Гигантский магнитокалорический эффект вблизи температуры Кюри в $Sm_{0.6}Sr_{0.4}MnO_3$ манганите

© А.И. Абрамович, А.В. Мичурин, О.Ю. Горбенко, А.Р. Кауль

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

E-mail: abramovich@ofef343.phys.msu.su

(Поступила в Редакцию 19 сентября 2000 г.)

Предложен новый метод расчета магнитокалорического эффекта из одновременного измерения теплового расширения и магнитострикции в различных режимах (адиабатическом и изотермическом). Оценена величина магнитокалорического эффекта для соединения $Sm_{0.6}Sr_{0.4}MnO_3$. Оказалось, что вблизи температуры Кюри T_C он проходит через максимум и достигает гигантской величины $\Delta T = 4.6$ K при $\Delta B = 0.84$ T. Кроме того, в районе T_C обнаружены колоссальное магнитосопротивление $\Delta\rho/\rho = [\rho(H) - \rho(0)]/\rho(0) = 72\%$ в слабом магнитном поле 0.84 T, гигантская отрицательная объемная магнитострикция $\omega = -5 \cdot 10^{-4}$ в том же поле и большое изменение объема образца $\Delta V/V \approx 0.1\%$.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 00-02-17810 и 00-15-96695), INTAS-97-open-30253.

Манганиты редких земель со структурой перовскита характеризуются сильным взаимодействием электронной и спиновой подсистем с кристаллической решеткой, что приводит к аномалиям их магнитных, электрических, оптических и упругих свойств. Несомненно, самыми интересными как в плане практического применения, так и с теоретической точки зрения эффектами являются колоссальное магнитосопротивление (КМС) и гигантская магнитострикция, которые наблюдаются в части из них вблизи температуры Кюри T_C. Изучению КМС посвящено большое количество работ (обзоры [1–3] и ссылки в них), магнитострикция же манганитов редких земель значительно менее изучена [4–6]. Материалы, обладающие большой магнитострикцией, могут использоваться в различных устройствах, преобразующих электрическую энергию в механическую. И, наконец, практически не изучен магнитокалорический эффект (МКЭ) манганитов [7–9]. В [10] отмечается, что в манганитах МКЭ может быть сравним с его величиной в Gd, что делает эти материалы перспективными для использования в магнитных холодильных устройствах. Так, например, расчет МКЭ из измерений теплоемкости в соединении $La_{0.6}Ca_{0.4}MnO_3$ дает величину $\Delta T = 2$ K при $\Delta B = 3$ T вблизи $T_C = 260$ K [11]. В свете сказанного выше необходимо стимулировать поиск материалов, имеющих большие величины указанных эффектов в районе комнатных температур в области слабых магнитных полей. В данной работе представлены результаты изучения теплового расширения, магнитострикции, МКЭ, сопротивления, магнитосопротивления, *ac* начальной магнитной и парамагнитной восприимчивости соединения $Sm_{0.6}Sr_{0.4}MnO_3$.

Начальная магнитная восприимчивость в переменном магнитном поле частотой 0.8–8 kHz измерялась феррометром Ф-5063, а парамагнитная восприимчивость — весовым методом с электромагнитной компенсацией. Электросопротивление было измерено четырехзондовым методом. Продольная, поперечная магнитострикция и тепловое расширение измерялись с помощью тензодатчиков с сопротивлением $92.30 \pm 0.01\,\Omega$ и коэффициентом тензочувствительности 2.26. Один датчик наклеивался на образец, а второй — на кварц. В процессе измерений датчики на образце и на кварце были ориентированы одинаково по отношению к магнитному полю.

Соединение $Sm_{0.6}Sr_{0.4}MnO_3$ было приготовлено по обычной керамической технологии. Фазовый состав керамики и параметры решетки контролировались рентгенографически с помощью дифрактометра Siemens D5000. Было установлено, что полученная керамика представляет собой однофазный перовскит с орторомбической структурой (группа *Pnma*). Однофазность полученной керамики была также подтверждена методом рамановской спектрометрии при использовании спектрометра с тройным монохроматором Jobin-Yvon T64 000: наблюдались только фононные моды, характерные для орторомбических манганитов с *Pnma* симметрией.

На рис. 1 представлена температурная зависимость начальной магнитной восприимчивости (левая шкала) и парамагнитной восприимчивости (правая шкала) изученного соединения. Видно, что на температурной зависимости $\chi(T)$ имеются резкий максимум при $T_N = 32$ K и резкий спад при $T_C = 110$ K (T_C определялась как температура минимума на кривой $\{d\chi/dT\}(T)$). В области температур 230–300 K парамагнитная восприимчивость следует закону Кюри-Вейсса с парамагнитной точкой $\Theta = 124$ K. При $T \leq 230$ K наблюдается отклонение от закона Кюри–Вейсса, а это означает, что магнитное состояние в этой области температур не является однородным. Резкое увеличение (на несколько порядков) удельного электросопротивления ρ наблюдается вблизи T_C (рис. 2). Наложение внешнего магнитного поля приводит к уменьшению ρ в районе T_C и, следовательно, к отрицательному МС (рис. 2). Обращает на себя внимание очень большая величина МС, $\Delta\rho/\rho = [\rho(H) - \rho(0)]/\rho(0) = 72\%$ в слабом магнитном поле 0.84 T. На рис. 3 представлена темпе-

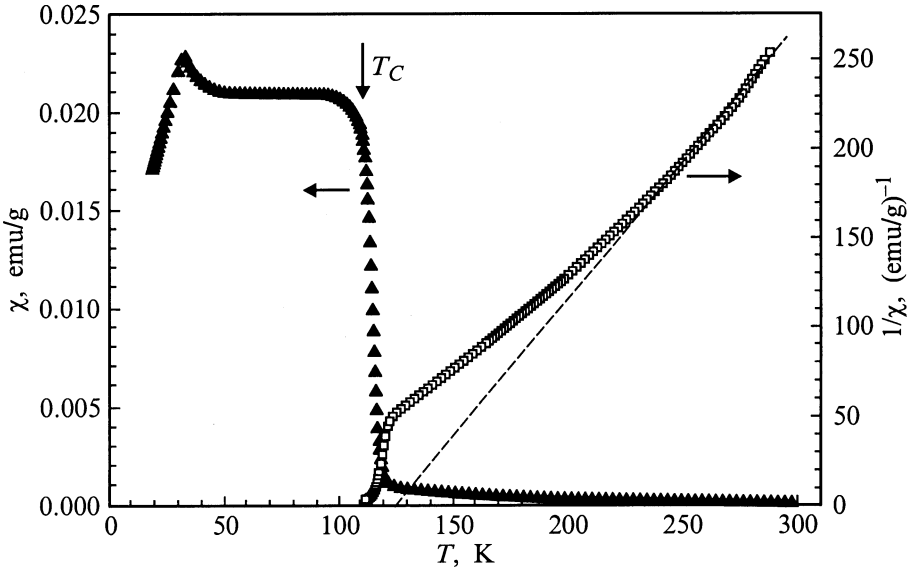

Рис. 1. Температурная зависимость *ac* начальной магнитной восприимчивости в поле 10^{-4} T частотой 8 kHz (левая шкала) и парамагнитной восприимчивости (правая шкала).

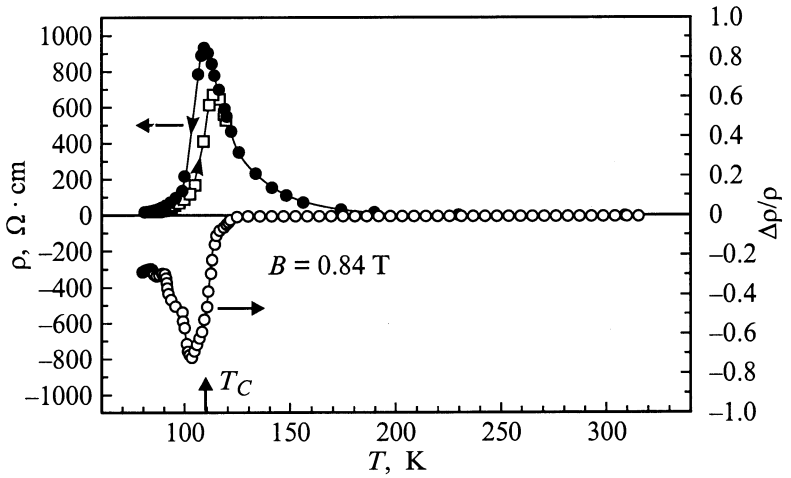

Рис. 2. Температурная зависимость удельного электросопротивления (левая верхняя шкала) и магнитосопротивления в поле 0.84 T (правая нижняя шкала).

ратурная зависимость теплового расширения $\Delta l/l(T)$, измеренного при нагревании и охлаждении образца. Видно, что при понижении температуры ниже T_C имеет место резкое уменьшение $\Delta l/l$, которому соответствует объемное сжатие $\Delta V/V = 3 \cdot \Delta l/l = 0.1\%$. Из рис. 2 и 3 видно, что ниже T_C наблюдается температурный гистерезис удельного электросопротивления и теплового расширения, что указывает на фазовый переход первого рода в T_C. Известно, что фазовый переход первого рода происходит при постоянной температуре T, следовательно, $|(dM/dT)_H|$ теоретически должно быть бесконечно большим. В этом случае должен наблюдаться большой МКЭ, так как

$$\Delta T = -(T/C_{P,H}) \cdot (dM/dT)_H \cdot \Delta H,$$

где $C_{P,H}$ — теплоемкость при постоянном давлении в постоянном магнитном поле, M — намагниченность.

Обычно МКЭ либо измеряют непосредственно, либо оценивают из измерений теплоемкости или намагниченности. Для оценки величины МКЭ предложен метод, основанный на одновременном измерении теплового расширения и магнитострикции в различных режимах: адиабатическом и изотермическом. Дело в том, что при исследовании магнитострикции обычно измеряется адиабатическое изменение объема или 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 или объема складывается из магнитострикции и теплового расширения, происходящего из-за МКЭ. Полагая, что относительное удлинение $\lambda = \Delta l/l$ есть функция H и T, имеем [12]

$$d\lambda = (d\lambda/dH)_T dH + (d\lambda/dT)_H dT.$$

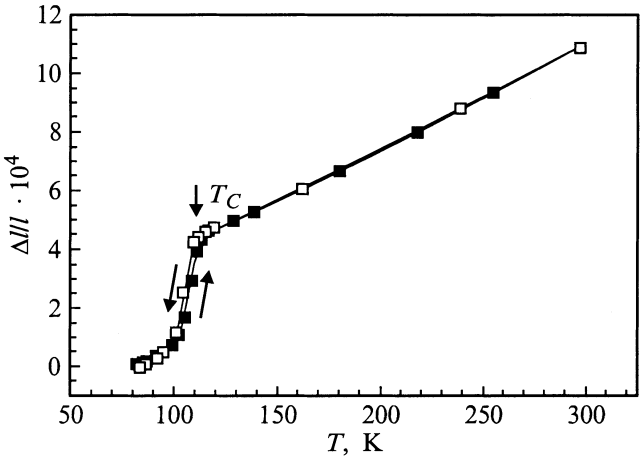

Рис. 3. Температурная зависимость теплового расширения, измеренная при нагревании и охлаждении образца.

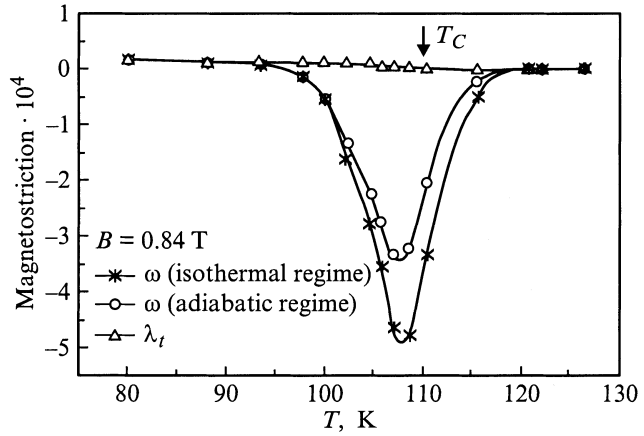

Рис. 4. Температурная зависимость объемной магнитострикции, измеренной в адиабатическом и изотермическом режимах, и анизотропной магнитострикции в магнитном поле 0.84 T.

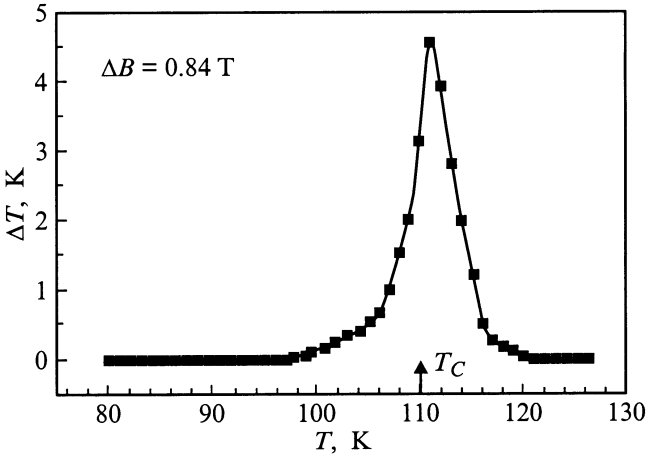

Рис. 5. Температурная зависимость магнитокалорического эффекта.

Отсюда для магнитострикции, измеренной в адиабатическом режиме, получаем

$$(d\lambda/dH)_{\mathrm{ad}} = (d\lambda/dH)_T + \alpha(dT/dH)_{\mathrm{ad}},$$

где $\alpha = (d\lambda/dT)_H$ — коэффициент теплового линейного расширения, а $(dT/dH)_{\mathrm{ad}}$ — МКЭ. В соответствии с последним выражением мы измерили температурную зависимость магнитострикции в адиабатическом режиме $(d\lambda/dH)_{\mathrm{ad}}$ и температурную зависимость магнитострикции в изотермическом режиме $(d\lambda/dH)_T$ (рис. 4), а коэффициент линейного теплового расширения рассчитали из $\Delta l/l(T)$ зависимости (рис. 3). (Отметим, что измерялись продольная $\lambda_{\parallel}$ и поперечная $\lambda_{\perp}$ составляющие магнитострикции, а объемная ω и анизотропная λ_t магнитострикция рассчитывались по формулам $\omega = \lambda_{\parallel} + 2\lambda_{\perp}$ и $\lambda_t = \lambda_{\parallel} - \lambda_{\perp}$). Полученная температурная зависимость МКЭ $\Delta T(T)$ при $\Delta B = 0.84$ T представлена на рис. 5. Видно, что вблизи T_C наблюдается резкий максимум МКЭ, причем в максимуме он достигает гигантской величины $\Delta T = 4.6$ K, что дает необычно высокую полевую зависимость МКЭ, равную 5.5 K/T. Обращает на себя внимание и гигантская величина объемной магнитострикции, равная $-5 \cdot 10^{-4}$ в слабом магнитном поле 0.84 T. Анизотропная часть магнитострикции очень мала во всем исследованном интервале температур (рис. 4).

Таким образом, для $Sm_{0.6}Sr_{0.4}MnO_3$ манганита вблизи температуры Кюри обнаружены гигантский магнитокалорический эффект, гигантская отрицательная объемная магнитострикция и большое изменение объема, которые сопровождаются колоссальным магнитосопротивлением.

Авторы благодарны Л.И. Королевой за плодотворные дискуссии.

Список литературы

[1] Э.Л. Нагаев. УФН **166**, *8*, 833 (1996).
[2] A.P. Ramirez. J. Phys. Cond. Mat. **9**, *7*, 8171 (1997).
[3] Y. Tokura, Y. Tomioka. J. Magn. Magn. Mater. **200**, *1*, 1 (1999).
[4] Л.И. Королева, Р.В. Демин, А.М. Балбашов. Письма в ЖЭТФ **65**, *6*, 449 (1997).
[5] M.R. Ibarra, P.A. Algarabel, C. Marquina. Phys. Rev. Lett. **75**, *19*, 3541 (1995).
[6] R. Mahendiran, M.R. Ibarra, A. Maignan et al. Phys. Rev. Lett. **82**, *10*, 2191 (1999).
[7] X.X. Zhang, J. Tajada, Y. Xin et al. Appl. Phys. Lett. **69**, *18*, 3596 (1996).
[8] W. Chen, W. Zhong, D. Hou et al. Phys. Lett. **15**, *1*, 134 (1998).
[9] X. Bohigas, J. Tejada, E. Del Barco et al. Appl. Phys. Lett. **73**, *2*, 390 (1998).
[10] V.K. Pecharsky, K.A. Gschneidner, Jr. J. Magn. Magn. Mater. **200**, *1*, 44 (1999).
[11] X. Bohigas, J. Tejada, M.L. Marinez-Sarrion et. al. J. Magn. Magn. Mater. **208**, *1*, 85 (2000).
[12] К.П. Белов. Упругие, тепловые и электрические явления в ферромагнитных металлах. Гос. из-во технико-теоретической литературы, М. (1951). 293 с.