает с началом превращения ферромагнетика в парамагнетик. Это связано с тем, что при этом переходе объем ферромагнитной фракции практически очень быстро исчезает, превращаясь в высокоомную парамагнитную фракцию.

При  $T > T_c$  в высокоомной парамагнитной фазе поведение температурной зависимости электросопротивления  $\rho_{PM}(T)$  анализируется с точек зрения двух моделей. Одна из них основана на туннелировании носителей заряда между ферронами или поляронами [12–14], а другая — на прыжковой проводимости поляронов [15].

Согласно туннельной модели зависимость  $\rho_{PM}(T)$  описывается термоактивационным законом вида [14]

$$\frac{\rho_{PM}}{T} = \frac{k_B \exp(A/2k_B T)}{128\pi e^2 \omega_0 l^5 k n^2}, \quad (2)$$

где  $A$  — энергия кулоновского отталкивания ферромагнитных капель,  $e$  — заряд электрона,  $\omega_0$  — характерная энергия электронов в капле,  $l$  — характерная длина туннелирования,  $k$  — количество электронов на одной ферромагнитной капле,  $n$  — концентрация ферромагнитных капель.

В модели прыжковой проводимости поляронов [15] для описания поведения  $\rho_{PM}(T)$  при  $T > T_c$  предлагают аналогичную (1) зависимость экспоненциального вида

$$\frac{\rho_{PM}}{T} = D \exp \frac{E_P}{k_B T}, \quad (3)$$

где  $E_P$  — энергия активации полярона,  $D$  — коэффициент, не зависящий от  $T$ .

Геометрическим признаком реализации таких закономерностей (1) и (2) является наличие линейного участка температурной зависимости электросопротивления, представленного в координатах  $\ln(\rho/T)$  от  $1/T$  на рис. 2.

С помощью интерполяционной процедуры из тангенса угла наклона прямых на рис. 2 можно определить энергию отталкивания ферромагнитных ка-

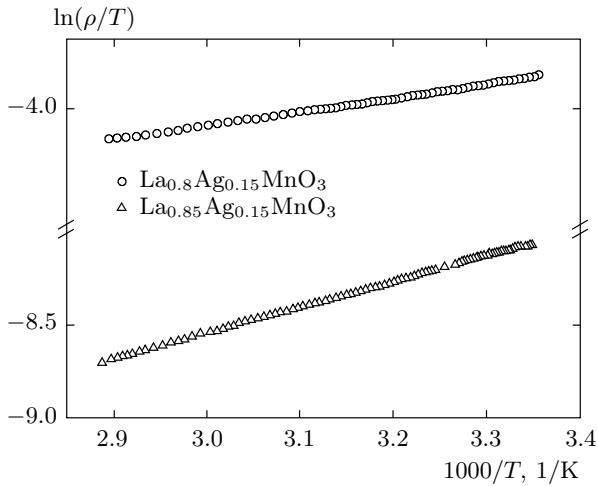


Рис. 2. Зависимости  $\ln(\rho/T)$  от  $1/T$  исследованных образцов

пель  $A$  в уравнении (2) и энергию активации  $E_P$  в выражении (3).

Экстраполяционная процедура позволяет определить предэкспоненциальный множитель  $k_B/128\pi e^2 \omega_0 l^5 k n^2$  в формуле (2) и  $D$  в выражении (3), соответствующие точке пересечения с осью ординат. Коэффициент  $D$  связан с концентрацией носителей заряда, в нашем случае поляронов, следующим выражением [16]:

$$D = 2k_B/3ne^2av, \tag{4}$$

где  $n$  — концентрация носителей заряда,  $a$  — длина прыжка, которая примерно совпадает с постоянной решетки,  $\nu$  — частота оптических фононов.

Очевидно, что при описании электросопротивления исследованных нами образцов предэкспоненциальные множители в формулах (2) и (3) следует считать равными друг другу. Числители  $A$  и  $E_P$  в показателе экспонент в формулах (2) и (3) соотносятся как  $A = 2E_P$  или  $E_P = A/2$ . Таким образом, энергии активации в выражении (2) соответствует половина энергии кулоновского отталкивания [14].

Формулы (2) и (3), хотя и похожи в своей математической записи, но отражают, по-нашему мнению, несколько отличающиеся друг от друга физические процессы: перескок (прыжок) электрона от одного феррона к другому ближайшему феррону и перескок электрона вместе со своей «шубой», в качестве которой выступает феррон или полярон, в соседний узел решетки. Судя по формуле (2), электрону, чтобы совершить прыжок на соседний феррон, необходимо преодолеть кулоновское отталкивание с его

стороны. Электрон совершает много прыжков, но не все из них оказываются удачными. Во втором случае, соответствующем формуле (3), создается впечатление, что электрон как бы «приклеен» к своему феррону и ему требуется некоторая энергия — энергия активации  $E_P$ , чтобы вместе с ним совершить прыжок.

В таблице приведены значения некоторых параметров, рассчитанных из аппроксимации экспериментальных данных, представленных на рис. 1, с помощью формул (2) и (3). Значения  $A$  и  $l^5 n^2 k$  получены с помощью формулы (2). Значения  $n$  были получены с помощью выражения (3) с предэкспоненциальным множителем в виде (4) при характерных значениях  $a = 5.4 \text{ \AA}$  и  $\nu = 4 \cdot 10^{13} \text{ Гц}$ .

Совместное использование выражений (2) и (3) для анализа поведения электросопротивления позволило нам оценить длину туннелирования  $l$  следующим образом. Зная значение  $n$  (см. таблицу), определенное с помощью формулы (3), можно выделить  $l$  из величины  $l^5 n^2 k$ :  $l = (l^5 n^2 k / n^2)^{1/5}$ , т. е. четвертый столбец таблицы делим на квадрат пятого столбца и из частного извлекаем корень пятой степени. При этом берем  $k = 1$ , т. е. считаем, что феррон или ферромагнитная капля содержит один электрон в качестве носителя заряда — случай одноэлектронных капель [14]. Полученные таким образом значения длины туннелирования  $l$  приведены в последнем столбце таблицы.

Мы не имеем возможности привести значения электросопротивления  $\rho$  в парамагнитной фазе для исследованных нами образцов при  $T = 200 \text{ К}$  с целью сравнения с данными, приведенными в работе [14], так как магнитные фазовые переходы происходят в них при значительно более высоких температурах. Однако предполагая универсальный характер поведения температурной зависимости электросопротивления манганитов выше температуры Кюри, по крайней мере тех зависимостей, о которых идет речь в данной работе, не будет предосудительным, если мы сравним значения их электросопротивления при  $T = 300 \text{ К}$  — температуре, при которой они находятся в парамагнитном состоянии.

Полученные значения  $\rho(300 \text{ К})$  для исследованных нами образцов  $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.15}\text{MnO}_3$  и  $\text{La}_{0.85}\text{Ag}_{0.15}\text{MnO}_3$  наилучшим образом согласуются с соответствующими значениями для трех образцов ( $\rho(300 \text{ К}) = 0.1 \text{ Ом}\cdot\text{см}$  для  $(\text{La}_{1-y}\text{Pr}_y)_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ ;  $\rho(300 \text{ К}) = 0.11 \text{ Ом}\cdot\text{см}$  для  $(\text{La}_{0.4}\text{Pr}_{0.6})_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$  и  $\rho(300 \text{ К}) = 0.05 \text{ Ом}\cdot\text{см}$  для  $\text{Pr}_{0.71}\text{Ca}_{0.29}\text{MnO}_3$ ) из работы [14].

Примечательно, что эти образцы, несмотря на

Таблица

Образцы	$A, K$ $2E_p, K$	$\rho(300 K), \text{Ом}\cdot\text{см}$	$l^5 n^2 k, \text{см}^{-1}$	$n, \text{см}^{-3}$	$l, \text{см}$
$\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.15}\text{MnO}_3$	2742	0.041	$9.46 \cdot 10^4$	$1.18 \cdot 10^{21}$	$3.69 \cdot 10^{-8}$
$\text{La}_{0.85}\text{Ag}_{0.15}\text{MnO}_3$	2902	0.084	$5.92 \cdot 10^4$	$7.36 \cdot 10^{20}$	$4.05 \cdot 10^{-8}$

то что они синтезировались в разных местах, имеют различные составы и степени легирования, причем как одно- (Ag), так и двухвалентными (Ca, Sr) элементами, обнаруживают превосходное согласие друг с другом в поведении электросопротивления в парамагнитной фазе как с качественной, так и с количественной точек зрения. Исключением из этой генеральной корреляции представляется образец  $\text{La}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{MnO}_3$ , легированный Mg, сопротивление которого более чем на два порядка превышает сопротивление упомянутых выше образцов ( $\rho(300 K) = 20 \text{ Ом}\cdot\text{см}$ ). По-видимому, причины такого резкого отклонения заключаются, прежде всего, в свойствах ионов Mg и их влиянии на систему.

Приведенные в таблице значения энергий активации  $E_p$  хорошо согласуются с данными для подобных манганитов [10, 17, 18]. Большее значение  $n$  в образце  $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.15}\text{MnO}_3$  по сравнению с  $\text{La}_{0.85}\text{Ag}_{0.15}\text{MnO}_3$  подтверждает его высокое качество.

Значения выражения  $l^5 n^2 k$  для исследованных нами образцов, приведенные в таблице, также находятся в хорошем согласии с данными для образцов, обсуждаемых в работе [14] (см. табл. 1 в [14]).

Оценка среднего расстояния между поляронами  $d$  из известной концентрации поляронов  $n$  с помощью геометрически очевидного соотношения  $n = 1/d^3$  дает значения  $9.46 \text{ \AA}$  и  $11.07 \text{ \AA}$  соответственно для  $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.15}\text{MnO}_3$  и  $\text{La}_{0.85}\text{Ag}_{0.15}\text{MnO}_3$ . Таким образом, длина туннелирования  $l$  составляет около половины расстояния между ферронами  $d$ . Этим также подтверждается, что формула (2) хорошо описывает электросопротивление при  $T > T_c$ . С другой стороны, в этом режиме электросопротивление хорошо описывается и формулой (3), т. е. мы находимся в промежуточном режиме, когда реализуются обе зависимости, (2) и (3). Если расстояние между каплями было бы намного больше длины туннелирования, то, очевидно, что зависимость (2) не реализовывалась бы, однако в этом случае была бы справедливой зависимость (3). Если же длина прыжка  $a$  больше расстояния между поляронами, то

очевидно, что зависимость вида (3) не имеет смысла. Конечно, математически электросопротивление описывалось экспоненциальной зависимостью полупроводникового типа. Однако вопрос заключается в том, будут ли при этом из показателей экспонент и предэкспоненциальных множителей извлекаться согласующиеся с опытом данные. К счастью, в нашем случае справедливы обе формулы, причем как с математической, так и с физической точек зрения, что позволило нам извлечь больше информации, чем по отдельности из каждой модели.

Известно, что в системе  $\text{La}_{1-x}\text{Ag}_y\text{MnO}_3$  зарядовое упорядочение не наблюдается. Поэтому и неудивительно, что эта система так хорошо описывается моделями, соответствующими выражениям (2) и (3). Для этой системы понятия «феррон», «полярон» или «носитель заряда» совпадают. Их концентрация обозначается одной и той же величиной  $n$ , которая в формуле (2) представляет собой концентрацию ферронов, ферромагнитных капель или поляронов, а в формуле (3) — концентрацию носителей заряда — электронов. Это качественно отличает систему  $\text{La}_{1-x}\text{Ag}_y\text{MnO}_3$  от систем манганитов, исследованных в работе [14], и для нее можно сделать вывод, диаметрально противоположный выводу, сформулированному в ней, который заключается в том, что число носителей тока, участвующих в процессах переноса, совпадает с концентрацией допирующего элемента  $y$ . Это проистекает из отсутствия зарядового упорядочения в этой системе, в результате чего носители заряда относительно свободны и не запираются в периодических областях зарядового упорядочения.

Поведение температурной зависимости электросопротивления анализировалось нами с привлечением двух моделей. Одна из них основана на туннелировании носителей заряда между ферронами или поляронами (2), а другая — на прыжковой проводимости поляронов (3). Оба подхода дают согласующиеся результаты, а их совместная комбинация, проявив мультипликативный эффект, позволила оценить длину туннелирования носителей заряда  $l$ , зна-

чение которой свидетельствует в пользу справедливости модели, соответствующей выражению (2). Действительно, как было показано выше, при сопоставлении значений длины туннелирования  $l$  и среднего расстояния между поляронами  $d$  оказалось, что длина туннелирования носителей заряда  $l$  составляет половину среднего расстояния между поляронами  $d$ , что в точности совпадает с одним из критериев справедливости модели туннелирующих электронов [12–14]. Более того, при сопоставлении среднего расстояния между поляронами  $d$  и параметра элементарной ячейки  $a$  вырисовывается следующая картина. Ферроны располагаются через одну элементарную ячейку, т. е. ячейки с ферронами разделены «пустыми» ячейками, в которых нет феррона. Благодаря этому и обеспечивается туннельный механизм проводимости электронов от одного феррона к другому феррону. При  $T < T_c$  двойной обмен приводит к коллинеарному расположению как магнитных моментов ферронов в соседних ячейках, так и магнитных моментов ионов Mn в промежуточных элементарных ячейках. Очевидно, что при этом обеспечиваются максимально возможный объем ферромагнитной фазы в образце и низшие значения электросопротивления, означающие достижение перколяционного предела проводимости.

При приближении к перколяционному пределу происходит переход от туннельной к «контактной» проводимости между ферронами, т. е. к такой проводимости, когда ферромагнитные капли соприкасаются друг с другом. В этом случае величина электросопротивления будет чрезвычайно чувствительна к тем факторам, от которых зависит расстояние между ферромагнитными каплями. В самом деле, как видно на рис. 1, после перехода в ферромагнитное состояние сопротивление образцов почти на порядок отличается друг от друга:  $\rho(T = 268.9 \text{ K}) = 0.06 \text{ Ом}\cdot\text{см}$  и  $\rho(T = 252.5 \text{ K}) = 0.013 \text{ Ом}\cdot\text{см}$  соответственно для  $\text{La}_{0.85}\text{Ag}_{0.15}\text{MnO}_3$  и  $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.15}\text{MnO}_3$ . Это согласуется с тем фактом, что в составах с дефицитом лантана постоянная решетки немного уменьшается. Несомненно, что в перколяционном пределе такое малое изменение может привести к большим результатам.

Таким образом, из сравнения результатов, полученных для исследованных образцов, напрашивается достаточно достоверный вывод о том, что исследованный нами состав  $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.15}\text{MnO}_3$  достигает перколяционного предела проводимости. А это, в свою очередь, означает, что перколяционный предел для семейства  $\text{La}_{1-x}\text{Ag}_y\text{MnO}_3$ ,  $y_c = 0.15$ , такой же, как и для канонического семейства  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ .

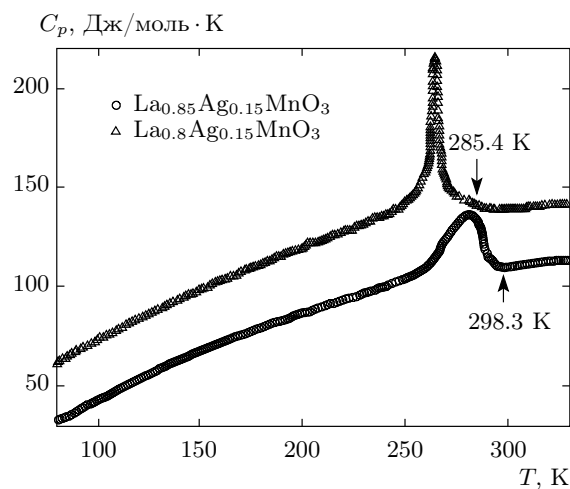


Рис. 3. Температурные зависимости теплоемкости исследованных образцов. Для наглядности теплоемкость  $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.15}\text{MnO}_3$  смещена вверх относительно теплоемкости  $\text{La}_{0.85}\text{Ag}_{0.15}\text{MnO}_3$  на 25 Дж/моль·К

Результаты исследования удельной теплоемкости  $C_p(T)$  в широкой области температур 80–340 К приведены на рис. 3. Температуры Кюри исследованных образцов, соответствующие температурам, при которых наблюдается максимум теплоемкости, равны  $T_c = 265, 281 \text{ K}$  соответственно для образцов  $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.15}\text{MnO}_3$  и  $\text{La}_{0.85}\text{Ag}_{0.15}\text{MnO}_3$ . Большая величина скачка теплоемкости и малая ширина перехода в образце  $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.15}\text{MnO}_3$  по сравнению с  $\text{La}_{0.85}\text{Ag}_{0.15}\text{MnO}_3$  говорит о высоком качестве первого состава, что выражается в большей объемной фракции образца, испытывающей фазовый переход, в однородности свойств образца по его объему как внутри гранул, так и на их поверхности, и в малом количестве дефектов и искажений кристаллической решетки в нем.

На температурных зависимостях электросопротивления исследованных образцов температура Кюри по данным теплоемкости соответствует температуре быстрого роста электросопротивления, при которой тангенс угла наклона температурной зависимости электросопротивления максимален. Температура же максимума электросопротивления, которую принято считать температурой перехода металл–диэлектрик  $T_{MI}$ , соответствует температуре  $T_{inf}$  (inflection point) на температурной зависимости теплоемкости, при которой наблюдается изгиб или перегиб температурной зависимости теплоемкости  $C_p(T_{inf})$  при  $T > T_c$ . При переходе из парамаг-

нитного состояния в ферромагнитное теплоемкость системы увеличивается. Такое увеличение начинается при температуре  $T_{inf}$  и достигает максимума при  $T_C$ . Поэтому логично принять  $T_{inf}$  за температуру начала (окончания) фазового перехода при понижении (повышении) температуры. Это согласуется с тем, что пик на температурной зависимости электросопротивления считают началом делокализации носителей тока.

Примечательно, что максимумы электросопротивления (см. рис. 1) и минимумы теплоемкости при  $T > T_C$  (см. рис. 3) располагаются примерно при одних и тех же значениях температур  $T = 285.4$  К и  $T = 298.3$  К соответственно для  $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.15}\text{MnO}_3$  и  $\text{La}_{0.85}\text{Ag}_{0.15}\text{MnO}_3$ . Минимумы температурной зависимости теплоемкости  $C_p^{min}(T)$  или  $C_p/T(T)$  при  $T > T_C$  обычно считают началом перехода в низкотемпературную фазу. А это значит, что переход из парамагнитной фазы в ферромагнитную и качественное уменьшение поведения электросопротивления от «полупроводникового» к «металлическому» начинаются при одной и той же температуре.

Таким образом, рассуждения о том, что температура Кюри  $T_C$  и температура  $T_{MI}$  в манганитах не совпадают друг с другом, нельзя считать обоснованными. Отклонения  $T_C$  и  $T_{MI}$  друг от друга связаны не с механизмами электропроводности, а с качеством образцов и трудностями синтеза однородных керамических образцов с различным размером гранул. При этом, чем меньше размеры гранул, тем большими оказываются поверхностные эффекты как в приповерхностной области гранул, так и на границах между ними по сравнению со свойствами внутреннего объема гранул керамики. В таком случае объемно-чувствительный параметр — теплоемкость — не будет коррелировать с поверхностно-чувствительным параметром — электросопротивлением.

Величина аномалии теплоемкости будет прямо пропорциональна объемной доле фракции образца, в которой эта аномалия происходит. Электросопротивление же, измеряемое контактным методом, является поверхностно-чувствительным параметром. Поэтому можно предположить, что в высококачественных гомогенных керамических образцах, в которых физические свойства внутри гранул керамики и в их приповерхностных слоях совпадают друг с другом, будет хорошее соответствие между значениями  $T_C$  и  $T_{MI}$ . В тех же образцах, где объемные и поверхностные свойства гранул, а также межгранулярной среды существенно отличаются друг от друга, соответствие между значениями  $T_C$  и  $T_{MI}$  может

и не наблюдаться. Так, например, если в некотором образце температурная зависимость электросопротивления определяется незначительной относительно объема образца фракцией, то особенности, наблюдаемые в электросопротивлении, в теплоемкости не будут проявлять себя никоим образом.

Как видно на рис. 3, с увеличением содержания лантана с  $x = 0.80$  до  $x = 0.85$  значение  $T_C$  растет, но при этом аномалия теплоемкости размывается. С точки зрения аналогии между влиянием допирования и магнитного поля [19] на свойства манганитов, такое поведение свидетельствует об увеличении беспорядка и неоднородностей в системе. Аналогия между влиянием допирования и поля на свойства системы не может быть полной по той простой причине, что случай с полем соответствует динамической картине, в которой мы имеем дело с флуктуациями магнитного параметра порядка. В случае же допирования мы имеем дело со стабильной во времени пространственно-неоднородной (топологически нестабильной) структурой.

Ярким примером пространственно-неоднородного распределения ионов допанта в системе  $\text{La}_{1-x}\text{Ag}_y\text{MnO}_3$  является реализация в ней двухфазного состояния, которое выявляется на температурных зависимостях их физических свойств в виде двойных аномалий (двойных горбиков, перегибов и пр.). Очевидно, что при этом система будет отходить от перколяционного предела все дальше и дальше, так как будут образовываться все большие мешки, в которых носители заряда будут сковывать друг друга, как в переполненном автобусе, когда человек уже не может передвигаться по салону.

Можно считать, что в манганитах аналогия между влиянием допирования и поля является следствием справедливости эргодической гипотезы, заключающейся в тождественности среднего по времени и среднего по пространству для статистической системы. Таким образом, для нашей системы картина распределения неоднородностей намагниченности или магнитного параметра порядка в образце при некоторой концентрации допанта, представляет собой мгновенный «фотоснимок» флуктуирующей системы, т. е. флуктуаций магнитного параметра порядка в  $\text{La}_{1-x}\text{Ag}_y\text{MnO}_3$  при соответствующем значении магнитного поля.

Казалось бы, с увеличением  $T_C$  должен расти и скачок теплоемкости  $\Delta C_p$ , но этого не происходит, по-видимому, из-за нарастающей объемной неоднородности в системе и связанной с этим уменьшением доли ферромагнитной фазы в образце.

Увеличение содержания La приводит к увеличению постоянных перовскитной решетки манганита, что, в свою очередь, приводит к увеличению расстояния между магнитноактивными катионами Mn в связях  $\text{—Mn—O—Mn—}$  и способствует выпрямлению углов между ними до 180-градусного расположения связей  $\text{—Mn—O—Mn—}$ . В результате, согласно теории косвенного обменного взаимодействия Крамерса–Андерсона [20], увеличивается интеграл косвенного обменного взаимодействия и соответственно температура Кюри системы.

Однако по мере увеличения концентрации La уменьшается концентрация двухзарядных акцепторных вакансий, которые при определенных условиях могут формировать высокопроводящее ферромагнитное состояние. Кроме того, при этом происходит фазовое расслоение с неоднородным распределением  $T_C$  по объему образца и возможно даже к образованию некоторой фракции парамагнитной фазы. В нашем случае состав  $\text{La}_{0.85}\text{Ag}_{0.15}\text{MnO}_3$  является пограничным составом, слева от которого ( $x < 0.15$ ), мы имеем непроводящую ферромагнитную фазу, а справа ( $x > 0.15$ ) проводящую ферромагнитную фазу  $R\bar{3}c$  [5]. По-нашему мнению, температуры Кюри этих фаз немного отличаются друг от друга, что приводит к размытию аномалии теплоемкости и других свойств расслаивающихся составов: появлению двух горбиков на температурных зависимостях теплоемкости и электросопротивления в окрестности магнитного фазового перехода и, в особенности, к значительному и довольно резкому росту электросопротивления во всем температурном диапазоне по сравнению с более гомогенными составами. При этом становится совершенно очевидным, что такой пограничный, с точки зрения расположения на фазовой диаграмме в координатах  $T_C$  (К) от концентрации  $\text{Mn}^{4+}$ , состав будет очень чувствителен к технологическим параметрам его синтеза и, в частности, более всего к температуре отжига, что и наблюдается на практике [4]. Так, отжиг при высокой температуре 1250 °С позволяет избежать неоднородности образца относительно наличия в нем проводящей и непроводящей фаз (FMI  $R\bar{3}c$ , FMM  $R\bar{3}c$ ) [5]. При этом, как показывает тенденция изменения электросопротивления с температурой, при которой производился отжиг образцов, исчезает именно ферромагнитная непроводящая или полупроводниковая фаза (FMI  $R\bar{3}c$ ). Очевидно, что более высокая температура отжига способствует диффузионной гомогенизации распределения ионов допанта и, соответственно, к улучшению характеристик образцов, заключающемся в понижении электросопротивления (повыше-

нии электропроводности) и сужении переходной области магнитного фазового перехода. Очевидно, что если номинальный состав отвечает ферромагнетизму и находится на концентрационной фазовой диаграмме в пограничной области, разделяющей проводящее и непроводящее состояния, то неоднородности будут приводить к появлению непроводящей фракции.

## ЛИТЕРАТУРА

1. T. Tang, K. M. Gu, Q. Q. Cao et al., *J. Magn. Magn. Mat.* **222**, 110 (2000).
2. Nguyen The Hien and Nguyen Phu Thuy, *Physica B* **319**, 168 (2002).
3. А. Г. Гамзатов, А. М. Алиев, А. Б. Батдалов и др., *Письма в ЖТФ* **32**, 16 (2006).
4. O. V. Melnikov, O. Yu. Gorbenko, A. R. Kaul et al., *Func. Mater.* **13**, 323 (2006).
5. L. Pi, M. Hervieu, A. Maignan, C. Martin, and B. Raveau, *Sol. St. Commun.* **126**, 229 (2003).
6. O. Yu. Gorbenko, O. V. Melnikov, A. R. Kaul et al., *Mat. Sci. Eng. B* **116**, 64 (2005).
7. Ш. Б. Абдулвагидов, Г. М. Шахшаев, И. К. Камилов, *ПТЭ* **5**, 134 (1996).
8. A. Urushibara, Y. Moritomo, T. Arima et al., *Phys. Rev. B* **51**, 14103 (1995).
9. А. Б. Батдалов, Д. Х. Амирханова, С. В. Плющева, *ФТТ* **26**, 446 (1984).
10. M. Battabyal and T. K. Dey, *Physica B* **373**, 46 (2006).
11. И. К. Камилов, А. Б. Батдалов, Ш. Б. Абдулвагидов, М. С. Буттаев, *Сверхпроводимость: физика, химия, техника*, **8**, 665 (1995).
12. М. Ю. Каган, К. И. Кугель, *УФН* **171**, 577 (2001).
13. A. L. Rakhmanov, K. I. Kugel, Ya. M. Blanter, and M. Yu. Kagan, *Phys. Rev. B* **63**, 174424 (2001).
14. К. И. Кугель, А. Л. Рахманов, А. О. Сбойчаков, М. Ю. Каган, И. В. Бродский, А. В. Клапцов, *ЖЭТФ* **125**, 648 (2004).



15. А. Е. Корькин, Д. А. Шулятев, А. А. Арсенов, В. А. Черепанов, *ЖЭТФ* **116**, 671 (1999).
16. D. C. Worledge, G. J. Snyder, M. R. Beasley et al., *J. Appl. Phys.* **80**, 5158 (1996).
17. S. Das and T. K. Dey, *Sol. St. Comm.* **134**, 837 (2005).
18. И. К. Камилов, А. Г. Гамзатов, А. М. Алиев, А. Б. Батдалов, Ш. Б. Абдулвагидов, О. В. Мельников, О. Ю. Горбенко, А. Р. Кауль, *ЖЭТФ* **132**, 885 (2007).
19. А. Г. Гамзатов, Ш. Б. Абдулвагидов, А. М. Алиев, А. Б. Батдалов, О. В. Мельников, О. Ю. Горбенко, *Письма в ЖЭТФ* **86**, 393 (2007).
20. С. В. Вонсовский, *Магнетизм*, Наука, Москва (1971), с. 691.