

05,19

Магнетокалорический эффект в манганите $\text{Sm}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$

© Д.М. Заширинский, Л.И. Королева, А.С. Морозов, Ю.В. Долженкова

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
Москва, Россия

E-mail: koroleva@phys.msu.ru

(Поступила в Редакцию 27 апреля 2010 г.)

Прямым методом изучен магнетокалорический эффект ΔT в двух образцах манганита $\text{Sm}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$: монокристалле (А-образец) и керамическом образце (С-образец). На температурной зависимости ΔT -эффекта обоих образцов имеется максимум при T_{\max} равной 143.3 К у А-образца и 143 К у С-образца. В этих максимумах величины ΔT -эффекта равны 0.8 и 0.4 К в магнитном поле $H = 14.2 \text{ kOe}$ у А- и С-образцов соответственно. Кроме того, у А-образца на кривой $\Delta T(T)$ имеется минимум при $T_{\min} = 120 \text{ K}$, в котором $\Delta T = -0.1 \text{ K}$. Максимальная величина ΔT -эффекта увеличивается с ростом H в исследованном интервале магнитных полей до 14.2 кОе, причем скорость этого увеличения выше при $H > 8 \text{ kOe}$, чем при $H < 8 \text{ kOe}$. Указанные особенности ΔT -эффекта объяснены присутствием в образцах ферромагнитных и антиферромагнитных А- и СЕ-типы кластеров.

Изменение температуры магнитного материала под действием адиабатического изменения магнитного поля называют магнетокалорическим эффектом (МКЭ). МКЭ является физической основой технологии магнитного охлаждения. Применение магнитного охлаждения может привести к сокращению глобального потребления энергии и химии в домашнем хозяйстве, что необходимо для уменьшения истончения озонового слоя Земли, и вскоре может стать альтернативой газового сжатия в холодильной технике. Поэтому в настоящее время много внимания уделяется поиску и изучению материалов, обладающих большим магнетокалорическим эффектом при температурах, приближающихся к комнатной.

В настоящей работе мы изучили МКЭ в манганите $\text{Sm}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$. МКЭ в манганитах исследовали мало. На эту тему известно лишь несколько работ [1–9]. В большинстве указанных публикаций отмечается большое изменение магнитной энтропии в районе точки Кюри, даже большее, чем у Gd, у которого величина МКЭ достигает 5 К в магнитном поле 2 Т. Поэтому, казалось бы, манганиты должны обладать большим МКЭ. Однако величины полученные прямым измерением величины МКЭ, близкие к величине в Gd, имеются лишь у состава $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.15}\text{MnO}_3$ [9]. Причина заниженных значений МКЭ в манганитах впервые была указана в [7]. В перечисленных выше работах величина магнетокалорического эффекта ΔT вычислялась в основном из следующего выражения:

$$\Delta T = - \int_0^{H_{\max}} \frac{T}{c_H} \left(\frac{dM}{dT} \right)_H dH, \quad (1)$$

где M — намагниченность и c_H — теплоемкость. Известно, что изменение магнитной части энтропии ΔS_M при адиабатическом включении магнитного поля может

быть записано в следующем виде:

$$\Delta S = \int_0^{H_{\max}} \left(\frac{dM}{dT} \right)_H dH. \quad (2)$$

В большинстве экспериментальных работ по изучению МКЭ величина МКЭ вычислялась из изменения магнитной части энтропии в районе температуры Кюри T_C . При этом не учитывался тот факт, что манганиты — это магнитно-двухфазные ферромагнитные / антиферромагнитные (АФМ) полупроводники [10], где в ферромагнитной части образца сосредоточены носители заряда из-за выигрыша в энергии $s-d$ -обмена [11]. Как было показано в нашей работе [12], в этом случае имеется слабая обменная связь между ферромагнитными и антиферромагнитными частями образца и поэтому величину МКЭ можно представить в виде

$$\Delta T = \Delta T_{\text{FM}} + \Delta T_{\text{AFM}}, \quad (3)$$

где ΔT_{FM} — величина МКЭ ферромагнитной части, а ΔT_{AFM} — величина МКЭ антиферромагнитной части образца. Как видно из соотношения (1), МКЭ ферромагнитной части образца положителен, а антиферромагнитной — отрицателен. В этом случае МКЭ, оцененный из резкого падения намагниченности в районе температуры Кюри (соотношение (1)), будет соответствовать только ферромагнитной части образца и, следовательно, превышен из-за того, что в нем не учитывается отрицательный вклад антиферромагнитной части ΔT_{AFM} . В нашей работе [7] на примере системы монокристаллов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ показано, что ΔT -эффект, полученный прямым измерением, значительно меньше вычисленного из изменений намагниченности в районе точки Кюри. Поэтому в манганитах о величине и знаке МКЭ можно судить лишь по прямым измерениям этого эффекта.

В работе [8] был предложен новый метод расчета МКЭ из одновременного измерения теплового расши-

рения и магнитострикции, измеренной в двух режимах: адиабатическом и изотермическом. Этот метод заключается в следующем. Обычно при исследовании линейной магнитострикции измеряется адиабатическое изменение длины сразу после включения магнитного поля, когда все тепло, даваемое МКЭ, еще не успевает рассеяться и остается внутри образца. В этом случае общее изменение длины складывается из магнитострикции и теплового расширения, происходящего из-за МКЭ. Полагая, что относительное удлинение $\kappa = (dl/l)$ есть функция H и T , имеем [13]

$$dk = (dk/dH)_T dH + (dk/dT)_H dT. \quad (4)$$

Отсюда для магнитострикции, измеренной в адиабатическом режиме, получаем

$$(dk/dH)_{ad} = (dk/dH)_T + a(dT/dH)_{ad}, \quad (5)$$

где $a = (dk/dT)_H$ — коэффициент линейного теплового расширения, а $(dT/dH)_{ad}$ — МКЭ. Таким образом, измерив объемную магнитостриксию в адиабатическом и изотермическом режимах и рассчитав коэффициент линейного теплового расширения из измеренного теплового расширения dl/l , можно рассчитать величину МКЭ. С помощью этого метода была рассчитана величина МКЭ в составе $\text{Sm}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$, в котором ранее мы наблюдали гигантскую объемную магнитостриксию в районе T_C [4]. Оказалось, что по этим расчетам МКЭ максимален в районе T_C и в максимуме он достигает гигантской величины, равной 4.6 К при $H = 8.4$ кОе.

С помощью изучения данных нейтронной и электронной дифракции, а также магнитных свойств системы $\text{Sm}_{0.5+x}\text{Sr}_{0.5-x}\text{MnO}_3$ ($x = 0.05, 0.1$) было установлено, что она содержит кластеры трех типов: ферромагнитные и антиферромагнитные А- и СЕ-типа [15,16]. Температура Кюри T_C состава с $x = 0.05$ была определена из температурной зависимости АС начальной магнитной восприимчивости в магнитном поле 1 Ое частоты 8 кГц и оказалась равной 126 К [14]. Температура Нееля T_N антиферромагнитных кластеров А-типа была выше 120 К, антиферромагнитных кластеров СЕ-типа располагалась в температурном интервале от 150 до 180 К.

В настоящей работе исследовано влияние антиферромагнитных кластеров на величину МКЭ и применимость соотношения (5) для оценки величины МКЭ в таком сложном с магнитной точки зрения соединении, как $\text{Sm}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$.

Поликристаллический образец был приготовлен и проанализирован Горбенко и Кулем. Для получения однофазного образца ими использовалась стандартная керамическая технология. Монокристаллический образец был выращен методом бестигельной зонной плавки Балбашовым. Он подвергался отжигу в воздушной атмосфере. Фазовый состав и параметры решетки контролировались с помощью рентгеновского дифрактометра Siemens D5000. Образцы представляли собой однофазные перовскиты с орторомбической структурой (группа

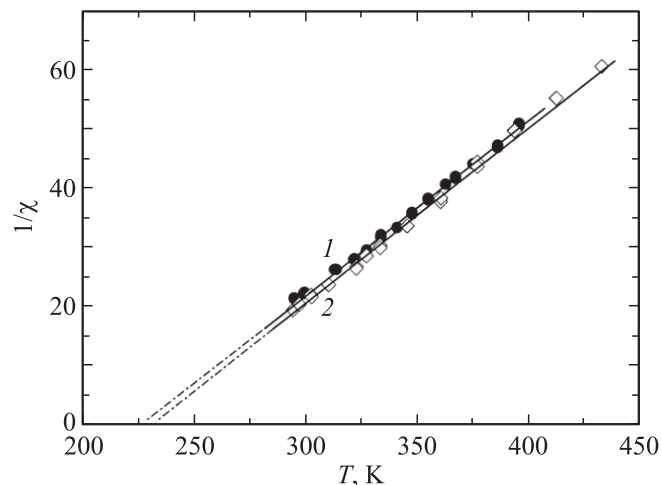


Рис. 1. Температурная зависимость обратной парамагнитной восприимчивости $\text{Sm}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$. 1 — монокристалл, 2 — керамический образец.

$Pnma$). МКЭ был измерен прямым методом. Магнитное поле H , создаваемое электромагнитом, при квазистатических измерениях изменялось от 0 до 14.2 кОе. Из-за относительно высокой магнитной индукции электромагнита время ввода магнитного поля 14.2 кОе немного превышало 4 с. Равновесная температура образца T измерялась медь-константановой термопарой перед и после ввода магнитного поля. Спай термопары помещался внутрь образца. Как видно из соотношения (1), большая величина теплоемкости в манганитах по сравнению с гадолинием приводит к уменьшению МКЭ и поэтому является источником большой ошибки. Следовательно, было необходимо минимизировать тепловые потери. Это достигалось высоким вакуумом (не менее 10^{-5} мм рт.ст.), тепловым экраном вокруг образца и использованием сверхтонкой проволоки в термопаре. Экспериментальная установка была проверена с помощью гадолиниевого образца чистоты 99.99%. В настоящей работе также изучена парамагнитная восприимчивость с помощью весового метода с электромагнитной компенсацией.

На рис. 1 показана температурная зависимость обратной парамагнитной восприимчивости $1/\chi$ обоих образцов А и С. В изученной области температур от 280 до 450 К эта зависимость подчиняется закону Кюри-Вейсса с парамагнитными точками Кюри θ , равными 228 и 234 К для А- и С-образцов соответственно, которые значительно выше температуры T_C , равной 126 К. Это указывает на то, что в области температур $T_C < T < \theta$ присутствуют перечисленные выше магнитные кластеры, размер которых, возможно, меняется с температурой.

На рис. 2 и 3 показаны температурные зависимости МКЭ $\Delta T(T)$ в магнитном поле 14.2 кОе монокристалла и поликристаллического образца соответственно. Как видно из рис. 2, кривая А-образца имеет максимум при $T_{\max} = 143.3$ К и минимум при $T_{\min} = 120$ К

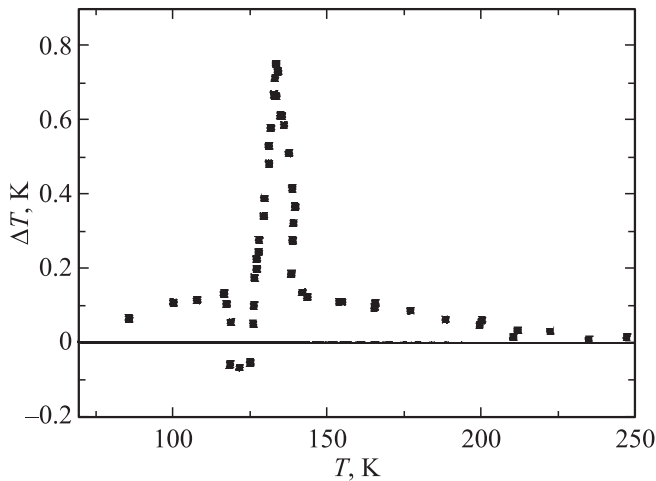


Рис. 2. Температурная зависимость магнетокалорического эффекта монокристалла $\text{Sm}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$.

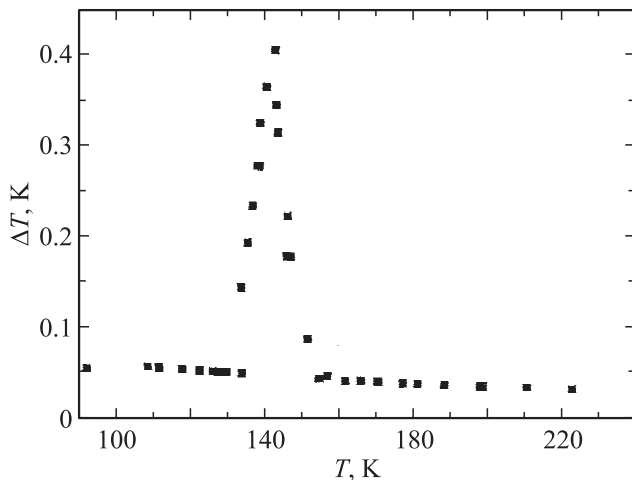


Рис. 3. Температурная зависимость магнетокалорического эффекта керамического образца $\text{Sm}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$.

с $\Delta T = 0.8 \text{ K}$ в максимуме и $\Delta T = -0.1 \text{ K}$ в минимуме. Максимум на кривой $\Delta T(T)$ наблюдается также в *C*-образце при $T_{\text{max}} = 143 \text{ K}$ (рис. 3) с максимальным значением МКЭ, равным 0.41 K (рис. 2). В то же время отрицательные значения МКЭ на кривой $\Delta T(T)$ *C*-образца отсутствуют (рис. 3). На рис. 4 показана зависимость $\Delta T(H)$ при $T = 143 \text{ K}$ *A*-образца; подобная зависимость $\Delta T(H)$ наблюдалась и в *C*-образце.

Как следует из соотношения (1), которое описывает МКЭ в районе парапроцесса, МКЭ положителен при разрушении ферромагнитного упорядочения и отрицателен при разрушении антиферромагнитного упорядочения. Очевидно, максимум на кривой $\Delta T(T)$ связан с резким падением намагниченности ферромагнитных кластеров в районе их точки Кюри, тогда как разрушение антиферромагнитного упорядочения в кластерах с антиферромагнитным упорядочением *A*-типа приводит к появлению слабого минимума. Вполне возможно, что

это разрушение антиферромагнитного порядка продолжается в районе максимума на кривой $\Delta T(T)$, понижая его и сдвигая в сторону более высоких температур. Таким образом, вклад от разрушения АФМ-порядка в кластерах с *A*-типом антиферромагнитного порядка в суммарный МКЭ образца понижает его и сдвигает в сторону более высоких температур, вследствие его он наблюдается не при самой температуре Кюри, как в большинстве МКЭ материалов [17], а выше нее на 17 K . Тот факт, что величина МКЭ в поликристаллическом образце почти в 2 раза меньше, чем в монокристалле, ясно демонстрирует, что технология приготовления образца может сильно модифицировать соотношение между ферромагнитными и антиферромагнитными частями образца.

Оценка МКЭ по методу, предложенному в [8], в составе $\text{Sm}_{0.5+x}\text{Sr}_{0.5-x}\text{MnO}_3$ ($x = 0.4, 0.45$) дает его величину $\sim 4.6 \text{ K}$ при $H = 0.84 \text{ kOe}$, которая примерно на порядок выше наблюдавшейся прямым методом в настоящей работе. Возможные причины этого несоответствия следующие: описанный в [8] метод не учитывает магнитно-двухфазное ферро- / антиферромагнитное состояние в рассматриваемой системе, в которой отрицательный вклад от антиферромагнитных кластеров в суммарный МКЭ сильно его понижает; неправомерность применения термодинамических соотношений (5) к магнитно-неоднородной системе, какой является $\text{Sm}_{0.5+x}\text{Sr}_{0.5-x}\text{MnO}_3$ ($x = 0.4, 0.45$).

Следует заметить, что в более сильных магнитных полях при данном составе соединения можно достичь значительно более высоких величин МКЭ. Об этом свидетельствует тот факт, что, как видно из рис. 4, максимальная величина ΔT -эффекта увеличивается с ростом H в исследованном интервале магнитных полей

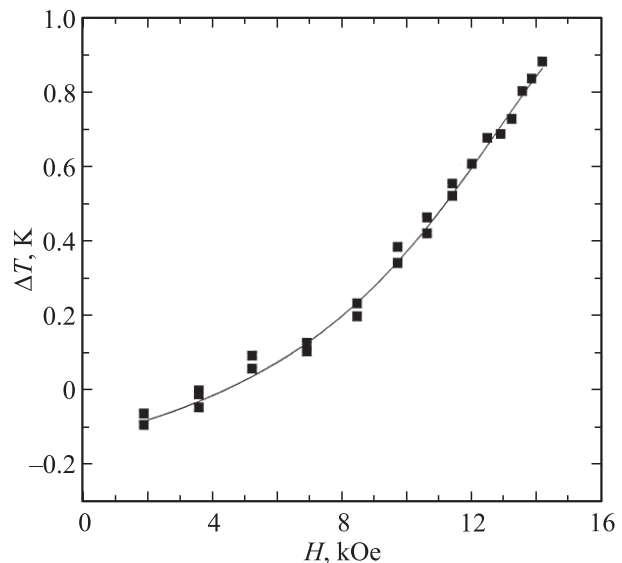


Рис. 4. Зависимость магнетокалорического эффекта от магнитного поля монокристаллического образца $\text{Sm}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$ при $T = 143 \text{ K}$.

до 14.2 кОе, причем скорость этого увеличения выше при $H > 8$ кОе, чем при $H < 8$ кОе. Как видно из рис. 3, а и 4 работы [14], в таком же составе наблюдается скачкообразное возрастание намагниченности в некотором интервале критических полей $H_{C1} < H < H_{C2}$, величина которых линейно возрастает с ростом температуры. В работе [14] это скачкообразное возрастание связывалось с переходом антиферромагнитных кластеров SE-типа в ферромагнитное состояние. Как видно из сравнения рис. 4 настоящей работы и рис. 4 работы [14], интервал магнитных полей $8 < H < 14.2$ кОе располагается в районе критических полей $H_{C1} < H < H_{C2}$ и $H_{C2} > 14.2$ кОе.

Авторы благодарны А.М. Балбашову и А.Р. Каулю за приготовление образцов и их анализ.

Список литературы

- [1] X.X. Zhang, J. Tejada, Y. Xin, G.F. Sun, K.W. Wong, X. Bohigas. *Appl. Phys. Lett.* **69**, 18, 3596 (1996).
- [2] Z.B. Guo, Y.W. Du, J.S. Zhu, H. Huang, W.P. Ding, D. Feng. *Phys. Rev. Lett.* **78**, 1142 (1997).
- [3] W. Chen, W. Zhong, D.L. Hou, W.P. Ding, Y.W. Du, Q.J. Yan. *Chin. Phys. Lett.* **15**, 1, 134 (1998).
- [4] X. Bohigas, J. Tejada, E. Del Barco. X.X. Zhang, M. Sales. *Appl. Phys. Lett.* **73**, 2, 390 (1998).
- [5] V.K. Pecharsky, K.A. Gschneidner. *J. Magn. Magn. Mater.* **200**, 1, 44 (1999).
- [6] X. Bohigas, J. Tejada, M.L. Martinez-Sarrion, S. Tripp, R. Black. *J. Magn. Magn. Mater.* **208**, 1, 85 (2000).
- [7] Р.В. Демин, Л.И. Королева. *ФТТ* **46**, 6, 1051 (2004).
- [8] А.И. Абрамович, А.В. Мичурин, О.Ю. Горбенко, А.Р. Кауль. *ФТТ* **43**, 4, 687 (2001).
- [9] А.Г. Гамзатов, А.М. Алиев, А.Е. Батдалов, Ш.Б. Абдулвагидов, О.В. Мельников, О.Ю. Горбенко. *Письма в ЖТФ* **32**, 11, 16 (2006).
- [10] Р.В. Демин, Л.И. Королева, Р. Шимчак, Г. Шимчак. *Письма в ЖЭТФ* **75**, 7, 402 (2002).
- [11] E.L. Nagaev. *Colossal magnetoresistance and phase separation in magnetic semiconductor*. Imperial College Press. Singapore (2002). 451 p.
- [12] L.I. Koroleva, R. Szymczak. *J. Phys. Chem. Solids* **64**, 1565 (2003).
- [13] К.П. Белов. *Упругие, тепловые и электрические явления в ферромагнитных металлах*. Гос. изд-во техн.-теорет. лит., М. (1951). 293 с.
- [14] А.И. Абрамович, Л.И. Королева, А.В. Мичурин. *ЖЭТФ* **122**, 5, 1063 (2002).
- [15] В.В. Рунов, Д.Ю. Чернышев, А.И. Курбаков, М.К. Рунова, В.А. Трунов, А.И. Окороков. *ЖЭТФ* **118**, 1174 (2000).
- [16] C. Martin, A. Maignan, M. Hervieu, B. Raveau. *Phys. Rev. B* **60**, 12 191 (1999).
- [17] A.M. Tishin. In: *Handbook of magnetic materials* / ed. K.H.J. Buschop. Elsevier Sci. B.V. (1999) V. 12. P. 395.