

19,11

## Теплоемкость и магнитокалорический эффект в манганитах $\text{Pr}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$

© А.Г. Гамзатов<sup>1</sup>, А.Б. Батдалов<sup>1</sup>, А.М. Алиев<sup>1</sup>, М. Ellouze<sup>2</sup>, F. Jemta<sup>2</sup><sup>1</sup> Институт физики им. Х.И. Амирханова ДагНЦ РАН, Махачкала, Россия<sup>2</sup> Sfax University, LAMMA, Sfax, Tunisia

E-mail: gamzatov\_adler@mail.ru

(Поступила в Редакцию 22 марта 2017 г.)

Представлены результаты исследования теплоемкости и магнитокалорического эффекта в манганитах  $\text{Pr}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$  ( $x = 0$  и  $0.1$ ) в интервале температур  $80\text{--}350\text{ K}$  и в магнитных полях до  $18\text{ kOe}$ . Магнитокалорический эффект оценен двумя независимыми методами: метод модуляции магнитного поля (прямой метод) и из данных теплоемкости в магнитном поле и без поля (косвенный метод). При замещении атомов Mn атомами Fe ( $x = 0.1$ )  $T_C$  смещается на  $167\text{ K}$  в сторону низких температур, при этом величина МКЭ в магнитном поле  $18\text{ kOe}$  меняется незначительно с  $\Delta S_M = 2.05\text{ J/kg} \cdot \text{K}$  и  $2.31\text{ J/kg} \cdot \text{K}$  для  $x = 0$  и  $0.10$  соответственно.

Работа выполнена в рамках государственного задания ФАНО России (№ 0203-2016-0009) с использованием оборудования Аналитического центра коллективного пользования Дагестанского научного центра РАН.

DOI: 10.21883/FTT.2017.10.44982.089

### 1. Введение

Несмотря на накопленный огромный экспериментальный и теоретический материал по манганитам, все еще сохраняется интерес к изучению их физических свойств, связанный с тем, что манганиты представляют собой превосходный модельный объект для исследования фундаментальных физических свойств сильно коррелированных электронных систем. Как показывают исследования, в манганитах проявляется глубокая взаимосвязь магнитной, решеточной и электронной подсистем твердого тела. К тому же оказалось, что в манганитах магнитные и обменные взаимодействия являются ведущими и определяют электронные и решеточные свойства кристалла, следствием чего является богатая фазовая диаграмма манганитов [1].

В то же время, манганиты являются яркими представителями материалов с гигантскими величинами магнитокалорического эффекта (МКЭ), что делает их потенциальными кандидатами для использования в технологии магнитного охлаждения [2–5].

В последние годы возрос интерес к исследованию физических свойств манганитов со смешанным замещением как в А подрешетке, так и в подрешетке Mn. Поскольку в этих сериях манганитов одновременно замещаются ионы в разных узлах решетки, соответственно разным будет характер влияния такого замещения на физические свойства манганитов.

Частичное замещение ионов Mn ионами переходных металлов (M) в манганитах  $\text{Ln}_{1-x}\text{A}_x\text{Mn}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_3$  приводит к изменениям отношения  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$  и некоторые связи  $\text{Mn}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Mn}^{4+}$  заменяются на

$\text{M}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Mn}^{4+}$ . Это вызывает беспорядок в механизме переноса заряда. Такое нарушение сопровождается постепенным ослаблением ферромагнетизма с заметными изменениями в магнитных и транспортных свойствах при увеличении содержания  $\text{M}^{3+}$  [6].

В системе  $\text{Pr}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$  композиция  $\text{Pr}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$  ( $x = 0$ ) переходит в ферромагнитную фазу при  $T_C = 300\text{ K}$  [7]. Замещение ионов  $\text{Mn}^{3+}$  с ионным радиусом  $r_{\text{Mn}^{3+}} = 0.72\text{ \AA}$  на ион другого ферромагнитного металла  $\text{Fe}^{3+}$  с большим ионным радиусом  $r_{\text{Fe}^{3+}} = 0.785\text{ \AA}$  приводит к росту длин связей Mn–O, увеличению среднего ионного радиуса и, как следствие, к ослаблению ферромагнитного взаимодействия и уменьшению  $T_C$  от  $300\text{ K}$  (для  $x = 0$ ) до  $130\text{ K}$  (для  $x = 0.1$ ) [8]. Информацию о магнитных, электрических, структурных свойствах некоторых композиций манганита  $\text{Pr}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$  можно найти в работах [8–16].

В данной работе приводятся результаты экспериментального исследования теплоемкости ( $C_p$ ) и магнитокалорического эффекта ( $\Delta T$ ,  $\Delta S$ ) в нанокристаллических образцах  $\text{Pr}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$  и  $\text{Pr}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Mn}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$  в интервале температур  $80\text{--}350\text{ K}$  и в магнитных полях  $18\text{ kOe}$ .

### 2. Образцы и эксперимент

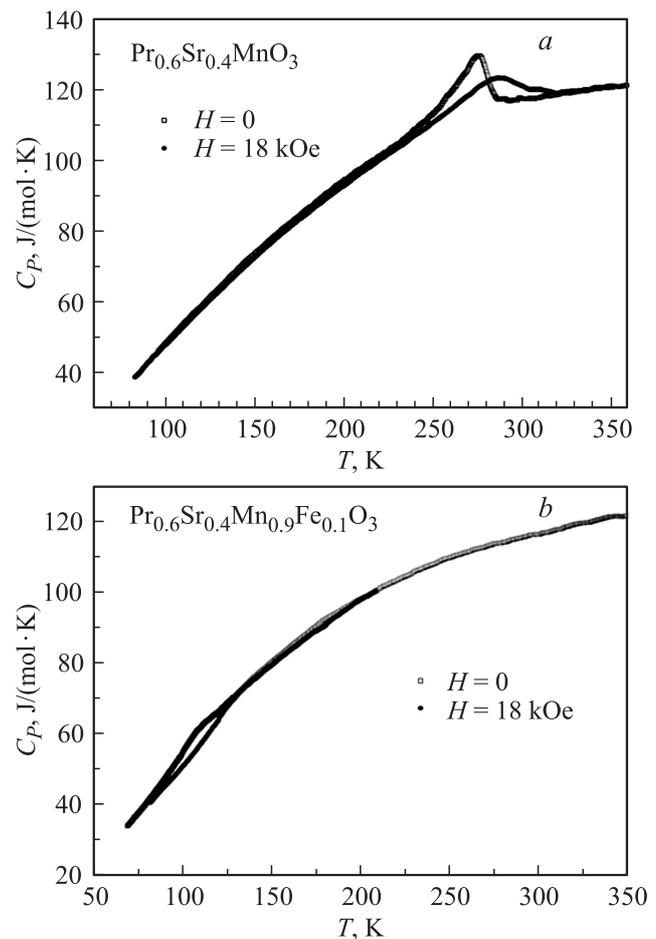
Образцы  $\text{Pr}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$  ( $x = 0$  и  $0.1$ ) были синтезированы по керамической технологии и имели однородную структуру со средним размером гранул  $200\text{--}300\text{ nm}$ . Более подробно результаты структурных и магнитных исследований для системы  $\text{Pr}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$  приведены в работах [8,16].

Теплоемкость измерялась методом модуляции теплового потока. Прямые измерения адиабатического изменения температуры  $\Delta T_{\text{ad}}$  проводились модуляционным методом [17]. Суть метода заключается в том, что к образцу прикладывается переменное магнитное поле, которое благодаря магнитокалорическому эффекту, индуцирует периодическое изменение температуры образца. Это изменение температуры регистрируется синхронным детектором посредством дифференциальной термопары, один спай которой приклеен к исследуемому образцу. Частота переменного магнитного поля в данном эксперименте составляла 0.3 Hz. Переменное магнитное поле 18 kOe создавалось источником постоянного магнитного поля производства фирмы AMT&C LLC. Данная методика позволяет регистрировать изменение температуры с точностью не хуже  $10^{-3}$  K [17]. Для оценки изменения магнитной энтропии  $\Delta S_M$  использовались данные по теплоемкости  $C_p(T, H)$ .

### 3. Результаты и обсуждение

На рис. 1 представлены результаты измерения теплоемкости для образцов  $\text{Pr}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$  и  $\text{Pr}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Mn}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$  в интервале температур 80–350 K при  $H = 0$  и 18 kOe. Как видно из рисунка, в интервале температур 92–130 K для образца с  $x = 0.1$  и 223–307 K для образца с  $x = 0$  наблюдаются аномалии, связанные с фазовым переходом ферромагнетик–парамагнетик. По данным  $C_p(T)$ , значения критических температур соответствуют  $T_C = 276$  K и  $T_C = 109$  K соответственно для  $x = 0$  и  $x = 0.10$ . Как видим, частичное замещение атомов Mn атомами Fe приводит к смещению  $T_C$  в сторону низких температур почти на 170 K. При этом величина аномалии также уменьшается. Такое поведение аномалии при фазовом переходе ферромагнетик–парамагнетик при низких температурах является характерной для большинства магнитных материалов [18–21]. Скорее всего, уменьшение аномалии при низких температурах для образца  $x = 0.10$  связано с ослаблением ферромагнитного взаимодействия. Магнитное поле подавляет аномалию и смещает температуру максимума в сторону высоких температур.

На рис. 2, *a, b* приведены температурные зависимости аномальных частей теплоемкости для образцов  $\text{Pr}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$  и  $\text{Pr}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Mn}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$  в нулевом магнитном поле. Задача определения аномальной части  $\Delta C_p$  по сути сводится к выделению фонного вклада в  $C_p$  в широком интервале температур, так как  $\Delta C_p = C_p - C_{\text{ph}}$  (вкладом электронной компоненты можно пренебречь). Для этого мы поступили следующим образом. Температура магнитного фазового перехода для  $\text{Pr}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Mn}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$  ( $T_C = 109$  K) значительно ниже в сравнении с  $T_C = 276$  K для  $\text{Pr}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ , поэтому можно предположить, что теплоемкость



**Рис. 1.** Температурная зависимость теплоемкости при  $H = 0$  и при  $H = 18$  kOe *a*) для  $\text{Pr}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ , *b*) для  $\text{Pr}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Mn}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$ .

$\text{Pr}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Mn}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$  при  $T > T_C$  в интервале температур 150–350 K (т. е. в той области, где наблюдается магнитный фазовый переход в  $\text{Pr}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ ) носит чисто фонный характер. Аналогичным образом можно поступить и для образца  $\text{Pr}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ . Величина скачка теплоемкости в области фазового перехода составляет  $\Delta C_p(T_{\text{max}}) \approx 16$  J/mol·K и 2.6 J/mol·K, соответственно для образцов  $\text{Pr}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$  и  $\text{Pr}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Mn}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$ . Максимальная величина аномальной части теплоемкости для образца с  $x = 0$  примерно в 6 раз больше чем для образца с  $x = 0.1$ .

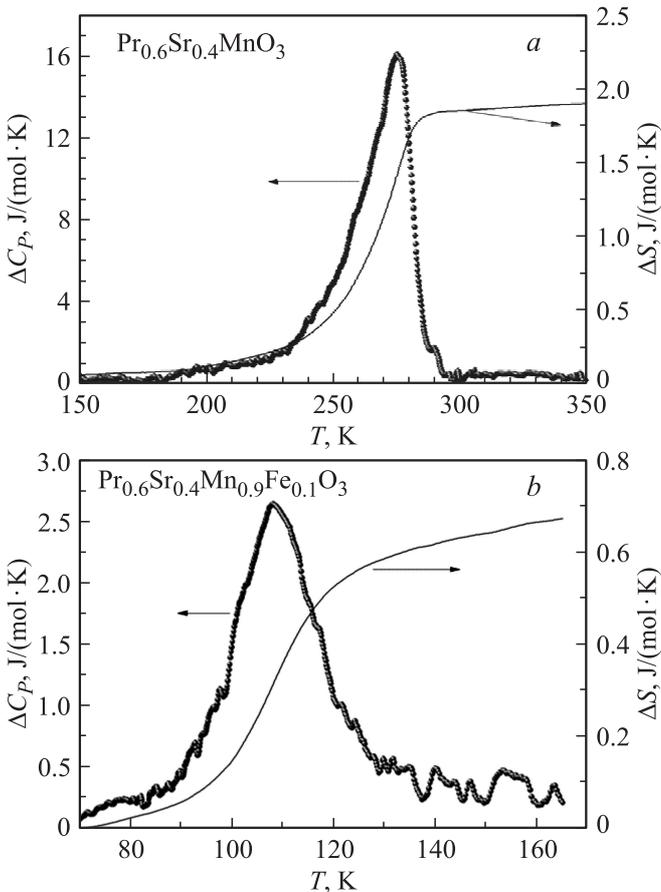
На рис. 2, *a, b* также приведены температурные зависимости изменения энтропии (сплошные линии), связанные с разупорядочением магнитной системы при фазовом переходе ферромагнетик–парамагнетик, которые определялись с помощью формулы:  $\Delta S(T) = \int (\Delta C_p/T) dT$ . Значения энтропии фазового перехода для образцов  $\text{Pr}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$  и  $\text{Pr}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Mn}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$  соответственно равны 1.88 J/mol·K и 0.67 J/mol·K. Эти величины значительно меньше теоретической оценки  $\Delta S = R \ln(2S + 1) = 11.8$  J/mol·K. Для монокристалли-

Магнитокалорические свойства образцов  $\text{Pr}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$  ( $x = 0$  и  $0.1$ )

Образец	$T_C$ , К	$\Delta T$ , К	$\Delta S$ , J/kg · К	$\Delta\mu H$ , Т	Источник
$\text{Pr}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$	281	1.10	2.06	1.8	Данная работа » »
$\text{Pr}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Mn}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$	118	1.01	2.31	1.8	
$\text{Pr}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$	320		1.9	2	[10]
$\text{Pr}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$	305		2.6	2	[11]
$\text{Pr}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$	310		1.95	2	[12]
$\text{Pr}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$	306	1.38	2.7	2	[13]
$\text{Pr}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$	295		2.9	2	[15]
$\text{Pr}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$	297		1.55	2	[16]
$\text{Pr}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Mn}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$	118		1.85	2	[16]
$\text{Pr}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$	291		2.6	1	[22]

ческого образца  $\text{Pr}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$  в работе [7] получено  $\Delta S = 3.16 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$ . Такая разница экспериментальных данных и теоретических оценок величины энтропии перехода характерна для манганитов [12,14,18–20].

Как было сказано выше, манганиты представляют большой интерес как материалы с гигантскими значениями МКЭ, поэтому значительная часть работ по-



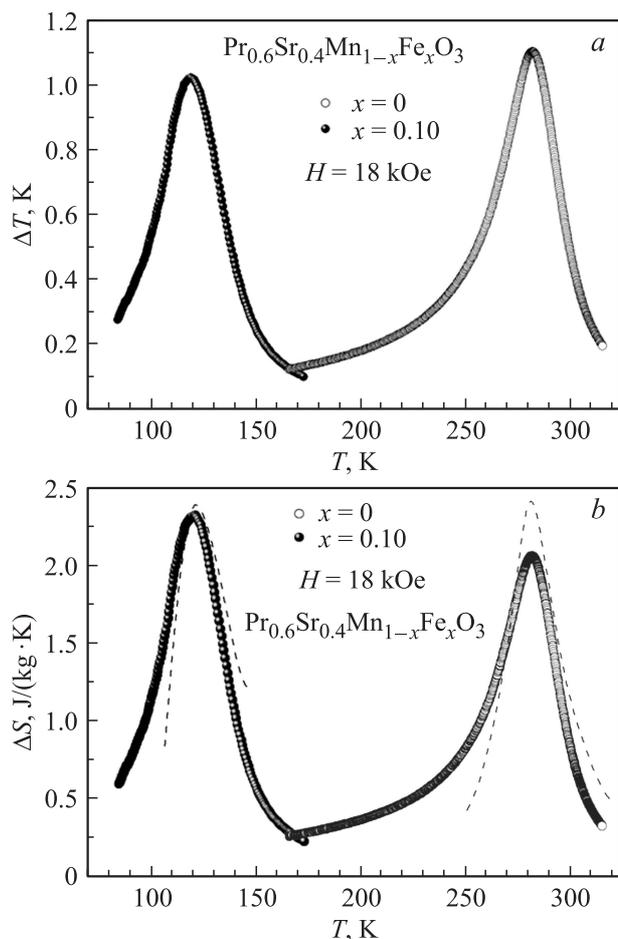
**Рис. 2.** Температурные зависимости аномальных частей теплоемкости для образцов  $\text{Pr}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$  и  $\text{Pr}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Mn}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$  в нулевом магнитном поле. Сплошные линии температурные зависимости изменения энтропии фазового перехода.

священа именно исследованию магнитокалорических свойств [10–13,15,16,22]. Величина МКЭ для одного и того же химического состава колеблется у разных авторов от  $1.55 \text{ J/kg} \cdot \text{K}$  в [16] до  $2.9 \text{ J/kg} \cdot \text{K}$  в [15] в магнитном поле 2 Т (см. таблицу), а максимум эффекта приходится на комнатные температуры 281–320 К. Такой разброс значений, как по  $\Delta S_{\text{max}}$ , так и по  $T_C$ , скорее всего, связан со структурной неэквивалентностью исследуемых образцов (монокристаллы, керамика и нанокристаллы), в которых эффект от влияния границ на  $\Delta S_{\text{max}}$  будет заметно отличаться.

Как правило, магнитокалорический эффект оценивают из данных по магнитным измерениям  $M(T, H)$  используя соотношение Максвелла:  $\Delta S_M(T, \Delta H) = \int_{H_1}^{H_2} (\partial M(T, H) / \partial T)_H dH$ . В то же время в литературе практически отсутствуют результаты прямых измерений МКЭ в этих составах. Только в работе [13] для  $\text{Pr}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$  получено адиабатическое изменение температуры  $\Delta T_{\text{ad}} = 1.38 \text{ K}$  в поле 2 Т из данных теплоемкости. Магнитокалорический эффект состава  $\text{Pr}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Mn}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$  исследован в работе [16],  $\Delta S = 1.85 \text{ J/kg} \cdot \text{K}$ .

В данной работе МКЭ исследовался как прямым методом ( $\Delta T$ ), так и косвенным путем оценки  $\Delta S_M$  из данных теплоемкости  $C_P(T, H)$ . На рис. 3, *a* представлены результаты прямых измерений МКЭ в магнитном поле 18 кОе. Как видим из рисунка, в поле 18 кОе величины  $\Delta T = 1.10 \text{ K}$  и  $1.01 \text{ K}$  для  $x = 0$  и  $x = 0.1$  примерно одинаковы для обоих образцов. При этом температура максимума МКЭ для образца  $x = 0.1$  смещена в сторону низких температур на 167 К. На рис. 3, *b* приведены значения изменения магнитной энтропии  $\Delta S_M$ , полученные используя данные  $C_P(T, H)$  приведенные на рис. 1, *a, b* и используя соотношение  $\Delta S_M = \Delta T_{\text{ad}} C_P(T, H) / T$ . Полученные значения  $\Delta S_M = 2.06 \text{ J/kg} \cdot \text{K}$  и  $2.31 \text{ J/kg} \cdot \text{K}$  соответственно для  $x = 0$  и  $x = 0.1$ . Эти значения находятся в хорошем согласии с литературными данными (см. таблицу).

Известно, что изменение энтропии  $\Delta S$  может быть вычислено из данных по измерению температурных



**Рис. 3.** *a)* Температурная зависимость магнитокалорического эффекта  $\Delta T$  в магнитном поле  $H = 18$  kOe (прямые измерения). *b)* Температурная зависимость магнитокалорического эффекта  $\Delta S$  в магнитном поле  $H = 18$  kOe (получены используя формулу  $\Delta T = (T/C_N)\Delta S_H$ ). Штриховые линии — значения  $\Delta S$ , полученные с помощью формулы (1).

зависимостей теплоемкости в поле и без поля по формуле [23]

$$\Delta S_M = \int_{T_1}^{T_2} \left( \frac{C_P(T, H_0) - C_P(T, H_1)}{T} \right)_{P, H} dT. \quad (1)$$

Заметим, что при использовании формулы (1) погрешность в определении  $\Delta S$  связана с точностью определения абсолютной величины теплоемкости и при малых значениях магнитного поля невысока. Для уменьшения погрешности при вычислении  $\Delta S_M$  по формуле (1) необходимо провести измерения теплоемкости в сильных полях [23]. При этом значения, полученные с помощью формулы (1) хорошо согласуются с данными прямых измерений [4]. Результаты оценки магнитокалорического эффекта  $\Delta S_M$  с помощью формулы (1) приведены на рис. 3, *b* (штриховые линии). Как видно из рисунка, величины МКЭ, оцененные с помощью формулы (1) и

полученные путем прямых измерений (рис. 3, *a*) качественно согласуются друг с другом.

Наиболее привлекательной для системы  $Pr_{0.6}Sr_{0.4}Mn_{1-x}FeO_3$  является слабая зависимость намагниченности [8,16] и величины МКЭ от уровня допирования: несмотря на то что замещение атомов Mn атомами Fe ( $x = 0.1$ ) приводит к уменьшению  $T_C$  более чем на 167 K, намагниченность и МКЭ почти не меняются. Это означает, что путем регулирования уровня замещения можно управлять  $T_C$  в широкой области температур, при этом величина МКЭ остается практически неизменной, что является важным преимуществом для магнитокалорических материалов.

## 4. Заключение

Таким образом в манганитах  $Pr_{0.6}Sr_{0.4}Mn_{1-x}FeO_3$  ( $x = 0, x = 0.1$ ) исследованы теплоемкость и магнитокалорический эффект. Проведено сравнение величины МКЭ, полученного путем прямых измерений и оцененного косвенным методом (из данных теплоемкости). Полученные данные находятся в хорошем согласии друг с другом. Показано, что величина МКЭ практически не зависит от уровня замещения, а максимум смещается в область низких температур на 167 K при замещении атомов Mn атомами Fe ( $x = 0.1$ ), что позволяет управлять  $T_C$  и областью максимума МКЭ, не меняя при этом саму величину МКЭ.

## Список литературы

- [1] C. Martin, A. Maignan, M. Hervieu, B. Raveau. Phys. Rev. B **60**, 12191 (1999).
- [2] M.H. Phan, S.C. Yu. J. Magn. Magn. Mater. **308**, 325 (2007).
- [3] V. Markovich, A. Wisniewski, H. Szymczak. Magnetic Properties of Perovskite Manganites and Their Modifications. Handbook of Magnetic Materials / Ed. K.H.J. Buschow. North-Holland is an imprint of Elsevier, Kidlington, Oxford OX5 1GB, UK. (2014). V. 22. 1–201.
- [4] I.K. Kamilov, A.G. Gamzatov, A.M. Aliev, A.B. Batdalov, A.A. Aliverdiev, Sh.B. Abdulvagidov, O.V. Melnikov, O.Y. Gorbenko, A.R. Kaul. J. Phys. D **40**, 4413 (2007).
- [5] A.M. Aliev, A.G. Gamzatov, K.I. Kamilov, A.R. Kaul, N.A. Babushkina. Appl. Phys. Lett. **101**, 172401 (2012).
- [6] W. Boujelben, A. Cheikh-Rouhou, M. Ellouze, J.C. Joubert. Phase Transitions **71**, 127 (2000).
- [7] S. Rößler, H.S. Nair, U.K. Rößler, C.M.N. Kumar, S. Elizabeth, S. Wirth. Phys. Rev. B **84**, 184422 (2011).
- [8] A. Nasri, S. Zouari, M. Ellouze, J.L. Rehspringer, A.F. Lehlouh, F. Elhalouani. J. Superconduct. Nov. Magn. **27**, 443 (2014).
- [9] P. Chen, Y.W. Du, G. Ni. Europhys. Lett. **52**, 589 (2000).
- [10] S. Zemni, M. Baazaoui, J. Dhahri, H. Vincent, M. Oumezzine. Mater. Lett. **63**, 489 (2009).
- [11] D.M. Repaka, T.S. Tripathi, M. Aparnadevi, R. Mahendiran. J. Appl. Phys. **112**, 123915 (2012).

- [12] R. Thaljaoui, W. Boujelben, M. Pękała, K. Pękała, J.-F. Fagnard, P. Vanderbemden, M. Donten. A. Cheikhrouhou. *J. Magn. Mater.* **352**, 6 (2014).
- [13] M.D. Daivajna, A. Rao. *Solid State Commun.* **245**, 65 (2016).
- [14] S. Röbler, S. Harikrishnan, C.M. Naveen Kumar, H.L. Bhat, Suja Elizabeth, U.K. Röbler, F. Steglich, S. Wirth. *J. Superconduct. Nov. Magn.* **22**, 205 (2009).
- [15] D.L. Rocco, A.A. Coelho, S. Gama, M.D.C. Santos. *J. Appl. Phys.* **113**, 113907 (2013).
- [16] A. Nasri, E.K. Hlil, A.F. Lehlooh, M. Ellouze, F. Elhalouani. *Eur. Phys. J. Plus* **131**, 110 (2016).
- [17] A.M. Aliev, A.B. Batdalov, V.S. Kalitka. *JETP Letters* **90**, 663 (2010).
- [18] A.G. Gamzatov, S.B. Abdulvagidov, A.M. Aliev, A.B. Batdalov, O.V. Melnikov, O.Y. Gorbenko. *JETP Letters* **86**, 340 (2007).
- [19] A.G. Gamzatov, A.M. Aliev, A.B. Batdalov, H. Ahmadvand, H. Salamati, P. Kameli. *J. Mater. Sci.* **49**, 294 (2014).
- [20] A.M. Aliev, A.B. Batdalov, A.G. Gamzatov. *Low Temperature Phys.* **36**, 171 (2010).
- [21] L. Wang, R.-J. Wang, Y.-Y. Zhu, Z.-H. Lu, R. Xiong, Y. Liu, J. Shi. *Chin. Phys. B* **25**, 016802 (2016).
- [22] T.D. Thanh, T.A. Ho, T.V. Manh, T.L. Phan, S.-C. Yu. *IEEE Trans. Magn.* **50**, 1 (2014).
- [23] V.K. Pecharsky, K.A. Gschneidner. *J. Appl. Phys.* **86**, 565 (1999).