

Влияние магнитно-двухфазного состояния на магнитокалорический эффект в манганитах $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$

© Р.В. Демин, Л.И. Королева

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

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

(Поступила в Редакцию 3 июня 2003 г.

В окончательной редакции 31 октября 2003 г.)

В монокристаллах $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.1, 0.125, 0.175, 0.3$) экспериментально изучены магнитокалорический эффект ΔT_{ex} и намагниченность. Из кривых намагниченности рассчитаны магнитная энтропия и магнитокалорический эффект ΔT_{th} . Для всех исследованных образцов наблюдался максимум на кривой $\Delta T_{\text{th}}(T)$ при $T = T'_{\text{max}}$. В районе T'_{max} на кривой $\Delta T_{\text{ex}}(T)$ обнаружена ступенька, причем величина ΔT_{ex} на ней много меньше ΔT_{th} . После ступеньки на кривой $\Delta T_{\text{ex}}(T)$ наблюдался максимум, который имел место при температуре, на 20–40 К превышающей T'_{max} . Такое anomальное поведение ΔT_{ex} и ΔT_{th} объяснено магнитно-двухфазным ферро-антиферромагнитным состоянием в кристалле. Рассчитанное значение ΔT_{th} определяется в основном ферромагнитной частью кристалла и не учитывает отрицательного вклада в ΔT_{ex} от антиферромагнитной части кристалла.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (проект № 03-02-16100).

В настоящее время уделяется большое внимание исследованию соединений марганца со структурой перовскита $\text{Re}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ (Re = редкоземельные элементы; A = Ca, Sr, Ba). Интерес к этим материалам вызван прежде всего колоссальным магнитосопротивлением (КМС), наблюдавшимся в части из них при комнатной температуре. Гигантская объемная магнитоstriction, обнаруженная в районе точки Кюри [1] в некоторых составах манганитов, делает их перспективными для использования в различных магнитомеханических устройствах. В указанных соединениях наблюдалось также большое изменение магнитной энтропии в районе точки Кюри [2,3]. Для некоторых составов это изменение даже больше, чем у Gd, у которого величина магнитокалорического эффекта достигает 5 К в поле 2 Т и поэтому, казалось бы, они должны обладать большим магнитокалорическим эффектом. Однако в настоящее время практически отсутствуют работы по прямому измерению магнитокалорического эффекта в манганитах.

В последнее время все большее количество исследователей склоняются к тому, что КМС в манганитах обусловлено существованием в них магнитно-двухфазного ферро-антиферромагнитного состояния, вызванного сильным $s-d$ -обменом [4,5]. Магнитно-двухфазное состояние (МДФС) может быть изолирующим при небольшом уровне легирования, когда ферромагнитные (ФМ) области находятся в изолирующей антиферромагнитной матрице, и проводящим при большем уровне легирования, когда изолирующие антиферромагнитные (АФМ) области расположены в проводящей ферромагнитной матрице. Составы $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.1, 0.125$) обладают полупроводниковым типом проводимости [6], так что в них, по всей видимости, реализуется изолирующее МДФС, а в образцах с $x = 0.175$ и 0.3 — проводящее МДФС, так как они обладают металлическим типом

проводимости [6]. Наличие МДФС должно проявиться в особенностях магнитокалорического эффекта, так как магнитокалорический эффект для антиферромагнетиков отрицателен, а для ферромагнетиков положителен.

В настоящей работе изучены температурная зависимость магнитокалорического эффекта и намагниченности у монокристаллов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.1, 0.125, 0.175, 0.3$). Монокристаллы выращены методом бестигельной зонной плавки А.М. Балбашовым. Намагниченность образцов измерена с помощью вибрационного магнитометра. Измерение магнитокалорического эффекта производилось медь-константановой термопарой, один конец которой был плотно введен внутрь образца. ЭДС термопары измерялась микровольтметром, что обеспечивало чувствительность до 0.01 К.

Согласно классической термодинамике изменение магнитной части энтропии ферромагнетика при адиабатическом включении магнитного поля записывается в следующем виде:

$$\Delta S_M = \int_0^H \left(\frac{dM}{dT} \right)_H dH, \quad (1)$$

где M — намагниченность. При этом магнитокалорический эффект рассчитывается по формуле

$$\Delta T_{\text{th}} = \frac{C_H(T)}{T} \Delta S_M(T), \quad (2)$$

где C_H — теплоемкость при постоянном поле.

В настоящей работе рассчитана величина ΔT_{th} по формуле (2), при этом ΔS_M было определено с помощью (1) из измерений намагниченности, а величина C_H взята из работы [6]. Численное интегрирование в (1) производилось методом Симпсона. Производная

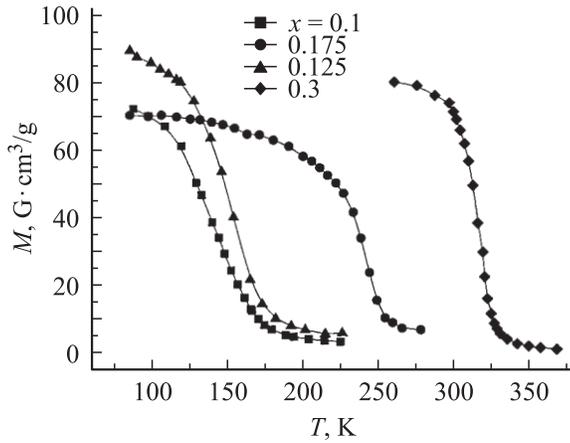


Рис. 1. Зависимость намагниченности от температуры в поле 8.2 кОе в монокристаллах $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$.

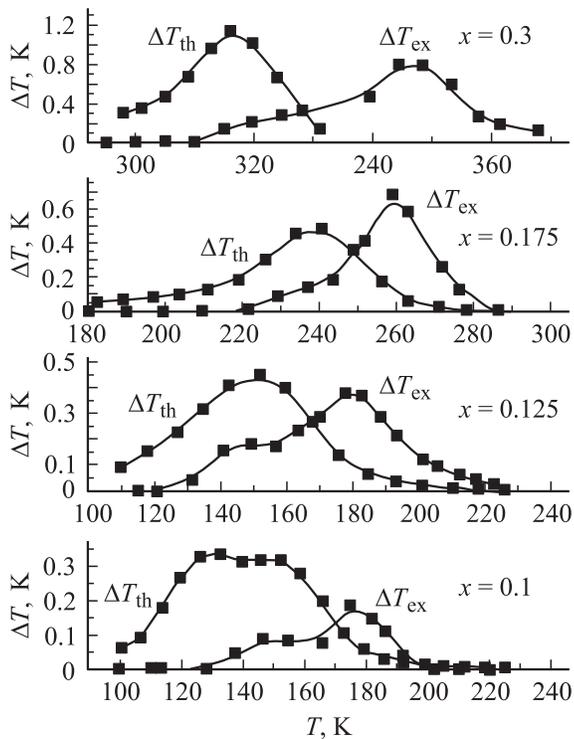


Рис. 2. Теоретический и экспериментальный магнитокалорический эффект в монокристаллах $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ в поле 8.2 кОе.

dM/dT рассчитывалась интерполяцией по трем точкам после численного сглаживания кривых $M(T)$. На рис. 1 представлены температурные зависимости намагниченности M , на рис. 2 — кривые $\Delta T_{\text{ex}}(T)$ и $\Delta T_{\text{th}}(T)$ всех исследованных образцов в поле $H = 8.2$ кОе. Из рис. 2 видно, что на всех кривых наблюдаются максимумы, но температуры этих максимумов различаются: на экспериментальных кривых они на 20–40 К выше, чем на рассчитанных по формуле (2). Необходимо отметить, что на кривых $\Delta T_{\text{ex}}(T)$ наблюдается ступенька в той области

температур, где на кривых $\Delta T_{\text{th}}(T)$ имеется максимум. Этот факт, а также различие температур максимумов на кривых $\Delta T_{\text{ex}}(T)$ и $\Delta T_{\text{th}}(T)$ можно объяснить существованием в образцах магнитно-двухфазного ФМ–АФМ состояния. Для этого применим энтропийную трактовку [7] и запишем условие адиабатичности процесса, предполагая, что магнетик состоит из двух подсистем: подсистемы магнитных моментов с энтропией S_M и подсистемы атомов решетки с энтропией S_C . Условие адиабатичности процесса запишется следующим образом:

$$\Delta S_C + \Delta S_M = 0. \quad (3)$$

В том случае, когда образец находится в МДФС и взаимодействием ФМ и АФМ частей можно пренебречь, приближенно считают, что S_M складывается из двух частей: энтропии ФМ упорядоченных магнитных атомов S_F и энтропии АФМ упорядоченных атомов S_{AF} . В этом случае условие адиабатичности процесса для МДФС записывается в виде

$$\Delta S_C + \Delta S_{AF} + \Delta S_F = 0. \quad (4)$$

Согласно (4) можно приближенно считать, что магнитокалорический эффект складывается из двух частей

$$\Delta T_{\text{ex}} = \Delta T_{AF} + \Delta T_F, \quad (5)$$

где ΔT_{AF} и ΔT_F — изменение температуры образца за счет изменения магнитного порядка в ФМ и АФМ областях кристалла соответственно. Очевидно, что рассчитанное из (2) значение магнитокалорического эффекта ΔT_{th} определяется в основном изменением температуры образца за счет изменения магнитного порядка в ФМ части образца, так как наличие АФМ части почти не вносит вклада в ΔS_M вблизи точки Кюри T_C . Поэтому если вычесть из экспериментально полученного магнитокалорического эффекта рассчитанный по формуле (2), то получится вклад в $\Delta T_{\text{ex}}(T)$ от АФМ части кристалла. Кривая температурной зависимости этого АФМ вклада, показанная на рис. 3, имеет характерную для антиферромагнетиков форму [8,9].

В точке Нееля магнитокалорический эффект обращается в нуль, а выше температуры Нееля наблюдается положительный магнитокалорический эффект, характерный для парамагнетика. Все указанное выше справедливо для составов с $x < 0.175$, в которых либо имеется изолирующее ($x = 0.1, 0.125$), либо проводящее МДФС ($x = 0.175$), но объем ФМ фазы в этом составе сравним с объемом АФМ фазы. Однако в составе с $x = 0.3$ при низких температурах ФМ фаза занимает почти весь объем образца в отсутствие магнитного поля, хотя вклад в ΔT_{ex} от АФМ части большой, как видно из рис. 3. По-видимому, данный факт связан с тем, что в районе T_C в этом составе магнитная неоднородность сильно увеличивается. Так, данные нейтронной дифракции [10], ЭПР [11], спектры поглощения [12] и другие исследования, приведенные в обзоре [13], указывают на

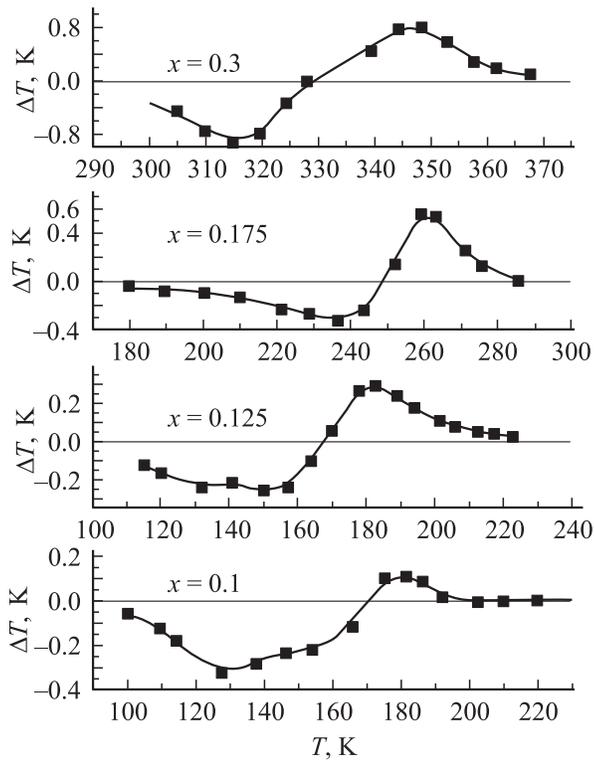


Рис. 3. Магнитокалорический эффект за счет изменения магнитного порядка в антиферромагнитных областях в монокристаллах $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$.

существование смешанного ФМ–АФМ состояния вблизи T_C в составах с $0.17 < x < 0.3$. Необходимо отметить, что формула (4) не учитывает энтропии поверхности раздела между ФМ и АФМ областями. Однако в работе [1] показано, что обменное взаимодействие между ФМ и АФМ областями намного меньше, чем обменное взаимодействие внутри этих областей, и поэтому переходного слоя между ними практически не существует.

Таким образом, с помощью МДФС можно объяснить anomalous поведение экспериментально наблюдаемого магнитокалорического эффекта. Это еще одно подтверждение существования МДФС в указанной системе. Ранее в [1] мы объяснили с помощью ФМ–АФМ магнитно-двухфазного состояния в $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ похожее поведение объемной магнитострикции и магнитосопротивления и смещенные петли гистерезиса у образцов, охлажденных в магнитном поле. Кроме того, обнаруженный нами в данной системе гигантский красный сдвиг $\sim 0.4 \text{ eV}$, связанный с ФМ порядком, указывает на то, что энергия подвижных дырок падает с увеличением степени ФМ порядка, поэтому дыркам энергетически выгодно локализоваться в ФМ части кристалла [14].

Авторы благодарят А.М. Балбашова за приготовление образцов и их анализ.

Список литературы

- [1] Р.В. Демин, Л.И. Королева, Р. Шимчак, Г. Шимчак. Письма в ЖЭТФ **75**, 402 (2002).
- [2] Z.B. Guo, Y.W. Du, J.S. Zhu, H. Huang, W.P. Ding, D. Feng. Phys. Rev. Lett. **78**, 1142 (1997).
- [3] X. Bohigwas, J. Tejada, E. del Barco, X.X. Zhang, M. Sales. Appl. Phys. Lett. **73**, 392 (1998).
- [4] Е.Л. Нагаев. Физика магнитных полупроводников. Наука, М. (1979). 431 с.
- [5] Е.Л. Нагаев. УФН **166**, 833 (1996).
- [6] G.L. Liu, J.S. Zhou, J.B. Goodenough. Phys. Rev. B **64**, 144414 (2001).
- [7] К.П. Белов. Магнитно-тепловые явления в редкоземельных магнетиках. Наука, М. (1990). 96 с.
- [8] Б.В. Знаменский, И.Г. Факидов. ФММ **13**, 312 (1962).
- [9] R. Rawat, I. Das. Phys. Rev. B **64**, 52407 (2001).
- [10] M. Viret, H. Glattli, C. Fermon, A.M. Loen-Guevara, A.M. Revcolevschi. Europhys. Lett. **42**, 301 (1998).
- [11] V.A. Ivashin, J. Deisenhofer, H.-A. Krug von Nidda, A. Loidl, A.A. Mukhin, A.M. Balbashov, M.V. Eremin. Phys. Rev. B **61**, 6213 (2000).
- [12] A. Machida, Y. Moritomo, A. Nakamura. Phys. Rev. B **58**, 12540 (1998).
- [13] E. Dagotto, T. Hotta, A. Moreo. Phys. Rep. **344**, 1 (2001).
- [14] Р.В. Демин, Л.И. Королева, А.М. Балбашов. Письма в ЖЭТФ **70**, 303 (1999).