

Теплоемкость и магнитокалорические свойства манганитов $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{MnO}_3$

© И.К. Камиллов, А.Г. Гамзатов, А.Б. Батдалов, А.С. Манкевич*, И.Е. Корсаков*

Институт физики им. Х.И. Амирханова ДагНЦ РАН,
Махачкала, Россия

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

E-mail: gamzatov_adler@mail.ru

(Поступила в Редакцию 8 июля 2009 г.)

Проведены исследования магнитокалорического эффекта и теплоемкости керамических образцов $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.1, 0.15, 0.175$) в области температур 77–350 К и в магнитных полях до 27 кОе. Описана технология получения образцов. Обнаружены и интерпретированы аномалии теплоемкости, связанные с магнитным фазовым переходом ферромагнетик–парамагнетик. Показано, что изменение магнитной энтропии ΔS , рассчитанное на основании данных по теплоемкости C_p и прямого измерения магнитокалорического эффекта ΔT , достигает значений, представляющих практический интерес.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ (№ 09-08-96533) и программы ОФН РАН «Сильнокоррелированные электроны в твердых телах и структурах».

PACS: 75.47.Lx, 75.30.Sg

Сохраняющийся интерес исследователей к изучению физических свойств перовскитных манганитов обусловлен прежде всего обнаруженным в них эффектом колоссального магнитосопротивления (КМС), который может найти, а в некоторых случаях уже находит практическое применение при решении конкретных задач в информационных технологиях. Исследования последних лет выявили в манганитах и ряд новых эффектов с прикладными аспектами. Например, наличие большого магнитокалорического эффекта (МКЭ), что позволяет использовать их в качестве рабочего тела при создании твердотельных экологически чистых магнитных холодильников.

Среди манганитов наибольший интерес представляют манганиты, допированные одновалентными металлами, такими как Ag, K, Na. Основным преимуществом этих манганитов является высокая чувствительность их физических свойств к магнитному полю при комнатной температуре. Кроме того, температуры максимумов МКЭ и эффекта КМС приходятся на комнатные температуры [1–5]. Результаты имеющихся немногочисленных исследований магнитокалорических свойств манганитов, допированных одновалентными ионами, показывают довольно широкий разброс значений МКЭ как по величине эффекта, так и по температуре максимума эффекта, что в первую очередь связано с керамической природой исследованных образцов. Зависимость физических свойств от условий синтеза подтверждают и проведенные нами исследования магнитокалорических [3] и электрических [4] свойств манганитов $\text{La}_{1-x}\text{Ag}_x\text{MnO}_3$ в зависимости от условий синтеза.

Несмотря на большой интерес со стороны исследователей к манганитам, допированным одновалентными ионами, работ, посвященных исследованию их теплофи-

зических свойств, в частности теплоемкости, довольно мало. Ранее проведенные нами исследования теплоемкости манганитов $\text{La}_{1-x}\text{Ag}_x\text{MnO}_3$ [6] показали, что для этой системы наблюдается аналогия между влиянием допирования и магнитного поля на температурную зависимость теплоемкости.

В настоящей работе приводятся результаты измерения температурной зависимости теплоемкости в интервале температур 77–360 К и влияния на теплоемкость магнитного поля, а также результаты прямых измерений магнитокалорического эффекта манганитов $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.1, 0.15, 0.175$) в магнитных полях до 27 кОе.

Керамические образцы $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{MnO}_3$ были синтезированы на кафедре неорганической химии химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова цитратным методом. В качестве прекурсоров были использованы растворы нитратов марганца и лантана, карбонат калия, лимонная кислота и этиленгликоль. К смеси растворов нитратов марганца и лантана были добавлены лимонная кислота, карбонат калия и этиленгликоль. Полученный раствор был упарен при температуре 60°C, в результате чего был получен гель, который при дальнейшем нагревании разлагался. Для полного удаления углерода и органических веществ полученный порошок был отожжен при температуре 600°C (5 h на воздухе). Из полученного порошка были спрессованы таблетки, которые были отожжены при 1000°C (30 h на воздухе в засыпке такого же состава). Параметры кристаллической решетки для твердых растворов $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{MnO}_{3+\delta}$ различного состава приведены в табл. 1.

Данные рентгеновского анализа, приведенные на рис. 1, указывают на то, что полученные образцы являются однофазными и представляют собой ромбоэд-

Таблица 1. Параметры кристаллической решетки (в гексагональном и ромбоэдрической установках) твердых растворов $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{MnO}_3$ различного состава

| x | $c_{\text{hex}}, \text{\AA}$ | $a_{\text{hex}}, \text{\AA}$ | $a_{\text{rh}}, \text{\AA}$ | $\alpha_{\text{rh}}, \text{deg}$ |
|-------|------------------------------|------------------------------|-----------------------------|----------------------------------|
| 0 | 5.5256(1) | 13.3384(3) | 5.4723(1) | 60.646(2) |
| 0.100 | 5.5212(1) | 13.3750(3) | 5.4807(1) | 60.490(2) |
| 0.150 | 5.5103(1) | 13.3831(3) | 5.4792(1) | 60.375(2) |
| 0.175 | 5.5064(1) | 13.3849(3) | 5.4784(1) | 60.338(2) |

рически искаженный перовскит. Рентгенограммы проиндексированы в пространственной группе $R\bar{3}c$ параметры (в гексагональной (a_{hex} и c_{hex}) и ромбоэдрической (a_{rh} и c_{rh}) установках) ячеек уточнены из порошковых рентгенограмм с использованием кремния в качестве внутреннего стандарта.

На рис. 2 приведена зависимость параметров ячейки для системы $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{MnO}_3$ от концентрации калия. С увеличением содержания калия в твердом растворе $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{MnO}_3$ уменьшается параметр гексагональной ячейки a_{hex} и увеличивается параметр c_{hex} . Ромбоэдрический угол α_{rh} , характеризующий степень искажения кубической структуры перовскита, уменьшается при увеличении x и приближается к значению 60°C , которое соответствует неискаженной структуре перовскита.

Измерения теплоемкости проводились на автоматизированной установке с помощью оригинальной версии метода ac -калориметрии [7].

На рис. 3 приведены результаты измерений теплоемкости образцов $\text{La}_{0.9}\text{K}_{0.1}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{0.85}\text{K}_{0.15}\text{MnO}_3$ и $\text{La}_{0.825}\text{K}_{0.175}\text{MnO}_3$ в интервале температур 80–360 К. Для наглядности данные для образцов с $x = 0.15$ и 0.175 смещены относительно теплоемкости образца с $x = 0.1$ на 35 и 65 $\text{J/mol}\cdot\text{K}$ соответственно. На температурной зависимости теплоемкости для всех образцов обнаруживаются аномалии вблизи T_C , связанные с магнитным фазовым переходом второго рода ферромагнетик–парамагнетик. Как видно из рисунка, с увеличением концентрации калия растет и значение T_C : $T_C = 271, 324$ и 333 К для $x = 0.1, 0.15$ и 0.175 соответственно. На том же рисунке приведены результаты измерения теплоемкости в магнитном поле 11 кОе. Как мы видим, магнитное поле подавляет аномалию и смещает температуру максимума в сторону более высоких температур. В работе [8] приводятся результаты исследования температурной зависимости теплоемкости манганита $\text{La}_{0.85}\text{K}_{0.15}\text{MnO}_3$, где авторы обнаружили довольно низкое значение $T_C = 254$ К, что не характерно для данной системы.

На рис. 4 представлена температурная зависимость аномальной части теплоемкости ($\Delta C_p = C_p - C_B$) в зависимости от температуры для образцов $\text{La}_{0.9}\text{K}_{0.1}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{0.85}\text{K}_{0.15}\text{MnO}_3$ и $\text{La}_{0.825}\text{K}_{0.175}\text{MnO}_3$, полученная посредством вычитания из измеренных значений теплоемкости C_p (рис. 3) регулярированной части C_B , представляющей

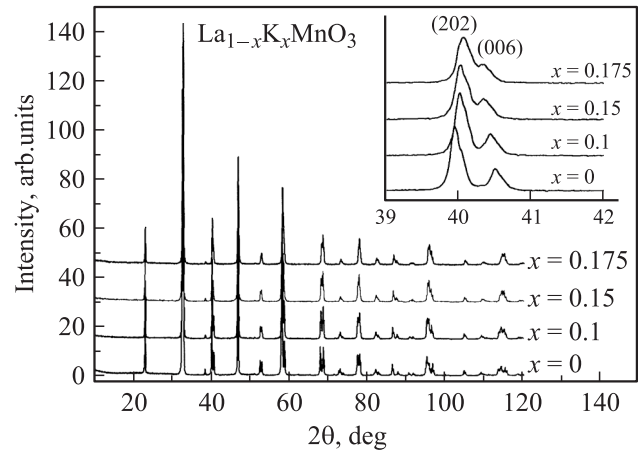


Рис. 1. Порошковые рентгенограммы твердых растворов $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0-0.175$).

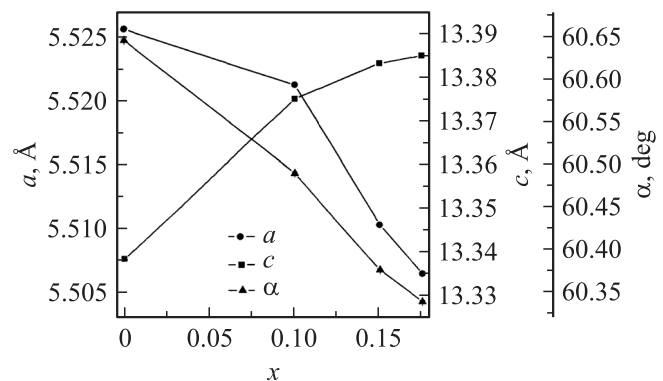


Рис. 2. Зависимость параметров кристаллической решетки твердых растворов $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{MnO}_3$ от содержания калия (x).

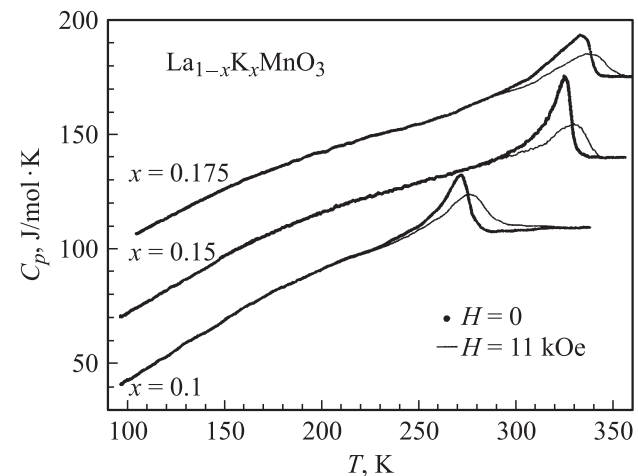


Рис. 3. Температурная зависимость теплоемкости образцов $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{MnO}_3$. Для наглядности графики для составов с $x = 0.15$ и 0.175 смещены относительно теплоемкости образца с $x = 0.1$ на 35 и 65 $\text{J/mol}\cdot\text{K}$ соответственно.

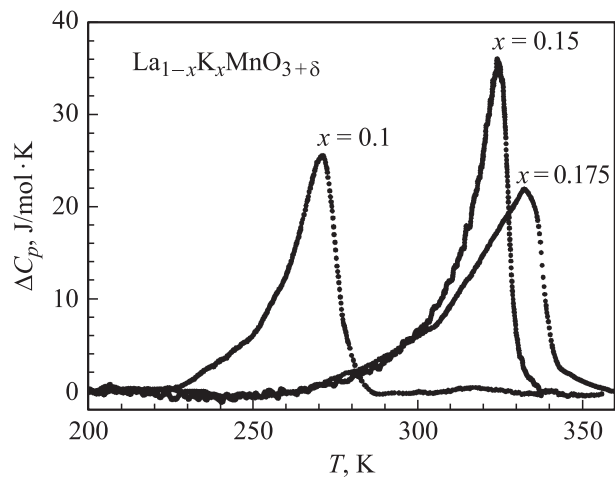


Рис. 4. Аномальная часть теплоемкости $\Delta C_p = C_p - C_B$ в зависимости от температуры для образцов $\text{La}_{0.9}\text{K}_{0.1}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{0.85}\text{K}_{0.15}\text{MnO}_3$ и $\text{La}_{0.825}\text{K}_{0.175}\text{MnO}_3$.

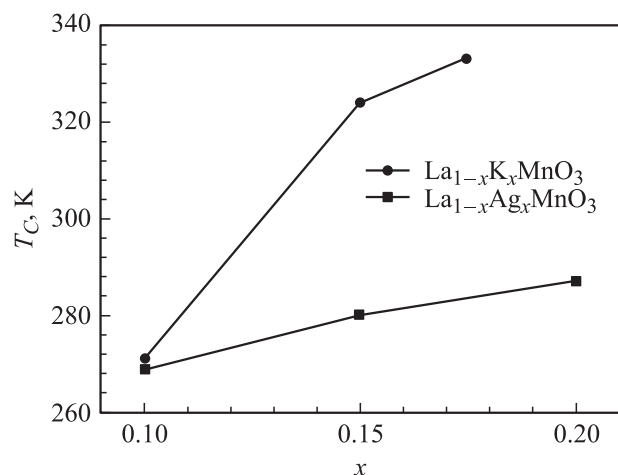


Рис. 5. Зависимость T_C от x для систем $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{MnO}_3$ и $\text{La}_{1-x}\text{Ag}_x\text{MnO}_3$.

собой аппроксимацию алгебраическим полиномом третьей степени измеренной теплоемкости C_p до и после магнитного фазового перехода. Как видно из рисунка, с ростом концентрации калия аномалия теплоемкости сперва растет ($x = 0.15$), затем убывает ($x = 0.175$) по своей амплитуде и сдвигается в сторону более высоких температур.

На рис. 5 представлены концентрационные зависимости T_C для систем $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{MnO}_3$ и $\text{La}_{1-x}\text{Ag}_x\text{MnO}_3$ [6]. Величина T_C определялась как температура максимума аномалии на зависимости $C_p(T)$. Как видно из рисунка, в отличие от манганитов, допированных серебром, для которых характерна слабая зависимость T_C от x , для $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{MnO}_3$ наблюдается существенный рост T_C с ростом концентрации калия.

Рассмотрим результаты измерения МКЭ в данной системе. Измерение МКЭ проводилось прямым методом. Метод основан на том, что при изменении внешнего

магнитного поля мы напрямую с помощью термопары измеряем изменение средней температуры образца. Для манганитов такая процедура может привести к росту погрешности из-за относительно большой величины теплоемкости. Однако изменения температуры мы фиксировали с точностью до 0.02 К, что обеспечивает достаточную достоверность полученных результатов.

На рис. 6 приведены температурные зависимости магнитокалорического эффекта ΔT в поле 27 кОе для образцов $\text{La}_{0.9}\text{K}_{0.1}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{0.85}\text{K}_{0.15}\text{MnO}_3$ и $\text{La}_{0.825}\text{K}_{0.175}\text{MnO}_3$. Как видно из рис. 6, максимальное значение МКЭ наблюдается для состава $\text{La}_{0.85}\text{K}_{0.15}\text{MnO}_3$ и достигает значений $\Delta T \approx 2.4$ К в поле 27 кОе, $T_{\text{max}} \approx 325$ К. Отметим, что результаты прямых измерений МКЭ и косвенных расчетов на основании данных по температурной зависимости намагниченности часто расходятся. Так, в работе [2], где приводятся результаты косвенных исследований МКЭ манганитов $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{MnO}_3$ (по данным намагниченности), максимальное изменение температуры для образца с $x = 0.15$ равно $\Delta T \approx 2.1$ К при $\Delta H = 10$ кОе. По нашим данным, образец с $x = 0.15$ также проявляет наибольший эффект, но он примерно в 1.5 раза меньше, чем в работе [2]. Можно предположить, что такое различие связано с разной технологией синтеза образцов и, возможно, с разными погрешностями экспериментальных методов исследования. Это указывает на то, что для сравнительного анализа необходимо иметь монофазовые высококачественные образцы, в частности, важно использовать одинаковые $P(\text{O}_2) - T$ -условия, поскольку манганиты, допированные одновалентными катионами, характеризуются значительной кислородной нестехиометрией [9]. В качестве примера можно привести результаты исследования МКЭ в зависимости от условий синтеза в манганитах, допированных серебром [3], где для одного и того же состава $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.15}\text{MnO}_3$, полученного при различных условиях, наблюдаются разные величины МКЭ. Так же сильно от условий синтеза зависит и T_C . Так, для образца, отожженного при $T = 1100^\circ\text{C}$, $P(\text{O}_2) = 1$ атм, $t = 20$ ч,

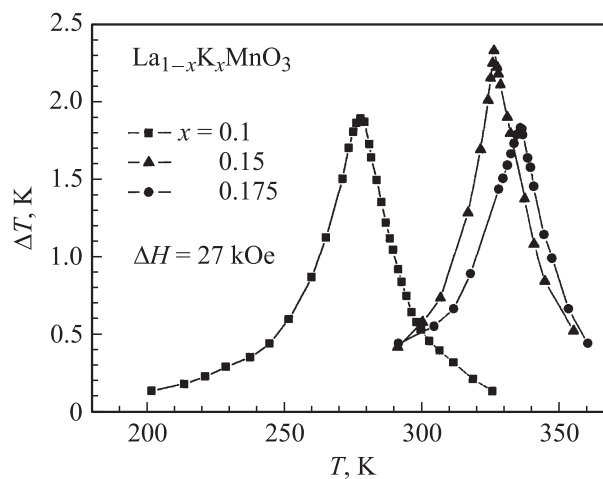


Рис. 6. Температурная зависимость МКЭ для $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{MnO}_3$.

имеем $T_C = 265$ К, $\Delta T = 2.7$ К в поле $\Delta H = 26$ кОе, а для того же образца, но отожженного при $T = 1100^\circ\text{C}$, $P(\text{O}_2) = 5$ atm, $t = 20$ h, $T_C = 303$ К, $\Delta T = 1.5$ К при том же $\Delta H = 26$ кОе.

На рис. 7 приведены полевые зависимости МКЭ вблизи температур максимумов МКЭ. Как видим, с ростом поля МКЭ, так же как и для системы $\text{La}_{1-x}\text{Ag}_x\text{MnO}_3$ [10], растет линейно без признаков насыщения в полях до 27 кОе. Заметим, что для манганитов $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3-x}\text{K}_x\text{MnO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.15$) полевая зависимость МКЭ имеет нелинейный характер, проявляя признаки насыщения при относительно небольших полях [11].

Используя соотношение $\Delta T = (T/C_H)\Delta S$ и наши экспериментальные результаты по теплоемкости в магнитном поле C_H (рис. 3), мы получили температурные зависимости изменения магнитной энтропии ΔS для всех исследованных образцов в магнитном поле 11 кОе, которые приведены на рис. 8. Максимальное значение

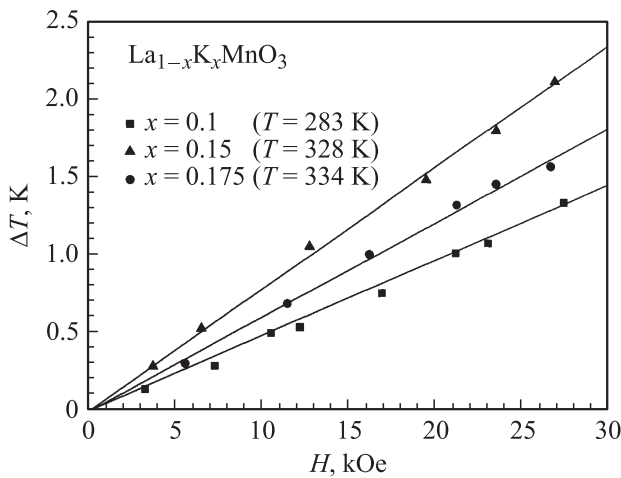


Рис. 7. Магнитополевая зависимость МКЭ для $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{MnO}_3$.

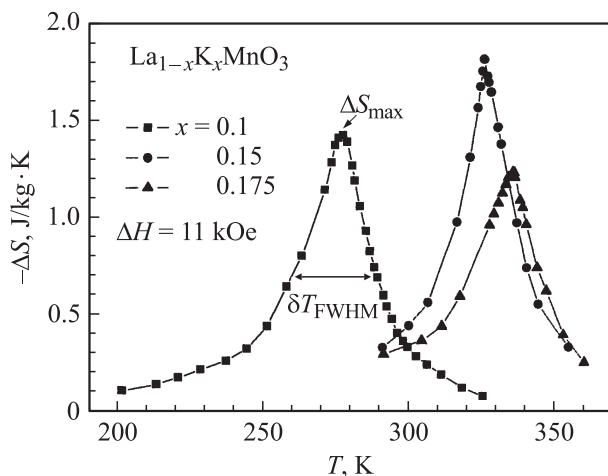


Рис. 8. Температурная зависимость изменения магнитной энтропии для образцов $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{MnO}_3$.

Таблица 2. Магнитокалорические свойства манганитов $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{MnO}_3$ при изменении магнитного поля от 0 до 11 кОе

| № пп | Состав | T_C , К | ΔT , К | ΔS , J/kg·K | RCP, J/kg | ΔH , кОе |
|------|---|-----------|----------------|---------------------|-----------|------------------|
| 1 | $\text{La}_{0.9}\text{K}_{0.1}\text{MnO}_3$ | 271 | 0.69 | 1.42 | 40 | 11 |
| 2 | $\text{La}_{0.85}\text{K}_{0.15}\text{MnO}_3$ | 324 | 0.87 | 1.81 | 42 | 11 |
| 3 | $\text{La}_{0.825}\text{K}_{0.175}\text{MnO}_3$ | 333 | 0.68 | 1.24 | 35 | 11 |

изменения магнитной энтропии наблюдается для образца с $x = 0.15$ и равно $\Delta S_{\text{max}} \approx 1.8$ J/kg·K в поле 11 кОе.

Для сравнения магнитокалорических свойств различных материалов используют параметр, называемый эффективностью магнитного охлаждения. Эффективность магнитного охлаждения магнитокалорического материала может быть оценена из графика зависимости $\Delta S(T)$ [12]. Произведение максимального значения ΔS_{max} на ширину в полумаксимуме ($\delta T_{\text{FWHM}} = T_2 - T_1$) дает так называемую относительную охлаждающую мощность (RCP — relative cooling power), основанную на изменении магнитной энтропии,

$$\text{RCP}(S) = -\Delta S_{\text{max}}(T, H) \cdot \delta T_{\text{FWHM}}.$$

С помощью этого выражения можно оценить охлаждающую эффективность магнитокалорического материала. Результаты таких оценок приведены в табл. 2. Как видно из табл. 2 значения RCP равны 40, 42 и 35 J/kg соответственно для $x = 0.1$, 0.15 и 0.175. Отметим, что большинство исследователей, изучающих магнитокалорические материалы, отдает предпочтение Gd или сплавам на его основе из-за большого МКЭ, наблюдаемого при комнатных температурах.

Таким образом, измерены теплоемкость и магнитокалорический эффект в манганитах $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{MnO}_3$. Установлена связь между величиной скачка теплоемкости ΔC_p и уровнем легирования x . Показано, что значения МКЭ в допированных калием манганитах могут достигнуть значительных величин, эффект наблюдается вблизи комнатных температур в довольно широком температурном интервале, что позволяет рассматривать манганиты $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{MnO}_3$ как альтернативные материалы для создания магнитных холодильников.

Авторы выражают благодарность А.М. Алиеву за помощь в проведении эксперимента.

Список литературы

- [1] L. Pi, M. Hervieu, A. Maigan, C. Martin, B. Raveau. Solid State Commun. **126**, 229 (2003).
- [2] Soma Das, T.K. Dey. J. Alloys Comp. **440**, 30 (2006).
- [3] 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: Appl. Phys. **40**, 4413 (2007).

- [4] И.К. Камиров, А.Г. Гамзатов, А.М. Алиев, А.Б. Батдалов, Ш.Б. Абдулвагидов, О.В. Мельников, О.Ю. Горбенко, А.Р. Кауль. *ЖЭТФ* **132**, 835 (2007).
- [5] T. Tang, K.M. Gu, Q.Q. Cao, D.H. Wang, S.Y. Zhang, Y.W. Du. *J. Magn. Magn. Mater.* **222**, 110 (2000).
- [6] А.Г. Гамзатов, Ш.Б. Абдулвагидов, А.М. Алиев, А.Б. Батдалов, О.В. Мельников, О.Ю. Горбенко. *Письма в ЖЭТФ* **86**, 393 (2007).
- [7] Ш.Б. Абдулвагидов, Г.М. Шахшаев, И.К. Камиров. *ПТЭ* **5**, 134 (1996).
- [8] K.Q. Wang, Y.X. Wang, A. Junod, K.Q. Ruan, G.G. Qian, M. Yu, L.Z. Cao. *Phys. Status Solidi B* **223**, 673 (2001).
- [9] O.Yu. Gorbenko, O.V. Melnikov, A.R. Kaul, A.M. Balagurov, S.N. Bushmeleva, L.I. Koroleva, R.V. Demin. *Mater. Sci. Eng. B* **116**, 64 (2005).
- [10] А.Г. Гамзатов, А.М. Алиев, А.Б. Батдалов, Ш.Б. Абдулвагидов, О.В. Мельников, О.Ю. Горбенко. *Письма в ЖТФ* **32**, 16 (2006).
- [11] M. Bejar, E. Dhahri, E.K. Hlil, S. Heniti. *J. Alloys Comp.* **440**, 36 (2006).
- [12] M.H. Phan, S.C. Yu. *J. Magn. Magn. Mater.* **308**, 325 (2007).