

# НОВЫЙ КЛАСС УНИВЕРСАЛЬНОСТИ, ОБУСЛОВЛЕННЫЙ ЯН-ТЕЛЛЕРОВСКОЙ ДИСТОРСИЕЙ И ДВОЙНЫМ ОБМЕНОМ

*III. Б. Абдулвагидов<sup>a\*</sup>, III. З. Джабраилов<sup>a</sup>, Б. Ш. Абдулвагидов<sup>b</sup>, А. И. Курбаков<sup>c</sup>*

<sup>a</sup> Институт физики им. Х. И. Амирханова  
Дагестанского федерального исследовательского центра Российской академии наук  
367015, Махачкала, Россия

<sup>b</sup> Дагестанский государственный университет  
367000, Махачкала, Россия

<sup>c</sup> Петербургский институт ядерной физики им. Б. П. Константина НИЦ «Курчатовский институт»  
188300, Гатчина, Ленинградская обл., Россия

Поступила в редакцию 27 марта 2019 г.,  
после переработки 25 июля 2019 г.  
Принята к публикации 27 сентября 2019 г.

Скейлинг магнитной теплоемкости двух мanganитов,  $\text{La}_{0.85}\text{Ag}_{0.15}\text{MnO}_3$  и  $\text{Sm}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}$ , дал критические индексы теплоемкости  $\alpha = -0.23$  и корреляционного радиуса магнитного параметра порядка  $\nu = 0.7433$ , не относящиеся к какому-либо из известных классов универсальности. Благодаря высокому качеству образцов объяснить эти результаты химическими неоднородностями и/или структурными несовершенствами не представляется возможным. Таким образом, не только химический беспорядок и/или структурные дефекты, но и коллективное поведение решетки может обуславливать наличие необычных критических индексов. Установлена аналогия между влиянием поля и допирования на физические свойства тройных оксидов переходных элементов: магнитное поле, влияя на искажения решетки через ориентацию  $t_{2g}$ -орбиталей, действует подобно химическому допированию. Представляется, что скейлинговые уравнения более стабильны, чем входящие в них критические индексы. Синхронизм решеточных искажений и ферромагнетизма приводит к необычной критичности, однако, их десинхронизация, вызванная магнитоструктурным беспорядком, приводит также и к нарушению скейлинговых равенств между изотермическими и изомагнитными индексами. Системы с двойным обменом, хотя и обнаруживают необычную критичность, следуют скейлинговым уравнениям до тех пор, пока магнитное поведение синхронизировано с кооперативным поведением искажений решетки — когерентными ян-теллеровскими дисторсиями. Нарушение двойных обменных связей приводит к метамагнитным кластерам с магнитным диполь-дипольным взаимодействием между ними, что десинхронизирует решеточные искажения и ферромагнетизм, при этом нарушаются скейлинговые уравнения. Предлагаемый новый класс универсальности включает в себя такие различные вещества, как мanganиты, кобальтиты, кристаллические Fe–Pt- и аморфные Fe–Mn-сплавы, высокотемпературные сверхпроводники. Необычная критичность в системах с двойным обменом — следствие необычной, полуклассической природы двойного обменного ферромагнетизма, возникающего не из-за виртуального обмена, как в обычном ферромагнетике, а благодаря реальному обмену — току электронов по цепочкам  $\text{Mn}^{3+}\text{—O—Mn}^{4+}$  с сохранением спина. Двойной обменный ферромагнетизм возникает только из-за того, что электроны, чтобы свободно перемещаться, вынуждают магнитные моменты катионов Mn ориентироваться в одном направлении.

**DOI:** 10.31857/S0044451020040069

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Критические явления при фазовом переходе — важный аспект физики конденсированного состоя-

ния. Анализ критического поведения может дать ценную информацию о переходе: симметрию, размерность, энергию и масштаб обменного взаимодействия, вызывающий переход, характер беспорядка (статический, динамический, вмороженный, отожженный). Более двадцати лет сильнокоррелированные электронные системы, такие как мanganиты

\* E-mail: shbabdulvagidov@mail.ru

и другие комплексные оксиды  $3d$ -элементов, являются предметом интенсивных исследований. Эти соединения обладают уникальными термодинамическими, магнитными и транспортными свойствами, что делает их пригодными для спинtronных устройств. Однако, несмотря на огромное количество публикаций, накопленных за последние десятилетия, мало статей, посвященных скейлингу магнитной теплоемкости мanganитов и легированных комплексных оксидов других  $3d$ -элементов. Важно отметить, что скейлинг дает многообещающие результаты даже при изучении космологической проблемы [1, 2]. Например, скейлинг гексагональных мanganитов [2] подтвердил, что расширение Вселенной во время инфляционного периода было быстрым. Более того, недавние подходы физики конденсированного состояния также оказались очень полезными для описания темной энергии и темной материи как компонентов вакуумного поля в масштабе энергий планковой эры и выше [3] и даже для создания модели расширяющейся Вселенной в лабораторных условиях [4].

До мanganитов скейлинг изучался в системах, не демонстрирующих гистерезис. Фактически гистерезис был достаточным признаком наличия фазового перехода первого рода и, таким образом, исследование флуктуационных явлений не проводилось. Однако гистерезис, наблюдавшийся в некоторых мanganитах с двойным обменом и колоссальным магнитосопротивлением, оказался необычным — он существует с термодинамическими флуктуациями в окрестности  $T_C$  [5]. Конечно, такой гистерезис, как и прежде, вредит флуктуациям, подавляя их [6]. Вот почему трудно всесторонне изучить скейлинговское поведение подверженных гистерезису мanganитов. Некоторые мanganиты не подчиняются обычному критическому поведению. Очевидное доказательство этого — поведение теплоемкости  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  [7]. Пик теплоемкости, вместо уширения с увеличением поля, смещается к более высокой температуре с небольшим изменением в форме. Он очень острый, что свидетельствует о переходе почти первого рода. Однако легированные Sr мanganиты по сравнению с упомянутыми выше легированными Ca, обнаруживают хорошие скейлинговские свойства. Пик теплоемкости  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  намного более  $\lambda$ -образный [8] и относительно слабо смещается в полях до 1 Тл [9].

Таким образом, неудачи в исследовании критических свойств теплоемкости в мanganитах [8] обусловлены следующими обстоятельствами: 1) скейлинг в мanganитах реализуется в относительно уз-

кой окрестности  $T_C$  по сравнению с другими веществами, такими как классические ферромагнетики, сверхпроводники и т. п. [10–12]; 2) во многих мanganитах сильная чувствительность  $T_C$  к магнитному полю (не присущая обычным ферромагнетикам) усложняет скейлинговскую процедуру; 3) гистерезис, расщепляющий точку Кюри  $T_C$  на ферромагнитную  $T_C^{fm}$  и парамагнитную  $T_C^{pm}$ , делает невозможной классическую процедуру скейлинга. Из немногочисленных статей, исследующих критические свойства мanganитов вблизи  $T_C$ , только одна [8] касается скейлинга теплоемкости в упомянутых здесь монокристаллах  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ . В этой работе показано, что магнитная теплоемкость монокристалла  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  не может быть сколлапсирована в единственную скейлинговскую функцию, т. е. критические показатели не попадают ни в какой обычный класс универсальности, поскольку в отличие от классического ферромагнетика пик теплоемкости существенно смещается по температуре, что указывает на то, что переход не является обычным ферромагнитным переходом второго рода. Остальные статьи посвящены скейлингу намагниченности и восприимчивости мanganитов и других сильнокоррелированных электронных систем с  $3d$ -элементами. Не имея более информации о скейлинге теплоемкости, нам пришлось сопоставлять наши значения для критических параметров  $\text{La}_{0.85}\text{Ag}_{0.15}\text{MnO}_3$  и  $\text{Sm}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$  с теоретическими моделями и скейлингом магнитных свойств других соединений (см. таблицу).

В работе [13] показано, что ферромагнитное критическое поведение упорядоченных монокристаллов  $\text{Fe}_{100-x}\text{Pt}_x$  описывается универсальной фиксированной точкой трехмерного магнетика с дальнодействующими магнитными взаимодействиями и критическими индексами спонтанной намагниченности  $\beta = 0.46$ , восприимчивости  $\gamma = 1.22$ , намагниченности  $\delta = 3.6$ . Предполагается, что распределение обменных полей, а не самого металлургического беспорядка, существенно для изменения критических индексов. Изучая магнитное и транспортное поведение монокристаллов  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ , авторы работы [14] показали, что образец с  $x = 0.21$  и признаками фазы Гриффитса обнаруживает необычные критические индексы  $\beta \approx 0.09$ ,  $\gamma \approx 1.71$ ,  $\delta \approx 20$ , тогда как образец с  $x = 0.20$  без каких-либо доказательств присутствия такой фазы — поведение согласно модели Гейзенберга. Авторы работы [15] изучали критическое поведение дифференциальной магнитной восприимчивости перовскита  $\text{BaRuO}_3$  под высоким давлением и обнаружили, что

**Таблица.** Критические индексы  $\text{La}_{0.85}\text{Ag}_{0.15}\text{MnO}_3$  и  $\text{Sm}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$  вместе с представителями известных классов универсальности. Составы, нарушающие скейлинговские равенства с изотермическим  $\delta$ , в строках 52, 53, 58, 59, 61. Составы, нарушающие скейлинговские равенства, из-за рассогласования решеточного и магнитного поведения, в строках 4–6, 21, 22, 24. Хотя экспериментальные  $\beta$ ,  $\gamma$  и  $\delta$  в некоторых составах говорят о необычной критичности, их  $\alpha$  и  $\nu$ , рассчитанные из скейлинговских равенств, дают известный класс универсальности (строки 61–63)

№	Теоретическая модель или соединение	$\beta$	$\gamma$	$\delta$		$\alpha$		$\nu^e$	Ссылки
1	<b>Среднее поле</b>	<b>0.50</b>	<b>1</b>	<b>3.00</b>	<b>3.00<sup>a</sup></b>	<b>0.00</b>		<b>0.67</b>	[69, 70]
2	$\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{CoO}_3$	0.36	1.30	4.75	4.60 <sup>a</sup>	-0.03 <sup>d</sup>	-0.08 <sup>c</sup>	0.68	[50]
3	$\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{CoO}_3$	0.36	1.31	4.61	4.63 <sup>a</sup>	-0.03 <sup>d</sup>	-0.03 <sup>c</sup>	0.68	[71]
4	$\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.97}\text{Ni}_{0.03}\text{O}_3$	0.468	1.010	2.67	3.16 <sup>a</sup>	0.05 <sup>d</sup>	0.28 <sup>c</sup>	0.65	[69]
5	$\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{0.91}\text{Fe}_{0.09}\text{O}_3$	0.42	1.20	3.70	3.84 <sup>a</sup>	-0.05 <sup>d</sup>	0.01 <sup>c</sup>	0.68	[22]
6	$\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{0.89}\text{Fe}_{0.11}\text{O}_3$	0.46	1.06	3.36	3.31 <sup>a</sup>	0.01 <sup>d</sup>	-0.01 <sup>c</sup>	0.66	
7	$\text{Cu}_{0.6}\text{NMn}_{3.4}$	0.481	1.09	3.22	3.27 <sup>a</sup>	-0.05 <sup>d</sup>	-0.03 <sup>c</sup>	0.68	[21]
8	$(\text{V}_{1-x}\text{Cr}_x)_2\text{O}_3$	0.50	1.00	3.00	3.00 <sup>a</sup>	0.00 <sup>d</sup>	0.00 <sup>c</sup>	0.67	[26]
9	<b>Трехмерная модель Гейзенберга</b>	<b>0.365</b>	<b>1.386</b>	<b>4.80</b>	<b>4.80<sup>a</sup></b>	<b>-0.12</b>		<b>0.71</b>	[69, 70]
10	Amorphous $\text{Fe}_{80}\text{P}_{13}\text{C}_7$	0.38	1.30	4.47	4.42 <sup>a</sup>	-0.06	-0.08 <sup>c</sup>	0.69	[72]
11	Nickel	0.38	1.34	4.58	4.54 <sup>a</sup>	-0.10	-0.11 <sup>c</sup>	0.70	[73]
12	$\text{BaRuO}_3$	0.348	1.410			-0.11 <sup>d</sup>		0.70	[15]
13	$\text{La}_{0.80}\text{Ca}_{0.20}\text{MnO}_3$	0.365	1.369	4.8	4.75 <sup>a</sup>	-0.10 <sup>d</sup>	-0.12 <sup>c</sup>	0.70	[14]
14	$\text{SrFe}_{0.80}\text{Co}_{0.20}\text{O}_{3.0}$	0.390	1.360			-0.14 <sup>d</sup>		0.71	[17]
15	Amorphous $\text{Gd}_{80}\text{Au}_{20}$	0.44	1.29	3.96	3.93 <sup>a</sup>	-0.17	-0.18 <sup>c</sup>	0.72	[74]
16	<b>Трехмерная модель модель Изинга</b>	0.325	1.241	4.82	<b>4.82<sup>a</sup></b>	<b>0.11</b>		0.63	[69, 70]
17	Gadolinium	0.38	1.19	3.61	4.13 <sup>a</sup>	0.06		0.65	[75]
18	$\text{La}_{0.66}\text{Pb}_{0.34}\text{MnO}_3$	0.24	1.464 <sup>b</sup>	7.1	7.10 <sup>a</sup>	0.06 <sup>d</sup>	0.06 <sup>c</sup>	0.65	[52]
19	$\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$	0.31	1.271 <sup>b</sup>	5.1	5.10 <sup>a</sup>	0.11 <sup>d</sup>	0.01 <sup>c</sup>	0.63	
20	$\text{La}_{0.79}\text{Ca}_{0.21}\text{MnO}_3$	0.09	1.71	20.0	20.00 <sup>a</sup>	0.11 <sup>d</sup>	0.11 <sup>c</sup>	0.63	[14]
21	$\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.99}\text{Ni}_{0.01}\text{O}_3$	0.394	1.092	3.99	3.77 <sup>a</sup>	0.12 <sup>d</sup>	0.03 <sup>c</sup>	0.63	[69]
22	$\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.98}\text{Ni}_{0.02}\text{O}_3$	0.400	1.018	3.79	3.55 <sup>a</sup>	0.18 <sup>d</sup>	0.08 <sup>c</sup>	0.61	
23	<b>Трехмерная XY-модель</b>	<b>0.34</b>	<b>1.30</b>	<b>4.82</b>	<b>4.82<sup>a</sup></b>	<b>-0.014</b>	<b>0.02<sup>c</sup></b>	0.66	[23]
24	$(\text{Sm}_{0.7}\text{Nd}_{0.3})_{0.52}\text{Sr}_{0.48}\text{MnO}_3$	0.358	1.297	4.536	4.62 <sup>a</sup>	-0.01 <sup>d</sup>	0.02 <sup>c</sup>	0.67	[15]
25	Iron	0.37	1.30			-0.04		0.68	[76]
26	<b>Киральная модель Гейзенберга</b>	<b>0.30</b>	<b>1.17</b>	<b>4.90</b>	<b>4.90<sup>a</sup></b>	<b>0.240</b>		<b>0.59</b>	[23]
27	$\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$	0.10	1.590 <sup>b</sup>	16.90	16.90 <sup>a</sup>	0.21 <sup>d</sup>	0.21 <sup>c</sup>	0.60	[52]

Таблица. Продолжение

№	Теоретическая модель или соединение	$\beta$	$\gamma$	$\delta$		$\alpha$		$\nu^e$	Ссылки
28	Киральная $XY$ -модель	0.25	1.13	5.52	5.52 <sup>a</sup>	0.340	0.37 <sup>c</sup>	0.54	[23]
29	$\text{La}_{0.9}\text{Te}_{0.1}\text{MnO}_3$	0.20	1.27	7.14	7.32 <sup>a</sup>	0.33 <sup>d</sup>	0.36 <sup>c</sup>	0.56	[53]
30	$\text{La}_{0.1}\text{Nd}_{0.6}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$	0.26	1.12	5.17	5.36 <sup>a</sup>	0.37 <sup>d</sup>	0.41 <sup>c</sup>	0.54	[77]
31	$\text{UGe}_2$	0.329	1.02			0.32 <sup>d</sup>		0.56	[25]
32	$\text{URhGe}$	0.302	1.02			0.38 <sup>d</sup>		0.54	
33	Трикритическое среднее поле	0.25	1.0	5.0	5.0	0.50		0.5	[78]
34	$\text{C}_6\text{Li}$	0.22				0.50		0.15	[58]
35	$\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$	0.25	1.0			0.50 <sup>d</sup>		0.50	[59]
36	Сильнокоррелированные 3d-электроны	0.45	1.36	4.14	4.03 <sup>a</sup>	-0.25	-0.28	0.75	Эта работа
37	$\text{Fe}_{70}\text{Pt}_{30}$	0.46	1.28	3.80	3.78 <sup>a</sup>	-0.20 <sup>d</sup>	-0.21 <sup>c</sup>	0.73	[13]
38	$(\text{Fe}_{0.68}\text{Mn}_{0.32})_{75}\text{P}_{16}\text{B}_6\text{Al}_3$	0.40	1.40 <sup>b</sup>	4.50	4.50 <sup>a</sup>	-0.20 <sup>d</sup>	-0.20 <sup>c</sup>	0.73	[64]
39	$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$					-0.25		0.75	[79]
40	$\text{La}_{0.7}\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$	0.35	1.41	5.50	5.03 <sup>a</sup>	-0.28 <sup>d</sup>	-0.28 <sup>c</sup>	0.70	[57]
41	$\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_3$	0.43	1.43	4.38	4.33 <sup>a</sup>	-0.29 <sup>d</sup>	-0.31 <sup>c</sup>	0.76	[5]
42	$\text{La}_{0.79}\text{Sr}_{0.21}\text{CoO}_3$	0.49	1.22	3.51	3.48 <sup>a</sup>	-0.20 <sup>d</sup>	-0.21 <sup>c</sup>	0.73	[52]
43	$\text{La}_{0.85}\text{Ag}_{0.15}\text{MnO}_3$					-0.23		0.7433	Эта работа
44	$\text{Sm}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$					-0.23		0.7433	Эта работа
45	$\text{Fe}_{72}\text{Pt}_{28}$	0.49	1.36	3.70	3.78 <sup>a</sup>	-0.34 <sup>d</sup>	-0.30 <sup>c</sup>	0.78	[13]
46	$\text{Fe}_{70}\text{Pt}_{30}$	0.49	1.33	3.80	3.71 <sup>a</sup>	-0.31 <sup>d</sup>	-0.35 <sup>c</sup>	0.77	
47	$\text{La}_{0.80}\text{Sr}_{0.20}\text{CoO}_3$	0.46	1.39	4.02	4.02 <sup>a</sup>	-0.31 <sup>d</sup>	-0.31 <sup>c</sup>	0.77	[51]
48	$\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{CoO}_4$	0.46	1.39	4.02	4.02 <sup>a</sup>	-0.31 <sup>d</sup>	-0.31 <sup>c</sup>	0.77	
49	«Случайная фиксированная точка»	0.5	2.0	5.0	5.00 <sup>a</sup>	-1.0		1.0	[13]
50	$\text{Fe}_{75}\text{Pt}_{25}$	0.50	1.62	4.20	4.24 <sup>a</sup>	-0.62 <sup>d</sup>	-0.60 <sup>c</sup>	0.87	[13]
51	$\text{Fe}_{74}\text{Pt}_{26}$	0.48	1.68	4.40	4.54 <sup>a</sup>	-0.63 <sup>d</sup>	-0.57 <sup>c</sup>	0.88	
52	$\text{Fe}_{74}\text{Pt}_{26}$	0.50	1.75	4.40	4.50 <sup>a</sup>	-0.75 <sup>d</sup>	-0.70 <sup>c</sup>	0.92	
53	$\text{Fe}_{74}\text{Pt}_{26}$	0.49	1.90	5.00	4.88 <sup>a</sup>	-0.88 <sup>d</sup>	-0.94 <sup>c</sup>	0.96	
54	$\text{Fe}_{70}\text{Pt}_{30}$	0.50	1.60	4.15	4.20 <sup>a</sup>	-0.60 <sup>d</sup>	-0.58 <sup>c</sup>	0.87	
55	$(\text{Fe}_{0.68}\text{Mn}_{0.32})_{75}\text{P}_{16}\text{B}_6\text{Al}_4$	0.40	1.60 <sup>b</sup>	5.00	5.00 <sup>a</sup>	-0.40 <sup>d</sup>	-0.40 <sup>c</sup>	0.80	[64]
56	Metglass 2826A $(\text{Fe}_{32}\text{Ni}_{36}\text{Cr}_{14}\text{P}_{12}\text{B}_6)$	0.41	1.67	5.07	5.07 <sup>a</sup>	-0.49	-0.49	0.83	[80]

Таблица. Продолжение

№	Теоретическая модель или соединение	$\beta$	$\gamma$	$\delta$		$\alpha$		$\nu^e$	Ссылки
57	Fe <sub>75</sub> Pt <sub>25</sub>	0.50	1.42	3.80	3.84 <sup>a</sup>	-0.42 <sup>d</sup>	-0.40 <sup>c</sup>	0.81	[13]
58	Cu <sub>0.7</sub> NMn <sub>3.3</sub>	0.546	1.31	3.57	3.40 <sup>a</sup>	-0.40 <sup>d</sup>	-0.50 <sup>c</sup>	0.80	[21]
59	Cu <sub>0.9</sub> NMn <sub>3.1</sub>	0.532	1.63	3.84	4.06 <sup>a</sup>	-0.69 <sup>d</sup>	-0.57 <sup>c</sup>	0.90	
60	Fe <sub>72</sub> Pt <sub>28</sub>	0.50	1.49	3.95	4.01 <sup>a</sup>	-0.48 <sup>d</sup>	-0.45 <sup>c</sup>	0.83	[13]
61	TDAE-C <sub>60</sub>	0.75	1.22	2.28	2.63 <sup>a</sup>	-0.72 <sup>d</sup>	-0.46 <sup>c</sup>	0.91	[17]
62	BaIrO <sub>3</sub>	0.82	1.03	2.20	2.26 <sup>a</sup>	-0.67 <sup>d</sup>	-0.62 <sup>c</sup>	0.89	[24]
63	$\kappa$ -(BEDT-TTF) <sub>2</sub> X	1.00	1.00	2.00	2.00 <sup>a</sup>	-1.00 <sup>d</sup>	-1.00 <sup>c</sup>	1.00	[27]

Примечание. <sup>a</sup> Рассчитано из скейлинговского равенства Вайдома  $\delta = 1 + \gamma/\beta$ ; <sup>b</sup> — из скейлинговского равенства Вайдома в виде  $\gamma = \beta(\delta - 1)$ ; <sup>c</sup> — из комбинации скейлинговских равенств Вайдома и Рашибрука  $\alpha = 2 - \beta(1 + \delta)$ ; <sup>d</sup> — из скейлинговского равенства Рашибрука  $\alpha = 2(1 - \beta) - \gamma$ ; <sup>e</sup> — из гиперскейлинговского равенства Джозефсона  $d\nu = \gamma + 2\beta$  при  $d = 3$ .

критические ферромагнитные флуктуации с  $\beta = 0.348$  и  $\gamma = 1.41$  в окрестности  $T_C$  усиливаются с давлением; это наблюдение резко контрастирует с поведением SrRuO<sub>3</sub>, в котором реализуется только модель приближения среднего поля.

Изучая в монокристалле (Sm<sub>0.7</sub>Nd<sub>0.3</sub>)<sub>0.52</sub>Sr<sub>0.48</sub>MnO<sub>3</sub> зависимость типа перехода ферромагнетик–парамагнетик от гидростатического давления, авторы работы [16] нашли, что приложение давления увеличивало  $T_C$ , подавляло ширину гистерезиса и, тем самым, при всестороннем давлении 12.1 кбар делало переход переходом второго рода с  $\beta = 0.358$ ,  $\gamma = 1.297$ ,  $\delta = 4.536$ , относящимся к трехмерной модели Гейзенберга. Однако наш расчет с использованием скейлинговых равенств показывает (см. таблицу), что (Sm<sub>0.7</sub>Nd<sub>0.3</sub>)<sub>0.52</sub>Sr<sub>0.48</sub>MnO<sub>3</sub> с этими индексами скорее относится к трехмерному XY-классу универсальности. Так что, хотя (Sm<sub>0.7</sub>Nd<sub>0.3</sub>)<sub>0.52</sub>Sr<sub>0.48</sub>MnO<sub>3</sub> — изотропный ферромагнетик, вследствие чего модель Гейзенберга была бы приемлемой, однако XY-модель оказалась более подходящей. Схожее поведение обнаруживает намагниченность органического ферромагнетика tetrakis(dimethylamino)ethylene fullerene [60] (TDAE-<sub>60</sub>) [17], измеренные индексы которого ( $\beta, \gamma, \delta$ ) = (0.75, 1.22, 2.28) значительно расходятся с полученными в рамках гейзенберговской трехмерной модели и, к тому же, не подчиняются скейлинговскому [ $\gamma = \beta(\delta - 1)$ ] и суперскейлинговскому [ $\gamma + 2\beta = d\nu$ ] равенствам.

В работе [18] из скейлинга намагниченности для неоднородного ферромагнетика SrFe<sub>0.80</sub>Co<sub>0.20</sub>O<sub>0.3</sub> получены критические индексы  $\beta = 0.39$ ,  $\gamma = 1.36$ , близкие к индексам, определенным в рамках трехмерной модели Гейзенберга. Небольшой дрейф в сторону значений, рассчитанных в приближении среднего поля, истолковывается авторами [18] как возникающий из существования дальнодействующих диполь–дипольных взаимодействий между центрами Fe<sup>4+</sup>. Авторы [18] установили, что значения  $\beta$  и  $\gamma$  были истинными индексами, так как критический индекс удельной теплоемкости  $\alpha$ , оцененный из скейлинговского равенства Рашибрука  $\alpha = 2(1 - \beta) - \gamma$ , отрицателен: согласно так называемому критерию Харриса, вмороженный беспорядок несуществен в системах с отрицательным  $\alpha$  [19, 20]. Авторы работы [21] сообщают о необычном критическом поведении в нитриде марганца Cu<sub>0.9</sub>NMn<sub>3.1</sub>: хотя критическое поведение ниже  $T_C$  можно было хорошо описать с помощью теории среднего поля, сильные критические флуктуации, выходящие за рамки ожиданий любых классов универсальности, наблюдались выше  $T_C$ . Вдобавок, чуть выше  $T_C$  парамагнитная восприимчивость образца отклоняется от закона Кюри–Вейсса. Близкий антиферромагнитный порядок выше  $T_C$  объясняет необычное критическое поведение и нарушение закона Кюри–Вейсса [21]. Следует отметить, что их критические индексы  $\beta = 0.532$ ,  $\gamma = 1.63$  приводят через равенство  $\alpha = 2(1 - \beta) - \gamma$  к необычно большому отрицательному индексу теплоемкости

$\alpha = -0.694$ , также выходящему за пределы любых известных классов универсальности. Скейлинг магнитных полевых зависимостей намагниченности в поликристаллических мanganитах с железом  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$  [22] обнаружил ниже и выше  $T_C$  два класса универсальности; критические индексы  $\beta$ ,  $\gamma$  не соответствуют классическим классам универсальности — теории среднего поля и модели Гейзенберга, — но подчиняются скейлинговским соотношениям. Авторы [23], не пользуясь какой-либо процедурой скейлинга, только из критических индексов и амплитуд намагниченности и теплоемкости нелегированных мanganитов  $\text{RMnO}_3$  ( $\text{R} = \text{Sm}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}, \text{Y}$ ) получили классы универсальности согласно трехмерной модели Гейзенберга и трехмерной  $XY$ -модели для перехода парамагнетик–антиферромагнетик. Следует отметить, что способ нахождения класса универсальности только из критических индексов и амплитуд, полученных из теплоемкости в нулевом поле, использованной в работе [23], включающий несколько подгоночных параметров — фон для выделения аномальной теплоемкости,  $T_C$  для достижения совпадения критических показателей ниже и выше нее, поправку на конечно-размерный скейлинг для получения желаемого критического индекса — весьма сомнителен. Легко понять, почему такая техника приводит скорее к какому-нибудь хорошо известному классу универсальности, нежели к инициирующему новые научные проблемы. Она применима либо к качественному монокристаллу, либо к керамике с крупными гранулами, но не к наноструктурированному материалу, такому как  $\text{La}_{0.85}\text{Ag}_{0.15}\text{MnO}_3$ , поэтому неудивительно, что скейлинг, исследующий некоторое свойство как функцию двух термодинамических переменных, свободный от каких-либо подгоночных параметров и позволяющий оценивать конечно-размерные эффекты, — наилучший способ нахождения класса универсальности критического поведения.

Необычный критический скейлинг имеет место не только в мanganитах. Аномальные особенности скейлинга наблюдались в намагниченности слабого ферромагнетика  $\text{BaIrO}_3$  [24], в ферромагнитных урановых сверхпроводниках  $\text{UGe}_2$ ,  $\text{URhGe}$  [25], в электропроводности моттовских диэлектриков  $(\text{V}_{1-x}\text{Cr}_x)_2\text{O}_3$  [26] и  $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu[N(CN)<sub>2</sub>]Cl [27]. Для соединения  $\text{BaIrO}_3$  [24] критические индексы  $(\beta, \gamma, \delta) = (0.82, 1.03, 2.20)$  не подпадают под какой-либо класс универсальности для фазового перехода второго рода и, следовательно, указывают на новый класс универсальности. Хотя

намагниченность в соединениях  $\text{UGe}_2$ ,  $\text{URhGe}$  [25] обнаруживает одноосную анизотропию, класс универсальности не согласуется с трехмерной моделью Изинга и не может объясняться в рамках прежних подходов к критическим явлениям.  $(\text{V}_{1-x}\text{Cr}_x)_2\text{O}_3$  показывает класс универсальности, определенный в приближении среднего поля и при критическом давлении кроссовера, согласно трехмерной модели Изинга [26]. Авторы работы [27] пришли к выводу о том, что наблюдаемые в  $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu[N(CN)<sub>2</sub>]Cl индексы  $(\delta, \beta, \gamma) \approx (2, 1, 1)$  не согласуются с известными классами универсальности, что подтверждает необычное критическое поведение, присущее квазидвумерным системам; полагается, что коррелированные электроны в таких системах формируют многочастичную среду с аномальным коллективным поведением, которое не может быть объяснено в рамках известных спиновых моделей, ввиду чего новый подход необходим для понимания необычных индексов.

Очевидно, что мanganиты, так же как высокотемпературные медь-оксидные и органические соединения [26], претерпевают переход Мотта, который приводит к двойному обменному ферромагнетизму. Следовательно, и модель жидкость–газ хорошо подходит к ним. Изолирующую фазу (в которой марганец находится, главным образом, в состоянии  $\text{Mn}^{3+}$ , соответствующем конфигурации  $3d^4$ ) можно представить как «газовую» фазу с малой концентрацией дырок  $\text{Mn}^{4+}$  (с конфигурацией  $3d^3$ ). Металлическая же фаза представляет собою «жидкость» с существенной концентрацией дырок [26]. В полудопированных мanganитах  $e_g$ -электроны и дырки движутся почти свободно, как в идеальном газе. При отходе от половинного допирования кулоновское отталкивание все больше и больше локализует эти носители, и они ведут себя как жидкость. И, наконец, отсутствие допирования напоминает твердое тело ( $\text{LaMnO}_3$  и  $\text{SmMnO}$ ), а полное додопирование — вакуум ( $\text{AgMnO}_3$  и  $\text{SrMnO}$ ). Таким образом, высокотемпературные медь-оксидные и органические сверхпроводники, мanganиты, и другие сильнокоррелированные электронные системы имеют много общего. Одно из них — неизвестность класса универсальности, к которому они относятся. Квазидвумерность базового взаимодействия полагается ответственной за это, например, в мanganитах есть ферромагнитные плоскости, связанные между собою ферро- или антиферромагнитно. Другая их общая черта — ранее не наблюдавшееся коллективное поведение, которое в сильнокоррелированных электронных  $3d$ -системах усложняется кооператив-

ным эффектом Яна – Теллера. Усложнение заключается в слабом несоразмерном искажении решетки. Таким образом, критические явления в мanganитах протекают на фоне аномального кооперативного поведения решетки, которое изменяет размерность системы и радиус обменного взаимодействия, от которых зависит класс универсальности. Кроме того, гистерезис — причина появления различных режимов стандартной и ранее неизвестной критичностей, зависящих от близости к мультикритическим точкам.

Стоит отметить, что двойной обмен вполне отличается от обычного обмена (прямой, косвенный, РККИ,  $s$ - $d$ ,  $s$ - $f$ ) [28]. В отличие от обычного ферромагнетизма обратная восприимчивость при двойном обмене может отклоняться от линейной зависимости. Отклонение обратной восприимчивости от линейности, наблюдаемое во многих мanganитах [29–32], говорит о существовании нестабильных ферромагнитных кластеров (temporal Griffiths phases) в парамагнитной фазе и влияет на поведение мanganитов, изменения критические свойства и предлагая новые классы универсальности [33]. Кроме того, в противоположность обычному обмену, двойной обмен является реальным:  $e_g$ -электрон из катиона  $Mn^{3+}$  переходит через промежуточный анион  $O^{2-}$  в ближайший  $Mn^{4+}$ . Такой реальный перенос в электрическом поле приводит к электрическому и спиновым токам, которые могут переключать магнитные структуры и спинtronные устройства [34–37]. Двойной обмен можно довольно легко объяснить на основе простой полуклассической модели [28]: ионы поляризуют свободные электроны, которые, в свою очередь, поляризуют ионы, так что электроны могут легко перемещаться между катионами Mn. Более того, кажется, что двойной обмен не является ферромагнетизмом в обычном смысле: он возникает только из-за того, что  $e_g$ -электрон, чтобы свободно перемещаться по цепочке  $Mn^{3+}-O^{2-}-Mn^{4+}$ , заставляет магнитные моменты  $Mn^{3+}$  и  $Mn^{4+}$  ориентироваться в одном и том же направлении. Поэтому то, что некоторые ферромагнитные мanganиты обнаруживают необычное критическое поведение, поддающееся под некий новый класс универсальности, не удивительно.

Наличие 3d-элемента Mn делает мanganиты одним из центральных объектов физики конденсированного состояния, не только раскрывающим новые перспективы для прикладной физики, но и дающим толчок развитию фундаментальной физики, особенно теории фазовых переходов. Основой теоретического понимания необычной критичности могло бы

стать использование двойного гамильтониана Гейзенберга [38] для ян-теллеровских систем, учитывавшего как спиновый, так и орбитальный моменты. В случае изинговских спинов гамильтониан совпадает по сути с моделью Ашкина – Теллера [39]. В двойной модели орбитальные и спиновые структуры тесно связаны. Изменение спиновой структуры магнитным полем изменяет и орбитальную структуру, при этом обменный интеграл также становится другим. В результате, реакция спиновой системы на магнитное поле будет нелинейной и это действительная причина метамагнетизма.

Это исследование продолжает наши предыдущие попытки рассмотрения скейлинга [40, 41], цель которых — частично разрешить упомянутые проблемы в соединениях с гистерезисом и сильным воздействием магнитного поля на  $T_C$  и выявить характер аномального скейлингового поведения, что открывает пути более точного предсказания их физических свойств, необходимых в современной спинtronике.

## 2. МЕТОДИКИ

Мanganит  $La_{0.85}Ag_{0.15}MnO_3$  приготавливается с помощью метода химической гомогенизации из водных растворов нитратов La, Ag, Mn. Методика приготовления подробно описана в работах [42, 43]. Рентгенограмма на рис. 1 соответствует ромбоэдрической структуре с пространственной группой  $R\bar{3}c$  и параметрами элементарной ячейки  $a = 5.473 \text{ \AA}$  и  $\alpha = 60.25^\circ$  без каких-либо следов побочных фаз. Спекание осуществлялось в атмосфере кислорода в течение 20 ч при  $T = 1100^\circ\text{C}$ . Для улучшения транспортных свойств керамика, прошедшая обычный отжиг при  $T = 800^\circ\text{C}$  в течение 24 ч, была подвергнута перекристаллизационному отжигу при  $T = 1100^\circ\text{C}$  в течение 24 ч, плотность керамики составила  $4.80 \text{ г}/\text{см}^3$ . Катионный состав и химическая гомогенность, исследованная с помощью рентгеноспектрального микроанализа, не установи-

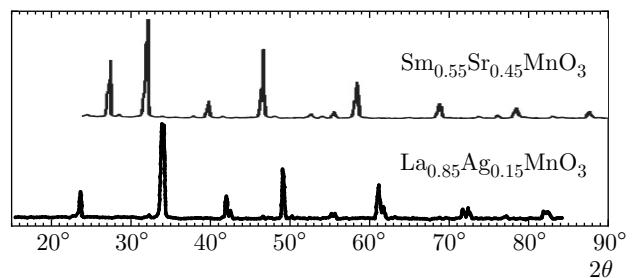
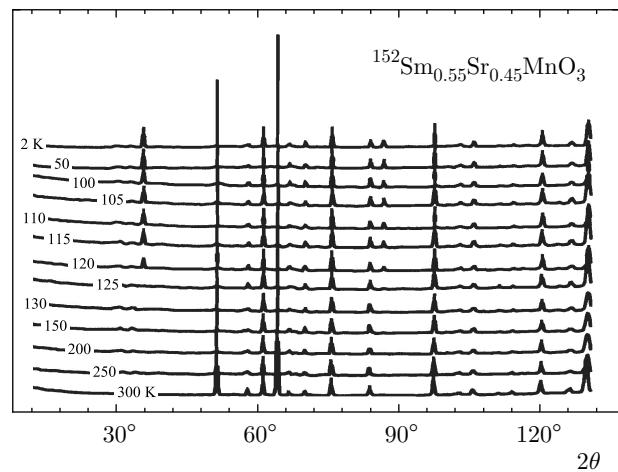


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы  $La_{0.85}Ag_{0.15}MnO_3$  и  $Sm_{0.55}Sr_{0.45}MnO_3$

ли потери серебра после отжига. Исследования с помощью сканирующих электронных микроскопов JEOL JSM 840A и LEO SUPRA 50VP (Carl Zeiss, Германия) показали однородную микроструктуру керамики со средним размером гранул в несколько десятков нанометров со слабыми связями между ними. Мanganит  $\text{La}_{0.85}\text{Ag}_{0.15}\text{MnO}_3$  обладает наилучшими ферромагнитными свойствами: его энтропия при магнитном фазовом переходе, составляющая 125.5 Дж/моль·К, является максимальной среди всех исследованных нами легированных Ag мanganитов. Ввиду этого он был выбран для апробации улучшенной процедуры скейлинга, которая была бы полезной и для других легированных редкоземельными ионами тройных оксидов 3d-металлов, проявляющих схожие критические свойства.

Керамика  $\text{Sm}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$  приготавливалась по той же методике, что и  $\text{La}_{0.85}\text{Ag}_{0.15}\text{MnO}_3$ . Беззольные фильтры пропитывались водными растворами нитратов металлов общей концентрацией 1 моль/л. Остаток после сжигания высушенных фильтров прокаливался при  $T = 973$  К, прессовался в таблетки и спекался в течение 12 ч при  $T = 1473$  К. Рентгеновская дифракция с помощью дифрактометра Siemens D5000 показала, что керамика  $\text{Sm}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$  представляет собой однофазный перовскит с орторомбической структурой  $Pnma$  с постоянными решетки  $a = 5.424(1)$  Å,  $b = 7.678(2)$  Å,  $c = 5.434(2)$  Å. Полученный из этих значений параметр орторомбичности 0.2 % указывает на близость к кубической структуре. Отношение  $a < b\sqrt{2} < c$  характерно для орторомбических мanganитов с фактором толерантности 0.92. Плотность образца 5.16 г/см<sup>3</sup>.

Согласно нейтронной дифракции (см. рис. 2) фазовое разделение в  $\text{Sm}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$  не происходит [29, 30, 44]. При  $T_C$  в  $\text{Sm}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$  наблюдается переход в однородное ферромагнитное состояние, характеризуемое магнитным моментом насыщения  $M = 3.36(5)\mu_B$  в расчете на один атом Mn при  $T = 4$  К без признаков антиферромагнетизма, что согласуется с полным упорядочением спинов при абсолютном нуле, когда  $M_0 = (0.55S_{\text{Mn}^{3+}} + 0.45S_{\text{Mn}^{4+}})\mu_B = (0.55 \cdot 4 + 0.45 \cdot 3)\mu_B = 3.55\mu_B$  ( $S_{\text{Mn}^{3+}}$  и  $S_{\text{Mn}^{4+}}$  — суммарные спиновые квантовые числа катионов Mn<sup>3+</sup> и Mn<sup>4+</sup>). Таким образом, в соединении  $\text{Sm}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$  не обнаруживаются следы антиферромагнитной фазы вплоть до самых низких температур и оно обладает максимальной долей ферромагнитной фазы, что также делает его превосходным объектом для исследования скейлинга.



**Рис. 2.** Нейтронная дифрактограмма  $\text{Sm}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$  при различных температурах, снятая при длине волн нейтронов 2.343 Å с помощью нейтронного порошкового дифрактометра высокого разрешения G4.2, расположенного в нейтроноводном зале реактора ORPHEUS (LLB, Saclay, Франция)

Данные нейтронной дифракции вблизи и ниже  $T_C$  (см. кривые при  $T = 120$  К и ниже на рис. 2) свидетельствуют о резком уменьшении объема элементарной ячейки ( $\Delta V_c / V_c \approx 0.1\%$ ) при появлении ферромагнетизма, обусловленного кооперативным эффектом Яна–Теллера, однако пространственная группа симметрии остается одной и той же ( $Pnma$ ) во всем диапазоне температур. Постоянные элементарной ячейки изменяются своеобразно: ее ромбическое основание резко уменьшается (температурные зависимости параметров  $a$  и  $c$  изменяются скачкообразно, тогда как  $b$  только незначительно). Орторомбическая дисторсия сравнительно большая:  $\delta = (a - c)/(a + c) \approx 0.15\%$ . Магнитный переход сопровождается резким уменьшением ян–теллеровских искажений октаэдров MnO<sub>6</sub>. Выше  $T_C$ , при  $T = 150$  К (ниже  $T_C$ , при 100 К) межатомные расстояния между Mn и O в вершинах октаэдра составляют 1.953(2) Å [1.947(3) Å], в основании — 1.931(7) Å [1.937(6) Å] и 1.955(6) Å [1.945(8) Å], что дает коэффициент ян–теллеровского искажения  $(\sum[(\text{Mn}-\text{O}_i) - \langle \text{Mn}-\text{O} \rangle]^2)^{1/2}$  равный 0.01 Å при  $T = 150$  К и 0.004 Å при  $T = 100$  К. Угол Mn—O—Mn, т. е. угол между соседними октаэдрами, составляет 159° при комнатной температуре и 161° вблизи  $T_C$ . Итак, заметная ян–теллеровская деформация имеет место выше  $T_C$ , а ниже она существенно уменьшается. Очевидно, что такие значительные изменения межатомных расстояний и углов влияют на двойной обмен и, следовательно, на критическое поведение.

Теплоемкость  $C_p$  измерялась на автоматизированной экспериментальной установке [31], предназначенной для измерения тепловых свойств тонких образцов по оригинальной модификации [31] модуляционной калориметрии [32]. Одно из преимуществ методики — очень малые перепады температур в образце (менее 10 мК), что особенно важно при исследовании критических явлений в окрестности фазовых переходов. Такие перепады позволяют проводить измерения с чувствительностью лучше, чем 0.01 К или  $10^{-5}$  по приведенной температуре  $|T/T_C - 1|$ . Согласно теории модуляционной калориметрии, тепловая энергия  $dQ$ , модулируемая с угловой частотой  $\omega$  и поглощаемая образцом за один период, приводит к температурным осцилляциям  $T_{ac}$  с той же частотой. Поглощение энергии  $dQ$  также приводит к подъему средней температуры образца относительно температуры теплового резервуара или микрокалориметра —  $T_{dc}$ . Измеряя  $T_{dc}$  и  $T_{ac}$  при известной температурной зависимости теплопроводности  $g(T)$  заполняющего микрокалориметр газообразного  $^4\text{He}$  и эффективное расстояние между образцом и стенками микрокалориметра  $d$ , рассчитываем абсолютные значения теплоемкости  $C_p = dg(T)T_{dc}/T_{ac}$  [31]. Хорошая тепловая связь термопары с образцом и ее быстрый отклик необходимы для наибыстreichшего установления теплового равновесия между ними. Чтобы добиться этого, термопару, изготовленную с помощью точечной сварки из расплощенных концов хромелевой и константановой проволочек диаметрами 25 мкм, приклеивали к образцу kleem БФ-2; «холодный спай» приклеивали к микрокалориметру для измерения также и  $T_{dc}$ . Образцы представляли собой плоско-параллельные пластинки толщиной 0.20–0.30 мм с поверхностью не более  $3 \times 3 \text{ mm}^2$  и массой 20–30 мг. Верхняя сторона образца периодически освещалась лампой накаливания посредством механического прерывателя. Рабочая частота имела значение  $f = 2 \text{ Гц}$  ввиду того, что она удовлетворяет критерию модуляционной калориметрии [31, 32] и позволяет установить на фазочувствительном нановольтметре постоянную времени 10 с, при которой максимально подавляется шум в измеряемом сигнале. Медь-константановая термопара из проводков диаметром 0.1 мм, один спай которой приклеивался к микрокалориметру, а другой помещался в ледяную ванну, измеряла температуру теплового резервуара  $T_{bath}$ . Температура  $T_{dc}$  из-за поглощения света не превышала 0.5 К. Средняя температура образца  $T = T_{bath} + T_{dc}$ . Абсолютная погрешность, оцененная как отношение теплоемкостей термопары с кле-

ем и объема образца, ограниченного длиной температуропроводности  $l = \sqrt{\eta/\pi f}$  ( $l$  — расстояние, на которое поглощенное тепло распространяется за период), составляет 0.8 %, при этом относительная погрешность не превышает 0.1 %. Температура изменилась со скоростью, не превышающей 0.1 К/мин (0.05 К/мин в окрестности фазового перехода).

### 3. ЭКСПЕРИМЕНТ

Для преодоления упомянутых выше трудностей мы использовали классический скейлинг со следующими нашими поправками [41]: 1) в случае гистерезиса различные значения  $T_C$  используются для ферромагнитного  $T_C^{fm}$  и параметрического  $T_C^{pm}$  состояний; 2) при сильной полевой зависимости  $T_C$  для успешной процедуры скейлинга собственная критическая температура  $T_C^H$  берется для каждого значения магнитного поля. Поскольку  $\text{La}_{0.85}\text{Ag}_{0.15}\text{MnO}_3$  не демонстрирует гистерезиса, а его  $T_C$  чувствительна к магнитному полю, использовалось условие 2. С другой стороны,  $\text{Sm}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$  проявляет признаки гистерезиса и сильной чувствительности  $T_C$  к магнитному полю, поэтому привлекались оба условия.

На рис. 3 показаны аномальные теплоемкости  $C_p(T)$   $\text{La}_{0.85}\text{Ag}_{0.15}\text{MnO}_3$ , рассчитанные посредством вычитания сглаженной регулярной части  $C_B(T)$  из измеренной  $C_p(T)$  с помощью полиномиальной аппроксимации  $C_B(T) = 1.98191 + 0.73381T - 0.000994T^2$  теплоемкости в нулевом поле, за исключением области вблизи  $T_C$ . Следует заметить,

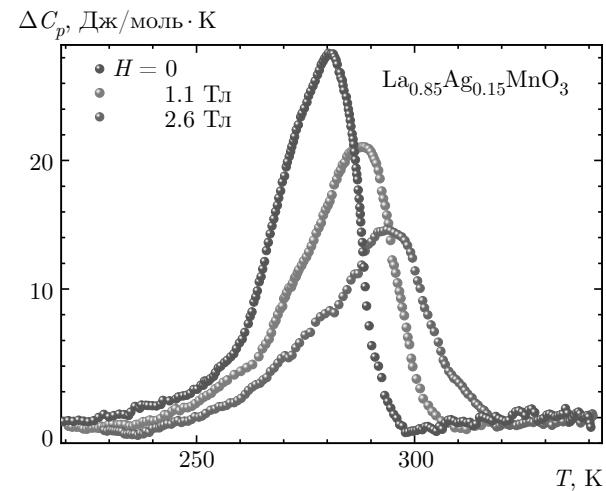


Рис. 3. Аномальные теплоемкости  $\Delta C_p$  в зависимости от температуры без поля и в полях 1.1 Тл и 2.6 Тл

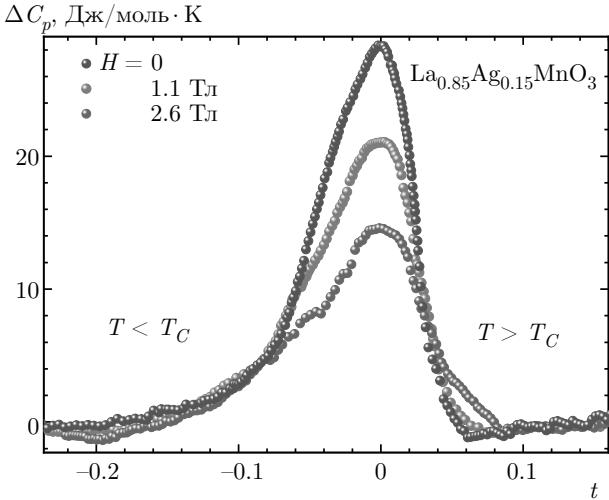


Рис. 4. Аномальные теплоемкости  $\Delta C_p$  в зависимости от приведенной температуры  $t = T/T_C^H - 1$  без поля и в полях 1.1 Тл и 2.6 Тл

что скейлинговая процедура инвариантна относительно вычитания регулярной части, так как разность теплоемкостей в поле и без поля  $C_p(t, H) - C_p(t, 0)$  не зависит от вычитания одного и того же члена  $C_B(T)$  из уменьшаемого и вычитаемого. В нашем случае фоновый вклад удалялся исключительно ради наглядности графиков на рис. 3. Поскольку никакие подгоночные параметры не используются, скейлинг — наиболее надежная оценка критического поведения. На скане без поля  $C_p$  в окрестности  $T = 280$  К обнаруживает самый высокий пик.  $\lambda$ -вид аномалии  $C_p(T)$  в точке Кюри свидетельствует о том, что переход непрерывный, либо второго рода. В случае непрерывного фазового перехода  $C_p(T)$  подчиняется скейлинговскому поведению. Пик расширяется и понижается с полем, но не в пример классическому ферромагнетику, существенно смешается в сторону более высоких температур. Вследствие этого, теплоемкость не коллапсируется в универсальную скейлинговскую функцию и выявить класс универсальности не удается.

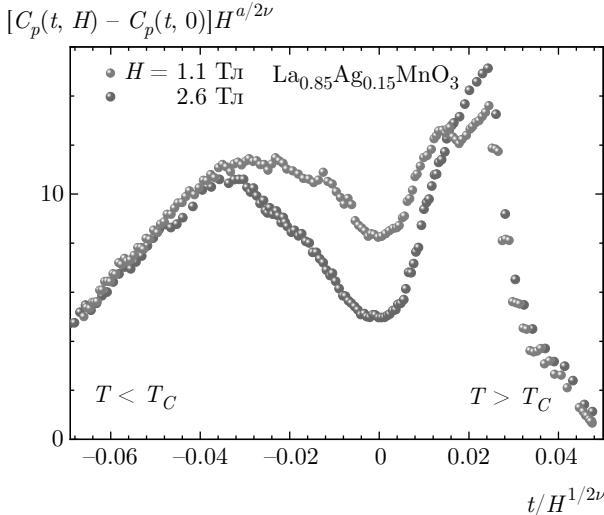
Чтобы справиться с этим препятствием, было решено отказаться от единого значения  $T_C$  для всех графиков и взять для каждого собственное соответствующее пику значение  $T_C$ . Очевидно, что класс универсальности не зависит от  $T_C$ , так как вещества с различными  $T_C$  часто относятся к одному классу универсальности. Действительно, интенсивность критических явлений зависит от приведенной температуры  $t = (T - T_C)/T_C$ , т. е. от близости к  $T_C$ , но не от нее самой. Итак были взяты значения  $T_C^0 = 280.80$  К,  $T_C^{1.1T} = 287.90$  К,  $T_C^{2.6T} = 294.00$  К. На

рис. 4 данные рис. 3 перерисованы в зависимости от приведенной температуры  $t = T/T_C^H - 1$ . Как видно, положения пиков стали инвариантными относительно магнитного поля. Такое представление удобно для анализа магнитной теплоемкости — разности между аномальными теплоемкостями в отличном от нуля поле и без поля  $C_p(t, H) - C_p(t, 0)$ , которая используется для определения скейлинговской функции  $f(t/H^{1/2\nu})$  [45]:

$$[C_p(t, H) - C_p(t, 0)]H^{\alpha/2\nu} = f(t/H^{1/2\nu}). \quad (1)$$

Если наши данные удовлетворяют (1), то графики рис. 4, перечерченные в координатах  $H^{\alpha/2\nu} [C_p(t, H) - C_p(t, 0)]$  от  $t/H^{1/2\nu}$ , должны сколлапсироваться в единственную зависимость. Чтобы выявить это, брались различные значения  $\alpha$  и  $\nu$ , включая и принадлежащие другим классам универсальности. Однако выражение (1) лучше всего описывало экспериментальные данные при  $(\alpha; \nu) = (-0.230; 0.7433)$  при условии трехмерности флюктуирующего пространства. На рис. 5 графики  $\Delta C_p(T)$  с рис. 4 представлены в координатах  $H^{\alpha/2\nu} [C_p(t, H) - C_p(t, 0)]$  от  $t/H^{1/2\nu}$ , что согласуется с выражением (1) при этих  $\alpha, \nu$ . Как видно на рис. 5, коллапс данных, т. е. успешное наложение магнитных теплоемкостей  $C_p(t, H) - C_p(t, 0)$ , наблюдается в интервалах  $t/H^{1/2\nu} [-0.070; -0.033]$  ниже  $T_C$  и  $[0.024; 0.047]$  выше. Однако  $(\alpha; \nu) = (-0.230; 0.7433)$  не попадают в какой-либо существующий класс универсальности. При этом суперскейлинговое равенство всегда истинно: выпадающие из него  $\alpha, \nu$  не приводят к коллапсу данных.

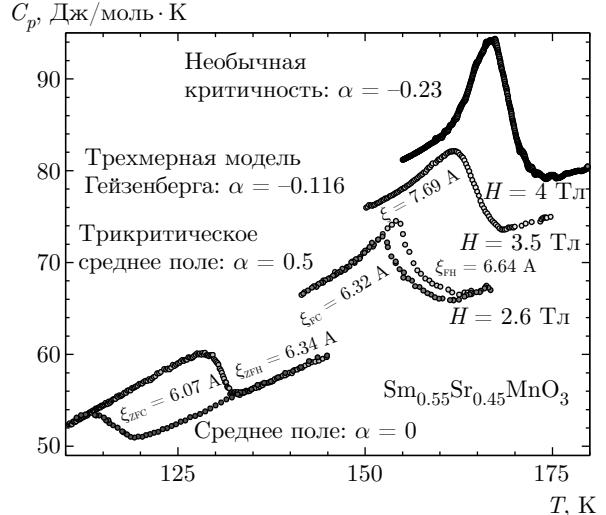
Полагается, что аномальные критические индексы являются признаком того, что переход не является обычным фазовым переходом второго рода. Видимо, имеет место нелинейное влияние магнитного поля, присущее системам с 3d-элементами. Присутствие 3d-элемента Mn в мanganитах заставляет нас привлекать спин-орбитальное взаимодействие для интерпретации физических свойств [46]. Следует подчеркнуть, что сильные эффекты магнитного поля, наблюдаемые в La<sub>0.85</sub>Ag<sub>0.15</sub>MnO<sub>3</sub>, являются признаками веществ с сильным спин-орбитальным спариванием  $t_{2g}$ - и  $e_g$ -электронов. Упорядочивая  $t_{2g}$ -орбитали, магнитное поле посредством хундовского спаривания  $t_{2g}$ - и  $e_g$ -электронов благоприятствует дополнительному усилинию двойного обмена. Ввиду этого, естественно предположить новый класс универсальности для сильнокоррелированных электронных систем с 3d-cationами, проявляющих кооперативное поведение неизвестной



**Рис. 5.** Магнитные теплоемкости  $C_p(t, H) - C_p(t, 0)$  для  $\text{La}_{0.85}\text{Ag}_{0.15}\text{MnO}_3$  в полях 1.1 Тл и 2.6 Тл, масштабированные в координатах, соответствующих (1) при  $\alpha = -0.23$ ,  $\nu = 0.7433$

природы [17, 24–27]. В самом деле,  $\alpha = -0.230$  точно в два раза больше  $\alpha = -0.115$  для трехмерного гейзенберговского класса универсальности, что соответствует равным вкладам в критическое поведение от спиновых и орбитальных моментов. Это значит, что критическое поведение относится к новому классу универсальности для сильнокоррелированных электронных систем с сильным спин-орбитальным взаимодействием  $d$ -электронов. Это ясно из модели двойного обмена Зинера, в которой как направление спина электрона, так и угол химической связи  $\text{Mn}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Mn}^{4+}$  сильно влияют на интенсивность двойного обмена.

К сожалению, нет коллапса на отрезке  $t/H^{1/2\nu}$   $[-0.033; 0.024]$ . Данные в этой окрестности  $T_C$  не могли быть описаны каким-либо классом универсальности. Это объясняется тем, что реальный образец из-за неоднородностей однороден лишь в пределах конечного размера  $L$  (в нашем случае среднего размера гранул). Следовательно, необходимо учесть конечно-размерный эффект [45, 47], суть которого в том, что реальный корреляционный радиус  $\xi(t) \propto |t|^{-\nu}$  не может превысить  $L$ , в результате чего вершина перехода округляется. Конечно-размерный эффект нарушает скейлинг при температурах близких к  $T_C$  меньше, чем  $t^\nu = \xi/L$  [45]. С учетом того, что конечно-размерный эффект начинается при  $t \approx 0.023$  (см. рис. 5), средний размер гранул  $L \approx 50$  нм и  $\nu = 0.7433$ , получим, что корреляционный радиус



**Рис. 6.** Температурные зависимости теплоемкости  $\text{Sm}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$  в окрестности точек Кюри в полях 0, 2.6 Тл, 3.5 Тл, 4 Тл. Во избежание взаимного наложения, графики в полях 3.5 Тл и 4 Тл приподняты соответственно на 6.0 Дж/моль·К и 9.0 Дж/моль·К

$\xi = Lt^\nu \approx 30.28 \text{ \AA}$ , и он того же порядка, что и экспериментальные значения в мanganитах [6, 48, 49].

Чтобы подтвердить предположение о новом классе универсальности, исследовался скейлинг магнитной теплоемкости мanganита  $\text{Sm}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$  [29], температурные зависимости теплоемкости которого в полях до 4 Тл представлены на рис. 6. Соединение  $\text{Sm}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$  в отсутствие поля в противоположность  $\text{La}_{0.85}\text{Ag}_{0.15}\text{MnO}_3$  обнаруживает аномалию  $\Delta$ -типа в  $T_C$ , свидетельствующую о неоднородности магнитного состояния. Хотя ферромагнитное состояние  $\text{Sm}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$  однородное и металлическое, парамагнитная фаза неоднородна и имеет локальные антиферромагнитные вкрапления  $CE$ -типа. Это означает присутствие слабого ферромагнетизма типа Дзялошинского–Мория и ферромагнитных доменов [29]. Малоугловое рассеяние нейтронов (SANS) [48] обнаружило в парамагнитном состоянии  $\text{Sm}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$  ферромагнитные капельки диаметром около 8 Å со временем жизни около  $10^{-12}$  с [48]. Примечательно, что магнитные корреляционные радиусы  $\xi$ , рассчитанные из теплоемкости на рис. 6 и определенные с помощью SANS [48], хорошо согласуются друг с другом. Более того,  $\alpha \approx 0$  в нулевом поле — признак неоднородного метамагнитного состояния, согласующийся с данными [48]. Такое поведение мanganита  $\text{Sm}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$  напоминает поведение кобальтита  $\text{La}_{0.79}\text{Sr}_{0.21}\text{CoO}_3$

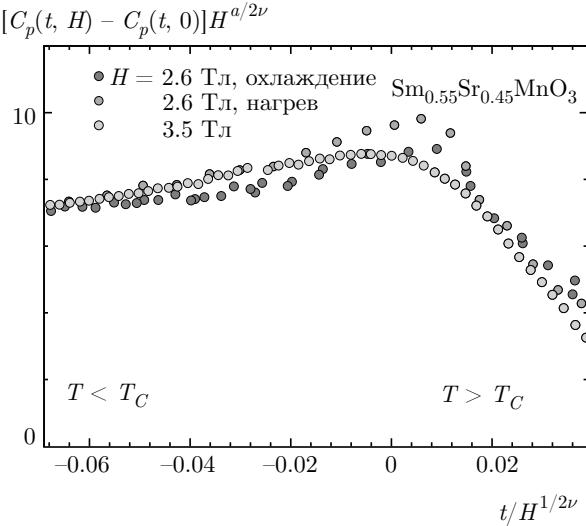
с критическими индексами намагниченности  $\beta = 0.5$  и восприимчивости  $\gamma = 1.0$  в приближении среднего поля [50]. Эти значения посредством скейлингового равенства  $\alpha = 2(1 - \beta) - \gamma$  дают  $\alpha = 0$ . Таким образом, как большое значение  $\beta$ , так и малое  $\alpha$  могут быть результатом существования собственных магнитных и электронных неоднородностей, которые ослабляют короткодействующие взаимодействия между спинами. Таким образом, магнитный переход в  $\text{Sm}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$  в отсутствие поля — критическая точка в приближении среднего поля.

Как видно на рис. 6, магнитное поле преобразует  $\Delta$ -образный пик в  $\lambda$ -пик. Таким образом,  $\text{Sm}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$  ведет себя как необычный ферромагнетик ввиду того, что магнитное поле, вместо подавления, интенсифицирует флуктуации. Это объясняется тем, что усиление флуктуаций из-за снятия ян-теллеровских искажений полем превышает хорошо известное подавление флуктуаций полем. Теплоемкость  $\text{Sm}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$  показывает гистерезис без поля и в поле 2.6 Тл. Магнитное поле подавляет гистерезис, и он полностью исчезает в полях 3.5 Тл и 4 Тл. Без поля точка Кюри перехода ферромагнетик–парамагнетик  $T_C^{f-p} = 128.6$  К, а обратного  $T_C^{p-f} = 113.3$  К. В поле 2.6 Тл  $T_C^{f-p} = 152.7$  К, а  $T_C^{p-f} = 150.6$  К. Магнитное поле повышает  $T_C^{f-p}$  и  $T_C^{p-f}$ , однако сужает ширину гистерезиса  $T_C^{f-p} - T_C^{p-f}$  из-за того, что  $T_C^{p-f}$  растет быстрее, чем  $T_C^{f-p}$ . Нечувствительность  $T_C^{f-p}$  и  $T_C^{p-f}$  к скорости изменения температуры свидетельствует о том, что гистерезис не связан с фазовым переходом первого рода.

Сильный вмороженный беспорядок приводит к сглаженному непрерывному фазовому переходу, управляемому классом универсальности среднего поля, в котором  $\alpha = 0$ . Похожий эффект наблюдается в отсутствие поля в  $\text{Sm}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$  (см. рис. 6): ян-теллеровские искажения нарастают с ослаблением поля и достигают максимума в отсутствие поля, что ограничивает корреляционный радиус ( $\xi < 7$  Å, см. рис. 2 из работы [48]), и флуктуации значительно подавляются. Таким образом,  $\text{Sm}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$  демонстрирует новое явление — класс универсальности, управляемый магнитным полем посредством влияния на поведение ян-теллеровских искажений. Аналогично, влияние уровня допирования на критические индексы (см. для примера ссылки [9, 13, 14, 21, 50–53]) можно назвать классом универсальности, зависящим от уровня допирования. С ростом концентрации донанта

Ag аномалия теплоемкости в  $\text{La}_{1-x}\text{Ag}_x\text{MnO}_3$  [54] уменьшается по амплитуде, расширяется по температуре и смещается в сторону более высоких температур. Таким образом, влияние допирования в  $\text{La}_{1-x}\text{Ag}_x\text{MnO}_3$  аналогично эффекту, производимому магнитным полем, что соответствует поведению классического ферромагнетика. Это происходит из-за того, что допирование, так же как и магнитное поле, устраняет ян-теллеровские искажения. Влияние допирования в кобальтите  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$  [50] сходно с влиянием поля, не превышающего 4 Тл, на мanganит  $\text{Sm}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$ , т. е. аномальное ферромагнитное поведение обусловлено подавлением ян-теллеровских искажений магнитным полем. Если сравнить рис. 6 с рис. 3 в работе [50], то видно, что с увеличением концентрации донанта в  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$  или магнитного поля, приложенного к  $\text{Sm}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$ , пик теплоемкости расширяется по температуре и смещается вправо. Можно было бы найти множество случаев подобной аналогии поля и допирования в мanganитах и других тройных оксидах 3d-элементов. Известно, что магнитное поле может ориентировать  $t_{2g}$ -орбитали. В мanganитах оно может достигать той же величины, что и ян-теллеровское молекулярное поле, и, следовательно, может упорядочивать  $t_{2g}$ -орбитали и подавлять ян-теллеровские искажения [55–57]. Таким образом, магнитное поле действует так же, как и допирование, которое управляет  $t_{2g}$ -орбиталями через фактор толерантности и орторомбическую дисторсию. Ориентируя  $t_{2g}$ -орбитали и посредством спин-орбитального и хундовского  $t_{2g}-e_g$ -взаимодействий,  $e_g$ -орбитали, магнитное поле и допирование распрямляют и укорачивают связи  $\text{Mn}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Mn}^{4+}$ , усиливая тем самым двойной обмен.

Примечательно, что критическое поведение  $\text{Sm}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$  в поле 2.6 Тл прекрасно согласуется с интеркалированным литием графитом  $\text{C}_6\text{Li}$  [58], качественно отличным от мanganитов. Авторы работы [58] показали, что расчеты для дискретной модели Поттса с тремя состояниями подтверждают ранее не наблюдавшиеся сильные флуктуации в окрестности фазового перехода первого рода, что является признаком трикритического поведения. Зависимости теплоемкости  $\text{C}_6\text{Li}$  (см. рис. 3 в работе [58]) и  $\text{Sm}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$  в поле 2.6 Тл очень похожи: не только вид обеих, но и критические индексы совпадают (см. рис. 6). Как  $\text{Sm}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$ , так и  $\text{C}_6\text{Li}$  обнаруживают признаки гистерезиса и сильных флуктуационных эффектов, которые очевидны из  $\lambda$ -образных скачков теплоемкости. Как



**Рис. 7.** Магнитные теплоемкости  $C_p(t, H) - C_p(t, 0)$  для  $\text{Sm}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$  в полях 2.6 Тл и 3.5 Тл, масштабированные в координатах, соответствующих (1) при  $\alpha = -0.23$ ,  $\nu = 0.7433$

и  $\text{C}_6\text{Li}$ ,  $\text{Sm}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$  обнаруживает различия в кривизне высокотемпературных склонов пика теплоемкости в отсутствие поля и в поле 2.6 Тл в режимах нагрева и охлаждения. Эти различия приписываются скрытой теплоте перехода, которая незаметна при охлаждении из-за проблем с переохлаждением/зародышеобразованием [58]. Флуктуационные эффекты в  $\text{C}_6\text{Li}$ , возможно, вызваны гипотетической трикритической точкой, которая экспериментально не достигнута в  $\text{C}_6\text{Li}$  [58]. К счастью, в  $\text{Sm}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$  трикритическая точка оказалась экспериментально доступной уже при 4 Тл, и мы смогли показать, что ее близость в поле 2.6 Тл обуславливает трикритический  $\alpha = 0.5$ . Недавно авторы работы [59] установили, что  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  в слабых магнитных полях обнаруживает фазовый переход первого рода, а в сильных магнитных полях, превышающих 6.5 Тл, трикритическое поведение с индексами  $\beta \approx 0.25$ ,  $\gamma \approx 1$ , близкими к индексам трикритической теории среднего поля. Из этих  $\beta$ ,  $\gamma$  и скейлинговского равенства Рашброка  $\alpha = 2(1 - \beta) - \gamma$  получаем  $\alpha = 0.5$  — точно такое же, как и в  $\text{Sm}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$  при 2.6 Тл. Заметим, что  $\text{Sm}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$  в отсутствие поля показывает близкий к первому роду фазовый переход с  $\alpha = 0$ . Таким образом, трикритичность в различных системах проявляется в однотипном критическом поведении.

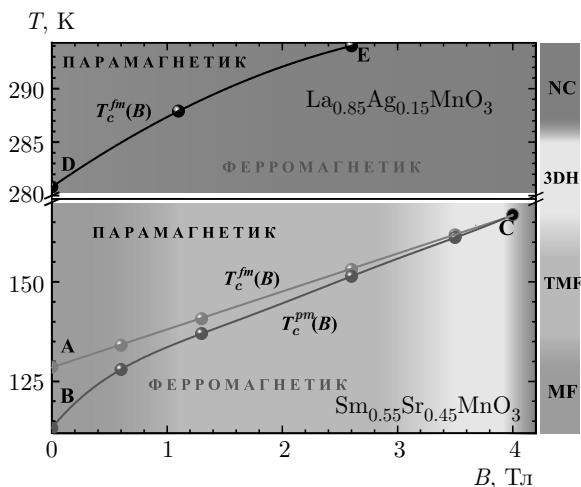
На рис. 7 теплоемкость  $\text{Sm}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$  в поле  $H = 2.6$  Тл при охлаждении и нагреве и

при  $H = 3.5$  Тл, представленные в координатах  $H^{\alpha/2\nu} [C_p(t, H) - C_p(t, 0)]$  от  $t/H^{1/2\nu}$  при тех же  $\alpha$ ,  $\nu$ , что и в  $\text{La}_{0.85}\text{Ag}_{0.15}\text{MnO}_3$ , ясно демонстрируют коллапс. Таким образом, критическое поведение теплоемкости  $\text{Sm}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$  также относится к тому же самому новому классу универсальности. Однако, в отличие от  $\text{La}_{0.85}\text{Ag}_{0.15}\text{MnO}_3$ , коллапс существует во всем интервале оси абсцисс на рис. 7, т. е. в окрестности  $T_C$  отсутствуют какие-либо явные признаки конечно-размерного скейлинга. Это неудивительно, так как в  $\text{Sm}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$  средний размер гранул  $L = 2000$  нм и  $\nu = 0.7433$  свидетельствуют о том, что конечно-размерный эффект мог бы появиться при  $t < 0.01$ , если корреляционный радиус был бы  $\xi = Lt^\nu > 652.27$  Å, тогда как на самом деле он почти на порядок меньше [48].

Одна особенность на рис. 7 обращает на себя внимание: график при  $H = 2.6$  Тл и нагреве (FH) налагается лучше на зависимость, полученную при  $H = 3.5$  Тл, чем на график в том же поле, но при охлаждении (FC). Различие графиков в одном и том же поле, по-видимому, обусловлено различием корреляционных радиусов при охлаждении и нагреве:  $\xi_{FC} = 6.32$  Å меньше, чем  $\xi_{FH} = 6.64$  Å (см. рис. 6). Это значит, что разупорядочение решетки при охлаждении сильнее, чем при нагревании, поэтому ферромагнитная фракция и, следовательно, пик теплоемкости при остывании немного меньше, чем при нагревании. Вот почему ниже  $T_C$  и в поле 2.6 Тл график при охлаждении располагается ниже зависимости при нагреве. Похоже на то, что ян-теллеровские искажения проникают из парамагнитной фазы в ферромагнитную, благодаря малой скрытой теплоте ян-теллеровского перехода подобно случаю с  $\text{C}_6\text{Li}$  [58].

#### 4. ОБСУЖДЕНИЕ

Фазовая диаграмма  $B-T$  (рис. 8) может прояснить проблему: почему  $\text{La}_{0.85}\text{Ag}_{0.15}\text{MnO}_3$  и  $\text{Sm}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$  принадлежат к одному и тому же классу универсальности. Ранее такая же диаграмма для  $\text{Sm}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$  была подробно объяснена [5]. Слияние линий  $AC$  и  $BC$  в поле 4 Тл и есть трикритическая точка  $C$ . Интересно, что наклоны линий  $DE$  без поля и  $AC$  при  $B = 4$  Тл практически равны: 6.9 и 6.5 K/Tл. Отсюда следует, что изменение магнитной энергии  $\mu\Delta B$  катионов  $\text{Mn}^{3+}(4+)$  в  $\text{La}_{0.85}\text{Ag}_{0.15}\text{MnO}_3$  при нулевом поле и в  $\text{Sm}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$  в трикритической точке практически одинаковы. Таким образом, иден-



**Рис. 8.** (В цвете онлайн) Фазовые  $B$ - $T$ -диаграммы  $\text{La}_{0.85}\text{Ag}_{0.15}\text{MnO}_3$  и  $\text{Sm}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$ . Чёрные точки — безгистерезисные точки Кюри, красные — точки Кюри переходов ферромагнетик–парамагнетик, наблюдающиеся при нагревании, синие — точки Кюри переходов парамагнетик–ферромагнетик, появляющиеся при охлаждении. Градиентная цветовая заливка демонстрирует смену класса универсальности с магнитным полем: MF — среднее поле, TMF — среднее поле в окрестности трикритической точки, 3DH — трехмерная модель Гейзенберга, NC — новая критичность

тическое критическое поведение  $\text{La}_{0.85}\text{Ag}_{0.15}\text{MnO}_3$  и  $\text{Sm}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$  предсказывается их  $B$ - $T$ -диаграммой. Как видно на рисунке, оба состава обнаруживают нелинейное магнитное поведение (линии  $DE$  и  $BC$  нелинейны). Нелинейность двойного обмена относительно магнитного поля указывает на то, что магнитное поле может не только непосредственно ориентировать  $e_g$ -электроны, но и дополнительно выстраивать их посредством спин-орбитального спаривания  $e_g$ - и  $t_{2g}$ -электронов. Выпрямление и укорочение связей  $\text{Mn}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Mn}^{4+}$  увеличивает  $\text{Mn}3d-\text{O}2p$ -гибридизацию, что дополнительно делокализует  $e_{2g}$ -электроны, при этом двойной обмен усиливается и, следовательно,  $T_C$  нелинейно растет, как это видно на рис. 8. Основной довод в пользу введения нового класса универсальности — богатая физика мanganитов, обусловленная переходом типа Мотта, сопровождающимся снятием кооперативных ян-теллеровских искажений и двойным обменом.

Полагается, что взаимосвязь спинов и ян-теллеровских фононов ответственна за неоднородности и метамагнетизм в парамагнитной фазе [29], приводящие к нелинейности  $T_C$ . Выше  $T_C$   $\text{Sm}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$  проявляет явные признаки мета-

магнетизма, являющегося следствием колоссальной магнитострикции, так же как и сильная магнитострикция ян-теллеровских кристаллов ответственна за их необычный метамагнетизм. Более того, из двойной модели Гейзенберга [60, 61] вытекает, что трикритическая точка должна существовать на фазовой  $B$ - $T$ -диаграмме. Совсем недавно в одноосном киральном гелимагнетике  $\text{Cr}_{1/3}\text{NbS}_2$  были получены близкие к полученным в трехмерной модели Гейзенберга индексы  $\beta = 0.370(4)$ ,  $\gamma = 1.380(2)$ ,  $\delta = 4.853(6)$ , а на фазовой  $B$ - $T$ -диаграмме определяются даже две трикритические точки [62]. Одна из них расположена на пересечении состояний солитонной решетки кирального магнетика, ферромагнетика и парамагнетика. Другая — на пересечении состояний солитонной решетки кирального магнетика, гелимагнетика и парамагнетика.

Сильнокоррелированная спин-орбитальная система могла бы обнаруживать необычное критическое поведение и даже новый класс универсальности, если магнитный параметр порядка зависит от структурного и орбитального упорядочений [63]. В этой связи интересно, что такой далекий от мanganитов состав, как метамагнитный аморфный сплав  $(\text{Fe}_{0.68}\text{Mn}_{0.32})_{75}\text{P}_{16}\text{B}_6\text{Al}_3$  [64], обнаруживает такие же, как и у  $\text{La}_{0.85}\text{Ag}_{0.15}\text{MnO}_3$  и  $\text{Sm}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$ , индексы (см. таблицу) при переходе спиновое стекло–ферромагнетик.

Как видно в таблице, класс универсальности, предлагаемый для сильнокоррелированных 3d-электронных систем включает несколько химически и физически различных веществ: монокристаллические сплавы Fe–Pt, аморфные сплавы Fe–Mn, высокотемпературный сверхпроводник, мanganиты и кобальтиты, в которых имеют место разнообразные фазовые переходы, например, при температурах Кюри и Нееля, сверхпроводящий и спин-стекольный переходы.

Источник необычных критических свойств мanganитов, кобальтитов и других составов теоретически еще не исследован. Ранее было показано [6], что капелька нарождающейся фазы, т. е. флуктуация с диаметром  $\xi$ , может появиться, если изменение температуры внутри ее объема  $(4/3)\pi\xi^3$  больше ширины гистерезиса  $\Delta T_C = T_C^{f-p} - T_C^{p-f}$ . Продолжая этот анализ, найдем соотношение  $\Delta T_C$  с  $\xi$ . Из-за колоссальной стрикции [65] появляющаяся парамагнитная капелька (такой случай имеет место как раз немного ниже  $T_C$ ) должна совершить работу против упругой силы — поверхностного натяжения на сферической границе площадью  $S = \pi\xi^2$  с ферро-

магнетиком. Согласно закону Гука, капелька, чтобы вырасти от радиуса  $r = \xi/2$  до  $r + dr$ , развивает силу  $F = \pi(E_{fm} - E_{pm})\xi d\xi$  ( $E_{fm}$  и  $E_{pm}$  — модули Юнга ферромагнетика и парамагнетика). Тогда энергия

$$U = \int F d\xi = \pi(E_{fm} - E_{pm}) \int \xi^2 d\xi = \\ = \frac{\pi}{3}(E_{fm} - E_{pm})\xi^3,$$

необходимая для рождения капли, индуцирует гистерезис

$$\Delta T_C = \frac{\pi}{3}(E_{fm} - E_{pm})\xi^3/k_B.$$

Это выражение при  $\Delta T_C = 15$  К в нулевом поле и  $E_{fm}$  и  $E_{pm}$  из работ [66–68] дают  $\xi = 8.7$  Å, что хорошо согласуется со значениями, полученными из теплоемкости (см. рис. 6) и SANS [48]. Таким образом, ян-теллеровские искажения, сопровождающиеся колоссальной стрикцией, могут изменять  $\xi$  и, следовательно, критическое поведение.

## 5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Класс универсальности для сильнокоррелированных систем с 3d-электронами (см. таблицу) имеет средние значения критических индексов  $(\beta, \gamma, \delta, \alpha, \nu) = (0.45, 1.36, 4.14, -0.25, 0.75)$ . Особенность этого класса в том, что некоторые его представители не удовлетворяют скейлинговскому равенству Вайдома [ $\gamma = \beta(\delta - 1)$ ] и гиперскейлинговскому уравнению Джозефсона [ $\gamma + 2\beta = d\nu$ ]. Как следствие, экспериментальное  $\delta$  и  $\delta = 1 + \gamma/\beta$  существенно различаются и значения  $\alpha$ , рассчитанные из скейлинговского равенства Рашброка [ $\alpha = 2(1 - \beta) - \gamma$ ] и из комбинации скейлинговских равенств Вайдома и Рашброка [ $\alpha = 2 - \beta(1 + \delta)$ ], также различаются. Таким образом, скейлинговские равенства с изотермальным  $\delta$  и с размерностью флуктуаций  $d$  нарушаются. Это случается из-за того, что магнитное поле прямо изменяет коллективное поведение, так как может более сильно упорядочивать соответствующие сильнокоррелированные электронные 3d-системы, при этом  $\delta$  существенно изменяется. Тогда необходимо допустить, что магнитное поле, управляя коллективным поведением, преобразует  $\delta$  в  $\delta'$ , чтобы сделать равенством скейлинговское соотношение Вайдома между изомагнитными ( $\beta, \gamma$ ) и изотермическими ( $\delta$ ) критическими индексами, и  $d$  в  $d'$ , чтобы уравнять гиперскейлинговское неравенство Джозефсона. Подобное поведение

присущее так называемой случайной фиксированной точке (random fixed point), см. таблицу. Составы с двойным обменом, манганиты и кобальтиты, хотя и обнаруживают необычную критичность, однако следуют скейлинговским равенствам, так как их магнитное поведение через спин-орбитальное спаривание синхронизировано с кооперативным поведением кристаллической решетки — исчезновением ян-теллеровских искажений ниже  $T_C$ , приводящим к гибридизации орбиталей Mn $d$  и Or и к переколяции  $e_g$ -электронов с сохранением спина, т. е. к двойному обмену. Замещение Mn другим элементом (например, в La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>Mn<sub>0.97</sub>Ni<sub>0.03</sub>O<sub>3</sub> [69]) и/или двойное замещение редкоземельного элемента (как в (Sm<sub>0.7</sub>Nd<sub>0.3</sub>)<sub>0.52</sub>Sr<sub>0.48</sub>MnO<sub>3</sub> [16]) либо разрывает цепочки Mn—O—Mn, либо вносит в них мезоскопический беспорядок. Это приводит к появлению вморженных метамагнитных кластеров или кластеров Гриффитса с магнитным диполь-дипольным взаимодействием между ними вместо двойного обмена и, следовательно, к десинхронизации магнитного и решеточного поведений, при этом уравнения Вайдома и Джозефсона нарушаются (см. таблицу).

Следует заметить, что некоторые соединения [17, 24, 26, 27], анонсируемые как свидетельства необычной критичности из-за аномального отклонения измеренных  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$  от любых известных классов универсальности, по рассчитанным из скейлинговских равенств  $\alpha$  и  $\nu$  относятся к стандартным классам универсальности (см. таблицу).

Необходимо подчеркнуть, что скейлинг мог бы быть полезным при изучении взаимосвязи кооперативных решеточных и магнитного поведений вnanostructuredированных, мезоскопических и метамагнитных веществах. Конечно-размерный эффект практически незаметен в Sm<sub>0.55</sub>Sr<sub>0.45</sub>MnO<sub>3</sub>, так как размеры его гранул довольно большие (2000 нм), но существует в nanostructuredированном La<sub>0.85</sub>Ag<sub>0.15</sub>MnO<sub>3</sub> с размерами гранул 50 нм. Это подтверждает перспективы модернизированной процедуры скейлинга в приложении к сильнокоррелированным электронным 3d-системам со страйпами, спиновыми и кластерными стеклами, зарядовым упорядочением, фазовым разделением.

Скейлинговские уравнения представляются более стабильными, чем критические индексы, входящие в них. Синхронизм решеточного и магнитного поведений ведет к новой критичности, однако их рассогласование из-за метамагнетизма обуславливает, вдобавок, нарушение скейлинговских равенств между изотермическими и изомагнитными индек-

сами. Магнитоструктурное разупорядочение в сильнокоррелированных электронных  $3d$ -системах, — по-видимому, не только нечто, вытекающее из химических и структурных неоднородностей, но также их неотъемлемое свойство, на которое влияет магнитное поле. Магнитное поле может заставить сильнокоррелированную электронную  $3d$ -систему пройти через несколько классов универсальности (см. рис. 6). Действительно, рентгеновская и нейтронная дифракция, другие структурные спецификации подтверждают высокое качество исследованных образцов и не дают основания приписывать их аномальные критические свойства химическим, либо структурным недовершениям.

Настоящее исследование показывает, что скейлинговский анализ фазового перехода может быть полезен при анализе типа обменного интеграла, магнетоэлектрической неоднородности и структурного беспорядка в сильнокоррелированных электронных  $3d$ -системах. Дальнейшие исследования в этом направлении необходимы для тщательного анализа влияния кооперативных явлений [26, 27], спин-орбитального взаимодействия, метамагнитной неоднородности на критические индексы. Обнаружение моттовских, ян-теллеровских и сегнетоэлектрических переходов в таких системах дает сложную картину их взаимодействия с магнитным порядком, в которой возникают трикритические точки, гистерезис и сильная чувствительность  $T_C$  к магнитному полю. Поэтому наши результаты, хотя и получены при исследовании всего двух образцов, важны в широком смысле.

**Благодарности.** Мы благодарны Н. Г. Дешпанде (N. G. Deshpande) за полезные обсуждения.

**Финансирование.** Работа частично поддержана Министерством науки и высшего образования Российской Федерации (госконтракт 0203-2016-0009.)

## ЛИТЕРАТУРА

1. W. H. Zurek, Nature **317**, 505 (1985).
2. S. M. Griffin, M. Lilienblum, K. Delaney, Y. Kumagai, M. Fiebig, and N. A. Spaldin, arXiv:1204.3785v1 [cond-mat.mtrl-sci], 1–8 (2012).
3. F. R. Klinkhamer and G. E. Volovik, Письма в ЖЭТФ **105**, 62 (2017).
4. S. Eckel, A. Kumar, T. Jacobson, I. B. Spielman, and G. K. Campbell, Phys. Rev. X **8**, 021021 (2018).
5. Ш. Б. Абдулвагидов, А. М. Алиев, А. Г. Гамзатов, В. И. Нижанковский, Х. Мёдге, О. Ю. Горбенко, Письма в ЖЭТФ **84**, 33 (2006).
6. Ш. Б. Абдулвагидов, И. К. Камилов, А. М. Алиев, А. Б. Батдалов, ЖЭТФ **123**, 857 (2003).
7. S. H. Park, Y. H. Jeong, K. B. Lee, and S. J. Kwon, Phys. Rev. B **56**, 67 (1997).
8. P. Lin, S. H. Chun, M. B. Salamon, Y. Tomioka, and Y. Tokura, J. Appl. Phys. **87**, 5825 (2000).
9. M. B. Salamon and M. Jaime, Rev. Mod. Phys. **73**, 583 (2001).
10. D. S. Simons and M. B. Salamon, Phys. Rev. B **10**, 4680 (1974).
11. M. B. Salamon, S. E. Inderhees, J. P. Rice, B. G. Ponzol, D. M. Ginsberg, and N. Goldenfeld, Phys. Rev. B **38**, 885 (1988).
12. T. Park and M. B. Salamon, Phys. Rev. B **69**, 054505 (2004).
13. O. Boxberg and K. Westerholt, Phys. Rev. B **50**, 9331 (1994).
14. W. J. Jiang, X. Z. Zhou, G. Williams, Y. Mukovskii, and K. Glazyrin, Phys. Rev. Lett. **99**, 177203 (2007).
15. J. S. Zhou, K. Matsubayashi, Y. Uwatoko, C. Q. Jin, J. G. Cheng, J. B. Goodenough, Q. Q. Liu, and T. Katsura, Phys. Rev. Lett. **101**, 077206 (2008).
16. P. Sarkar, S. Arumugam, P. Mandal, A. Murugeswari, R. Thiagarajan, S. Esaki Muthu, D. M. Radheep, Ch. Ganguli, K. Matsubayashi, and Y. Uwatoko, Phys. Rev. Lett. **103**, 057205 (2009).
17. A. Omerzu, M. Tokumoto, B. Tadic, and D. Mihailovic, Phys. Rev. Lett. **87**, 177205 (2001).
18. J. Lago, M. J. Rosseinsky, S. J. Blundell, P. D. Battle, M. Diaz, I. Uriarte, and T. Rojo, Phys. Rev. B **83**, 104404 (2011).
19. A. B. Harris, J. Phys. C **7**, 1671 (1974).
20. A. Weinrib and B. I. Halperin, Phys. Rev. B **27**, 413 (1983).
21. J. Lin, P. Tong, D. Cui, Ch. Yang, J. Yang, Sh. Lin, B. Wang, W. Tong, L. Zhang, Y. Zou, and Y. Sun, Sci. Rep. **5**, 7933 (2015).
22. D. Ginting, D. Nanto, Y. R. Denny, K. Tarigan, S. Hadi, M. Ihsan, and J.-S. Rhyee, J. Magn. Magn. Mater. **395**, 41 (2015).
23. A. Oleaga, A. Salazar, D. Prabhakaran, J.-G. Cheng, and J. S. Zhou, Phys. Rev. B **85**, 184425 (2012).

- 24.** T. Kida, A. Senda, S. Yoshii, M. Hagiwara, T. Takeuchi, T. Nakano, and I. Terasaki, *Europhys. Lett.* **84**, 27004 (2008).
- 25.** N. Tateiwa, Y. Haga, T. D. Matsuda, E. Yamamoto, and Z. Fisk, *Phys. Rev. B* **89**, 064420 (2014).
- 26.** P. Limelette, A. Georges, D. Jerome, P. Wzietek, P. Metcalf, and J. M. Honig, *Science* **302**, 89 (2003).
- 27.** F. Kagawa, K. Miyagawa, and K. Kanoda, *Nature* **436**, 03806 (2005).
- 28.** P. W. Anderson and H. Hasegawa, *Phys. Rev.* **100**, 675 (1955).
- 29.** A. V. Lazuta, V. A. Ryzhov, A. I. Kurbakov, V. A. Trounov, I. I. Larionov, O. Gorbenko, and A. Kaul, *J. Magn. Magn. Mater.* **258–259**, 315 (2003).
- 30.** A. I. Kurbakov, *J. Magn. Magn. Mater.* **322**, 967 (2010).
- 31.** Ш. Б. Абдулвагидов, Г. М. Шахшаев, И. К. Камилов, ПТЭ № 5, 134 (1996).
- 32.** P. Sullivan and G. Seidel, *Phys. Rev.* **173**, 679 (1968).
- 33.** F. Vazquez, J. A. Bonachela, C. López, and M. A. Munoz, *Phys. Rev. Lett.* **106**, 235702 (2011).
- 34.** E. B. Myers, D. C. Ralph, J. A. Katine, R. N. Louie, and R. A. Buhrman, *Science* **285**, 867 (1999).
- 35.** L. Thomas, M. Hayashi, X. Jiang, R. Moriya, C. Rettner, and S. Parkin, *Science* **315**, 5818 (2007).
- 36.** J. Stein et al., *Phys. Rev. Lett.* **119**, 177201 (2017).
- 37.** S. Choi et al., *Phys. Rev. Lett.* **119**, 227001 (2017).
- 38.** В. Л. Покровский, Г. В. Уймин, *ЖЭТФ* **61**, 859 (1971).
- 39.** J. Ashkin and E. Teller, *Phys. Rev.* **64**, 178 (1943).
- 40.** Sh. B. Abdulvagidov, V. I. Nizhankovskii, and L. K. Magomedova, *Physica B* **405**, 4574 (2010).
- 41.** Sh. B. Abdulvagidov and Sh. Z. Djabrailov, Письма в ЖЭТФ **105**, 563 (2017).
- 42.** O. V. Melnikov, O. Yu. Gorbenko, A. R. Kaul, A. M. Aliev, A. G. Gamzatov, Sh. B. Abdulvagidov, A. B. Batdalov, R. V. Demin, and L. I. Koroleva, *Funct. Mater.* **13**, 323 (2006).
- 43.** O. Yu. Gorbenko, O. V. Melnikov, A. R. Kaul, A. M. Balagurov, S. N. Bushmeleva, L. I. Koroleva, and R. V. Demin, *Mater. Sci. Eng. B* **116**, 64 (2005).
- 44.** A. I. Kurbakov, V. A. Trunov, and G. Andre, *Crystall. Rep.* **49**, 899 (2004).
- 45.** Т. Шнайдер, Дж. М. Зингер, *Фазовые переходы и высокотемпературная сверхпроводимость: универсальные свойства купратных сверхпроводников*, Пер. с англ., Махачкала, Изд. Института физики ДНЦ РАН (2007), ISBN 978-5-94434-080-1 [T. Schneider and J. M. Muller, *Phase Transition Approach to High Temperature Superconductivity: Universal Properties of Cuprate Superconductors*, Imperial College Press, London (2000)].
- 46.** H. Köppel, D. R. Yarkony, and H. Barentzen, *The Jahn-Teller Effect: Fundamentals and Implications for Physics and Chemistry*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg (2009).
- 47.** M. Coleman and J. A. Lipa, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 286 (1995).
- 48.** J. M. De Teresa, M. R. Ibarra, P. Algarabel, L. Morellon, B. García-Landa, C. Marquina, C. Ritter, A. Maignan, C. Martin, B. Raveau, A. Kurbakov, and V. Trounov, *Phys. Rev. B* **65**, 100403(R) (2002).
- 49.** Sh. B. Abdulvagidov, A. M. Aliev, A. B. Batdalov, and I. K. Kamilov, *J. Magn. Magn. Mater.* **272–276**, 1738 (2004).
- 50.** N. Khan, P. Mandal, K. Mydeen, and D. Prabhakaran, *Phys. Rev. B* **85**, 214419 (2012).
- 51.** J. Mira, J. Rivas, M. Vazquez, J. M. García-Beneytez, J. Arcas, R. D. Sánchez, and M. A. Señarís-Rodríguez, *Phys. Rev. B* **59**, 123 (1999).
- 52.** M. B. Salamon and S. H. Chun, *Phys. Rev. B* **68**, 014411 (2003).
- 53.** J. Yiang, Y. P. Lee, and Y. Li, *Phys. Rev. B* **76**, 054442 (2007).
- 54.** А. Г. Гамзатов, Ш. Б. Абдулвагидов, А. М. Алиев, А. Б. Батдалов, О. В. Мельников, О. Ю. Горбенко, Письма в ЖЭТФ **86**, 393 (2007).
- 55.** К. И. Кугель, Д. И. Хомский, *УФН* **136**, 621 (1982).
- 56.** К. И. Кугель, Д. И. Хомский, *ЖЭТФ* **64**, 1429 (1973).
- 57.** W. Jiang, X. Z. Zhou, and G. Williams, Y. Mukovskii, and K. Glazyrin, *Phys. Rev. B* **77**, 064424 (2008).
- 58.** D. S. Robinson and M. B. Salamon, *Phys. Rev. Lett.* **48**, 156 (1982).
- 59.** T. L. Phan, P. S. Tola, N. T. Dang, J. S. Rhyee, W. H. Shon, and T. A. Ho, *J. Magn. Magn. Mater.* **441**, 290 (2017).

- 60.** M. Barma, Phys. Rev. B **12**, 2710 (1975).
- 61.** К. И. Кугель, Д. И. Хомский, Письма в ЖЭТФ **23**, 264 (1976).
- 62.** H. Han, L. Zhang, D. Sapkota, N. Hao, L. Ling, H. Du, L. Pi, C. Zhang, D. G. Mandrus, and Y. Zhang, Phys. Rev. B **96**, 094439 (2017).
- 63.** S. Rößler, H. S. Nair, U. K. Rößler, C. M. N. Kumar, S. Elizabeth, and S. Wirth, Phys. Rev. B **84**, 184422 (2011).
- 64.** Y. Yeshurun, M. B. Salamon, K. V. Rao, and H. S. Chen, Phys. Rev. Lett. **45**, 1366 (1980).
- 65.** А. И. Абрамович, А. И. Королева, А. В. Мичурин, О. Ю. Горбенко, А. Р. Кауль, ФТТ **42**, 1451 (2000).
- 66.** I. O. Troyanchuk, V. A. Khomchenko, M. Tovar, H. Szymczak, and K. Bärner, Phys. Rev. B **69**, 054432 (2004).
- 67.** Y. Q. Ma, W. H. Song, R. L. Zhang, J. M. Dai, J. Yang, J. J. Du, Y. P. Sun, C. Z. Bi, Y. J. Ge, and X. G. Qiu, Phys. Rev. B **69**, 134404 (2004).
- 68.** Y. Q. Ma, W. H. Song, J. M. Dai, R. L. Zhang, B. C. Zhao, Z. G. Sheng, W. J. Lu, J. J. Du, and Y. P. Sun, Phys. Rev. B **70**, 054413 (2004).
- 69.** D. Ginting, D. Nanto, Y. D. Zhang, S. C. Yu, and T. L. Phan, Physica B **412**, 17 (2013).
- 70.** H. E. Stainley, *Introduction to Phase Transition and Critical Phenomena*, Oxford University Press, London (1971).
- 71.** N. Khan, A. Midya, K. Mydeen, P. Mandal, A. Loidl, and D. Prabhakaran, Phys. Rev. B **82**, 064422 (2010).
- 72.** K. Yamada, Y. Ishikawa, Y. Endoh, and T. Masumoto, Sol. St. Comm. **16**, 1335 (1975).
- 73.** J. S. Kouvel and J. B. Comly, Phys. Rev. Lett. **20**, 1237 (1968).
- 74.** S. J. Poon and J. Durand, Phys. Rev. B **16**, 316 (1977).
- 75.** M. N. Deschizeaux and G. Develey, J. Phys. (Paris) **32**, 319 (1971).
- 76.** M. F. Collins, V. J. Minkiewicz, R. Nathans, L. Passell, and G. Shirane, Phys. Rev. **179**, 417 (1969).
- 77.** J. Fan, L. Ling, B. Hong, L. Zhang, L. Pi, and Y. Zhang, Phys. Rev. B **81**, 144426 (2010).
- 78.** K. Huang, *Statistical Mechanics*, 2nd ed., Wiley, New York (1987).
- 79.** M. B. Salamon, S. E. Inderhees, J. P. Rice, B. G. Pazzol, D. M. Ginsberg, and N. Goldenfeld, Phys. Rev. B **38**, 885 (1988).
- 80.** E. Figueroa, L. Lundgren, O. Beckman, and S. M. Bhagat, Sol. St. Comm. **20**, 961 (1976).