

Магнетокалорический эффект в $(\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4})_{0.9}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_3$

© Э.Е. Зубов^{*,**}, Р. Пужняк^{***}, В.П. Пащенко^{*,**}, В.И. Михайлов^{*}, А. Есенчук^{***}, С.Ф. Миронова^{*}, С. Пехота^{***}, В.П. Дьяконов^{*,***}, В.Н. Варюхин^{*}, Г. Шимчак^{***}

* Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина Национальной академии наук Украины, Донецк, Украина

** Луганский национальный педагогический университет им. Т.Г. Шевченко, Луганск, Украина

*** Institute of Physics, Polish Academy of Sciences, Warsaw, Poland

E-mail: zubov@dyakon.fti.ac.donetsk.ua

(Поступила в Редакцию 12 февраля 2009 г.)

Представлены результаты исследования намагниченности и восприимчивости, а также индуцированных магнитным полем изменений энтропии поликристаллических манганитов $(\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4})_{0.9}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_3$ вблизи магнитного фазового перехода. Магнитные измерения проведены в температурной области 210–310 К в магнитных полях вплоть до 9 Т. Магнетокалорический эффект (МКЭ) установлен на основе измерений полевых зависимостей намагниченности. Проведено сравнение величины МКЭ с аналогичными результатами для других манганитов.

PACS: 75.47.Lx, 75.30.Sg

1. Введение

Магнетокалорический эффект (МКЭ) характеризуется изменением магнитной энтропии материала под воздействием приложенного магнитного поля и зависит от магнитного момента образца, характера магнитного фазового перехода, а также от величины внешнего магнитного поля [1]. Существование в магнитном образце двух энергетических резервуаров с фононными и магнетонными возбуждениями, связанными со спин-решеточными взаимодействиями, проявляется в МКЭ. В последние годы интерес к МКЭ значительно возрос в связи с возможностью его применения в магнитных рефрижераторах.

Установлено, что материалы на основе оксидов марганца принадлежат к магнитным хладагентам, в которых реализуется значительный МКЭ и которые эффективно функционируют при высоких температурах, являясь энергосберегающими и экологичными [2–9]. В частности, манганиты с общей формулой $(\text{RE}_{1-x}\text{A}_x)_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_{3+\delta}$ (где $\text{RE} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Pr}$; $\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \dots$) интенсивно изучаются не только благодаря их колоссальному магнитосопротивлению, но и благодаря возможной перспективе использования в магнитных рефрижераторах как материалов, в которых температура Кюри, магнитный момент и магнитная энтропия могут варьироваться допированием, т.е. изменением концентраций x , y или δ .

В настоящей работе исследованы намагниченность, восприимчивость и индуцированное магнитным полем изменение энтропии в поликристаллическом манганите $(\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4})_{0.9}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_3$ вблизи температуры фазового перехода из ферромагнитного (ФМ) в парамагнитное (ПМ) состояние в магнитных полях вплоть до 9 Т. МКЭ определялся из анализа изотермических кривых полевых зависимостей намагниченности с использованием хорошо известного соотношения Максвелла. Ве-

личины скачков энтропии сравниваются с аналогичными результатами для других манганитов.

2. Эксперимент

Поликристаллический манганит $(\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4})_{0.9}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_3$ был синтезирован твердофазной реакцией. Смесь порошков La_2O_3 , CaCO_3 и MnCO_3 отжигали при 900 и 950°С в течение 20 h на воздухе с промежуточными измельчениями. Спекание прессовок проводилось при температуре 1150°С в течение 20 h. Анализ порошковой рентгеновской дифракционной картины показал однофазность керамических образцов, содержащих кристаллиты с псевдокубической перовскитной структурой с постоянной решетки $a = 3.867 \text{ \AA}$. Магнитные измерения проводились на установке СКВИД. Намагниченность измерялась в магнитных полях с шагом 3 кОе в интервале от 0 до 90 кОе, с температурным шагом 1–2 К вблизи температуры Кюри T_C . Такие достаточно медленные изменения магнитного поля и температуры необходимы для выполнения условий изотермичности всех процессов намагничивания. Чтобы вычислить изменения магнитной энтропии, измерения $M(H)$ изотерм проводились в температурном интервале от 310 до 210 К.

3. Результаты

На рис. 1 представлена температурная зависимость действительной части восприимчивости $\chi(T)$. Видно, что фазовый переход ПМ–ФМ является отчетливым и очень узким. Рис. 2 показывает экспериментальную (точки) и расчетную (линия) намагниченности как функции магнитного поля $M(H)$, полученные для различных температур. На рис. 2 изображены кривые $M(H)$,

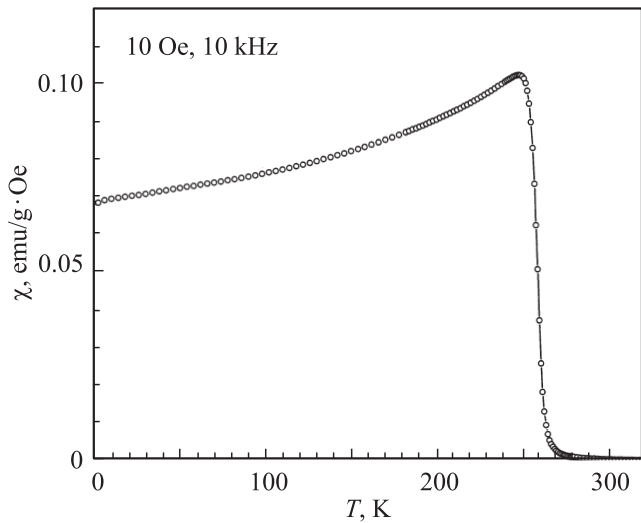


Рис. 1. Температурная зависимость ac -восприимчивости $\chi(T)$.

экстраполированные к $H = 0$ ниже T_C . Для определения температуры Кюри использовался метод Аррота, заключающийся в построении из экспериментальных кривых $M(H)$ зависимостей M^2 от H/M , графически представленных на рис. 3 в температурном интервале от 210 до 310 К.

Температурные зависимости спонтанной намагниченности определялись на основе линейной подгонки функции

$$M^2(H) = A + BH/M(H) \quad (1)$$

к экспериментальным кривым на рис. 3 при $T < T_C$ [10], где A и B — параметры подгонки. С помощью па-

раметра A , в котором эффекты доменной структуры исключены, определены спонтанная намагниченность $M_0(T) = \sqrt{A}$ как функция температуры и полевая зависимость спонтанной намагниченности $M_0(H)$ при фиксированной температуре. На рис. 4 представлена температурная зависимость вычисленной спонтанной намагниченности $M_0(T)$.

Согласно зависимостям $\chi(T)$, $M_0(T)$ и $M(H)$, фазовый переход ПМ–ФМ имеет скачкообразный характер при температуре Кюри $T_C = 259$ К. Хотя эта резкость перехода (рис. 1, 4) на первый взгляд свидетельствует в пользу фазового перехода первого рода, зависимости $M(H)$ и кривые Аррота на рис. 3 не показывают характерных аномалий для этого типа переходов, предсказанных в работе [11]. Также не обнаружено теплового гистерезиса. Таким образом, обнаруженный фазовый переход можно классифицировать как фазовый переход второго рода, близкий к переходу первого рода.

Для вычисления скачка энтропии $\Delta S_M(T, H = \text{const})$ изотермическая намагниченность измерялась вблизи фазового перехода с использованием хорошо известного термодинамического соотношения Максвелла

$$\Delta S_M(T, H) = \int_0^H \left(\frac{\partial M(T, H)}{\partial T} \right)_H dH. \quad (2)$$

Чтобы получить намагниченность как функцию двух переменных, мы осуществили сплайновую интерполяцию спонтанной намагниченности по температуре и магнитному полю. Результаты проиллюстрированы на рис. 5 при $T < T_C$ в ФМ-фазе и на рис. 6 в ПМ-фазе в магнитных полях вплоть до 9 Т при различных температурах.

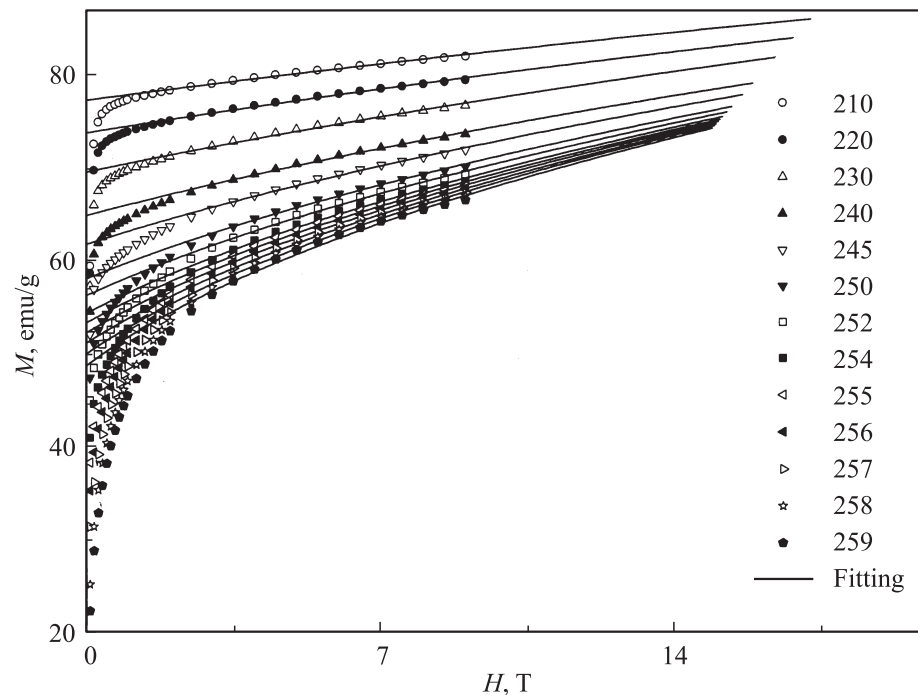


Рис. 2. Полевые зависимости намагниченности M при различных температурах (приведены в К).

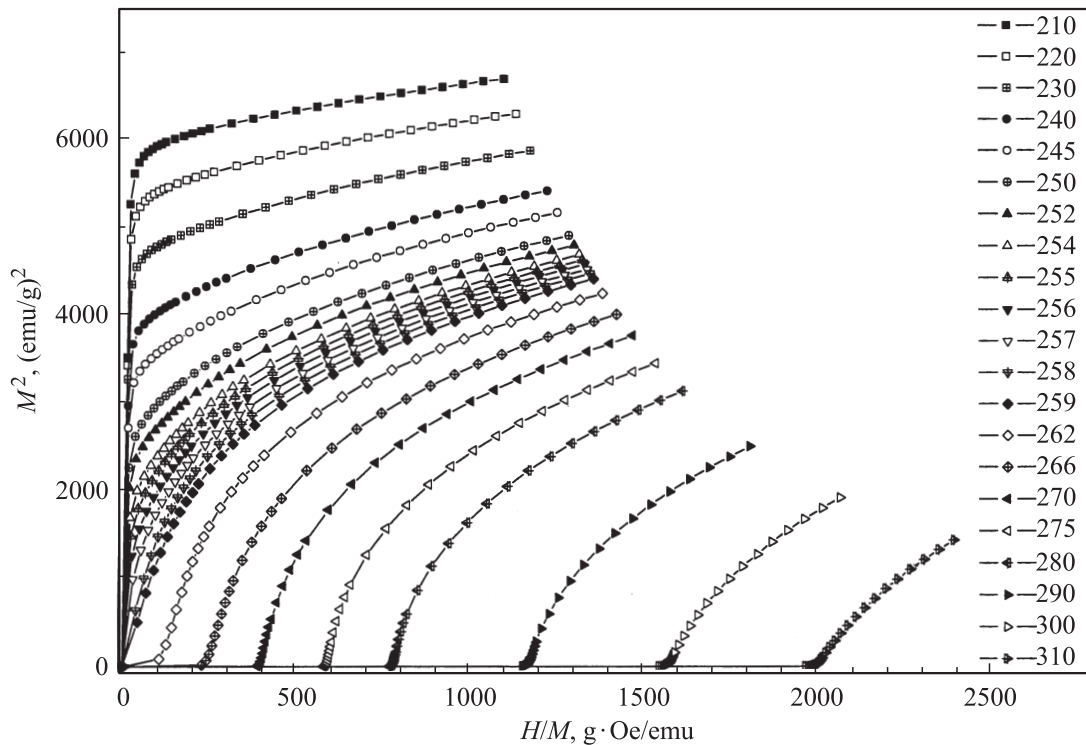


Рис. 3. Зависимости M^2 от H/M при фиксированных температурах (приведены в К).

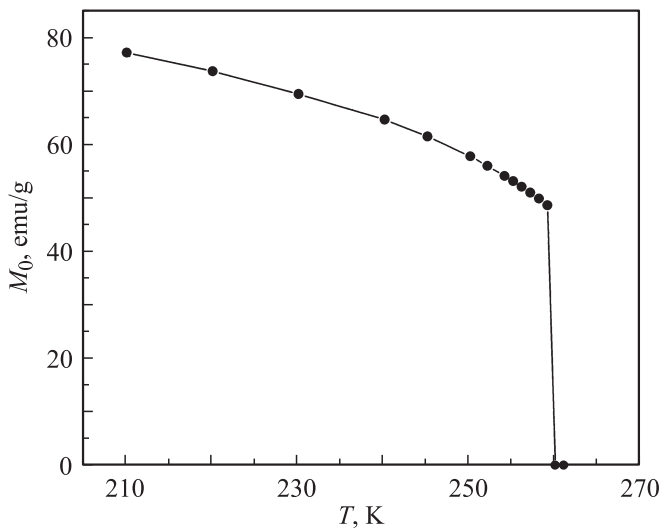


Рис. 4. Температурная зависимость спонтанной намагниченности.

Зная $M(T, H)$, легко найти производную намагниченности по температуре при фиксированной величине магнитного поля. Эти зависимости в ФМ- и ПМ-фазах представлены на рис. 7 и 8 соответственно. Подставляя $(\frac{\partial M(T, H)}{\partial T})_H$ в выражение (2), в результате численного интегрирования получаем изменение величины энтропии как функцию температуры и внешнего магнитного поля вблизи магнитного фазового перехода.

На рис. 9 показано отрицательное приращение магнитной энтропии $\Delta S_M(T, H = \text{const})$ вблизи фазового перехода для различных магнитных полей.

Исследуемые образцы показывают характерный пик по $\Delta S_M(T)$, появляющийся в окрестности T_C . Видно, что изменение энтропии увеличивается с ростом величины магнитного поля. Максимальная величина магнетокалорического эффекта $9.5 \text{ J/kg} \cdot \text{K}$, полученная в магнитном поле 9 T , достаточно высока. Величины такого же по-

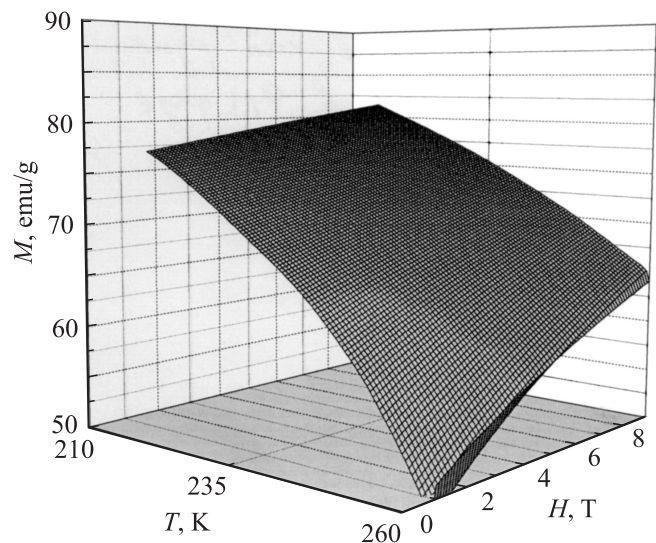


Рис. 5. Намагниченность как функция магнитного поля и температуры в ФМ-фазе.

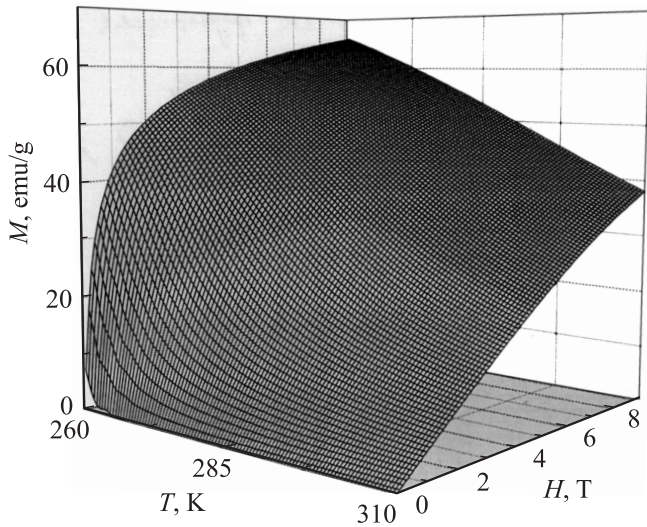


Рис. 6. Намагниченность как функция магнитного поля и температуры в ПМ-фазе.

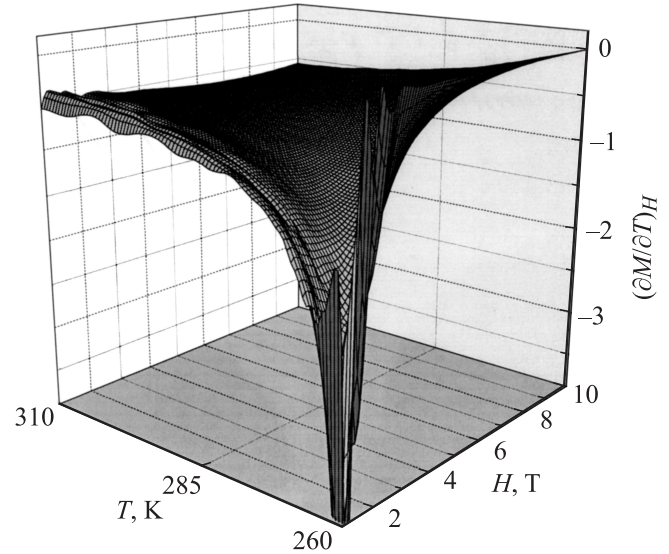


Рис. 8. $(\partial M/\partial T)_H$ в ПМ-фазе как функция температуры и магнитного поля.

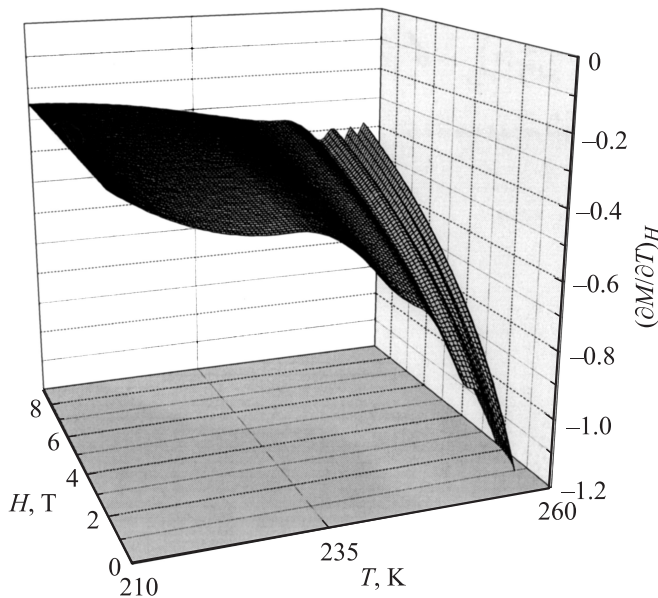


Рис. 7. $(\partial M/\partial T)_H$ в ФМ-фазе как функция температуры и магнитного поля.

рядка для подобных манганитов в сильных магнитных полях получены в работах [2,5,8]. Некоторое различие в величинах $\Delta S_M(T)$ может быть обусловлено микроструктурой образцов, связанной со спецификой условий их получения.

Рис. 10 показывает, что зависимости $\Delta S_M(H)$ возрастают монотонно с ростом величины магнитного поля и отражают различный характер поведения для температур выше и ниже температуры пика ΔS_M . Это позволяет выбирать оптимальную температуру, зависящую от величины магнитного поля, которое может быть обеспечено в данных условиях.

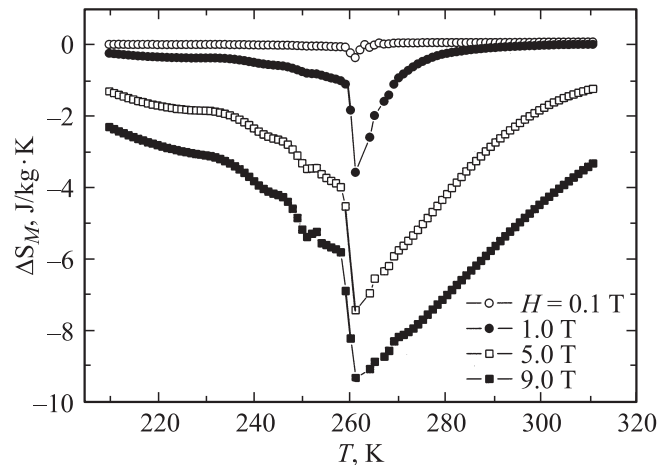


Рис. 9. Температурная зависимость изменения магнитной энтропии при фиксированных величинах внешнего магнитного поля.

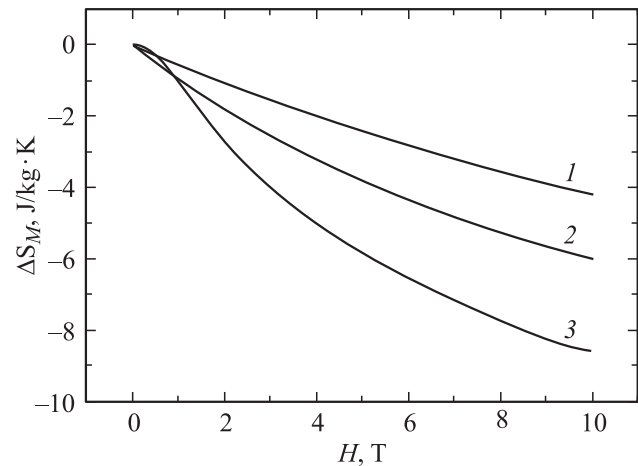


Рис. 10. Полевые зависимости приращения магнитной энтропии в ФМ-фазе при температурах $T = 240$ (1) и 255 К (2) и в ПМ-фазе при $T = 270$ К (3).

4. Заключение

Изучены намагниченность и магнетокалорический эффект в $(\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4})_{1.1}\text{MnO}_3$ как функции температуры и магнитного поля. Полученные результаты показывают, что резкое изменение намагниченности вблизи температуры Кюри приводит к большому изменению магнитной энтропии в магнитном поле. Достаточно резкое изменение намагниченности, обусловленной механизмом двойного обмена между разновалентными ионами Mn^{3+} и Mn^{4+} , может быть также связано с влиянием электрон-фононного взаимодействия на процессы магнитного упорядочения. В работе [12] сделан вывод, что крутизна температурной зависимости намагниченности вблизи T_C связана с ростом константы электрон-фононной связи. Величина скачка $\Delta S_M(H)$ для исследуемого манганита сравнима с соответствующей величиной для самодопированного LaMnO_3 . Полученные величины параметров предполагают использование рассмотренных манганитов в магнитных системах охлаждения.

Список литературы

- [1] M.-H. Phan, S.-C. Yu. *J. Magn. Magn. Mater.* **306**, 325 (2007).
- [2] X.X. Zhang, J. Tejada, Y. Xin, G.F. Sun, K.W. Wong, X. Bogigas. *Appl. Phys. Lett.* **69**, 3596 (1996).
- [3] A. Szewczyk, H. Szymczak, A. Wiśniewski, K. Piotrowski, R. Kartaszyński, B. Dabrowski, S. Koleśnik, Z. Bukowski. *Appl. Phys. Lett.* **77**, 1026 (2000).
- [4] Z.M. Wang, G. Ni, Q.Y. Xu, H. Sang, Y.W. Du. *J. Appl. Phys.* **90**, 5689 (2001).
- [5] P. Sande, L.E. Hueso, D.R. Miguens, J. Rivas, F. Rivadulla, M.A. Lopez-Quintela. *Appl. Phys. Lett.* **79**, 2040 (2001).
- [6] S.-B. Tian, M.-H. Phan, S.-C. Yu, N.H. Hur. *Physica B* **327**, 221 (2003).
- [7] X. Bohigas, J. Tejada, E. del Barco, X.X. Zhang, M. Sales. *Appl. Phys. Lett.* **73**, 390 (1998).
- [8] X. Bohigas, J. Tejada, M.L. Marinez-Sarrion, S. Tripp, R. Black. *J. Magn. Magn. Mater.* **208**, 85 (2000).
- [9] M.-H. Phan, S.-C. Yu, N.H. Hur. *Appl. Phys. Lett.* **86**, 072 504 (2005).
- [10] A. Arrot. *Phys. Rev.* **108**, 1394 (1957).
- [11] K. Banerjee. *Phys. Lett.* **12**, 16 (1964).
- [12] E.E. Zubov, V.P. Dyakonov, H. Szymczak. *J. Phys.: Cond. Matter* **18**, 6699 (2006).