

Магнитокалорические свойства манганитов в переменных магнитных полях

А. М. Алиев, А. Б. Батдалов, В. С. Калитка⁺

Учреждение РАН Институт физики им. Х.И. Амирханова ДагНЦ РАН, 367003 Махачкала, Республика Дагестан, Россия¹⁾

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

Поступила в редакцию 13 октября 2009 г.

Проведены измерения магнитокалорического эффекта (МКЭ) в манганитах различного химического состава в слабых переменных магнитных полях. Продемонстрированы возможности использования простого метода измерения МКЭ путем модуляции магнитного поля. Дана интерпретация наблюдаемого поведения МКЭ в зависимости от температуры, магнитного поля и химического состава образцов.

PACS: 75.40.Cx, 75.47.Lx

Суть магнитокалорического эффекта (МКЭ) заключается в адиабатическом изменении температуры образца и магнитной энтропии при изменении внешнего магнитного поля в результате перераспределения внутренней энергии магнитных веществ между системой магнитных атомов и кристаллической решеткой. Основанная на этом эффекте идея создания магнитного холодильника, работающего при комнатных температурах, получает в последнее время все больше сторонников, свидетельством чему является все возрастающее количество научных публикаций, посвященных этим вопросам [1–3 и ссылки в них].

Достигнуты значительные успехи и в получении материалов, обладающих высокими значениями МКЭ [4, 5]. Это позволяет вплотную приступить к конструированию и созданию конкурентоспособных магнитных холодильников, обладающих рядом преимуществ перед обычными холодильниками, среди которых экологическая безопасность, экономия электроэнергии, технологичность и т. д.

Обычно в качестве рабочего тела магнитных холодильников предлагаются такие магнитокалорические материалы, как сплавы Гейслера, интерметаллиды, гадолиний и т. д., а в последнее время список таких материалов пополнился перовскитными манганитами, где значения МКЭ весьма велики и наблюдаются вблизи комнатных температур [6–8].

Величину МКЭ определяют либо путем прямого измерения изменения температуры образца ΔT при приложении внешнего магнитного поля ΔH , либо оценивают косвенным путем из измерений намагниченности или теплоемкости [2].

В случае, если магнитный переход сопровождается структурными изменениями, косвенные методы могут дать большую погрешность, поскольку при этом не учитывается изменение энтропии, обусловленное структурным переходом. Так как в большинстве случаев магнитный фазовый переход в манганитах сопровождается и структурными изменениями, результаты измерения прямым методом представляются более достоверными, хотя косвенные оценки также дают много полезной информации, показывая теоретический предел величины МКЭ в магнитных материалах. Однако и прямой метод обладает рядом существенных недостатков, среди которых трудоемкость самих измерений и большие энергозатраты, связанные с генерированием сильных магнитных полей. Кроме того, погрешность измерений данной методики довольно велика (7–15%) [2], а сами образцы должны быть достаточно массивными, что исключает возможность исследования маломерных образцов и тонких лент.

Для устранения указанных недостатков прямых измерений, нами был предложен метод переменного магнитного поля для исследования МКЭ. Суть метода заключается в следующем. На образец воздействуют переменным магнитным полем низкой частоты $H = H_0 \cos \omega t$ (H_0 – амплитудное значение поля, ω – циклическая частота), которое индуцирует в образце осцилляции температуры $T = T_0 \cos(\omega t + \varphi)$, где φ – сдвиг фазы колебаний температуры относительно колебаний магнитного поля. Переменный сигнал с термопары, приклеенной к образцу, с большой точностью регистрируется фазочувствительным нановольтметром. Переменное магнитное поле амплитудой до 500 Э и частотой 0.2–2 Гц генерировалось с помощью электромагнита и блока питания с внеш-

¹⁾ e-mail: lowtemp@mail.ru

ним управлением. Управляющее переменное напряжение подавалось на блок питания с фазочувствительного нановольтметра SR830. Данная методика позволяет регистрировать изменение температуры с точностью не хуже 10^{-3} К. Для тестирования системы был измерен МКЭ монокристаллического образца Gd. Полученные результаты при экстраполяции на сильные магнитные поля согласуются с литературными данными.

В данном сообщении приводятся результаты экспериментального исследования МКЭ в манганитах $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{0.825}\text{Sr}_{0.175}\text{MnO}_3$ (монокристаллы), $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.15}\text{MnO}_3$, $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ и $\text{Sm}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$ (керамические образцы). Керамические образцы были получены с использованием метода химической гомогенизации, монокристаллы – методом зонной плавки.

Образцы представляли собой тонкие пластинки с характерными размерами $3 \times 3 \times 0.3 \text{ мм}^3$, к которым приклеивается один из спаев дифференциальной термопары хромель-константан с диаметром проводов 0.025 мм. Для улучшения теплового контакта и уменьшения инерционности спай сплющивался до толщины 3–5 мкм. Магнитное поле во время эксперимента было направлено вдоль плоскости образца.

На рис.1–6 приведены результаты измерения МКЭ в исследованных манганитах, а в таблице –

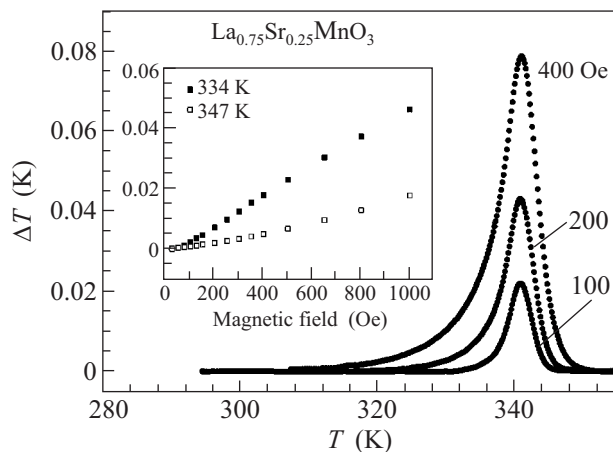


Рис.1. Температурная зависимость МКЭ $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_3$ при различных ΔH , указанных около кривых

значения МКЭ, температуры максимумов МКЭ, а также соответствующие этим температурам значения изменения энтропии. Первое, что обращает на себя внимание на этих рисунках – непривычно малая абсолютная величина эффекта (ΔT) и красивый, плавный ход кривых $\Delta T(T)$, что является следствием высокой точности измерения изменения

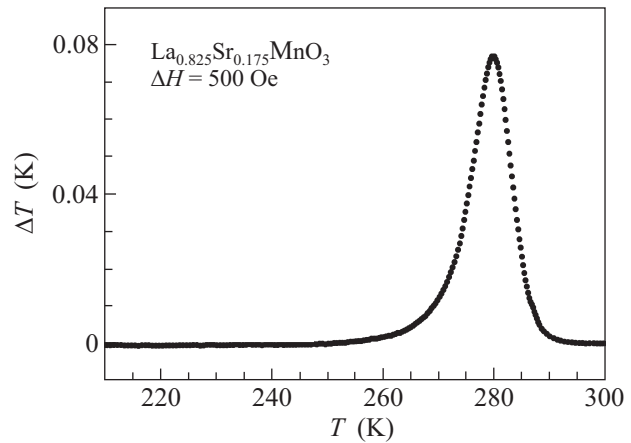


Рис.2. Температурная зависимость МКЭ $\text{La}_{0.825}\text{Sr}_{0.175}\text{MnO}_3$ при $\Delta H = 500$ Э

	$\Delta T/\Delta H$ (К/кЭ)	T_{max}	$\Delta S/\Delta H$ (Дж/кг К кЭ)
$\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_3$	0.19725	340.9	0.369
$\text{La}_{0.825}\text{Sr}_{0.175}\text{MnO}_3$	0.153	279.77	0.344
$\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.15}\text{MnO}_3$	0.1869	269.45	0.406
$\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$	0.02905	242.57	0.055
$\text{Sm}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$	0.056575	116.52	0.129
Gd	$0.2 \div 0.3$	290.2	0.24–0.36

температуры, превышающей 10^{-3} К. Такая точность недостижима при использовании других методик.

Согласно фазовой диаграмме и результатам [9], температура Кюри T_C для образца $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_3$ равна 342 К, а для $\text{La}_{0.825}\text{Sr}_{0.175}\text{MnO}_3$ – 283 К. Примерно на эти же температуры приходятся и наблюдаемые на опыте (рис.1 и 2) максимумы МКЭ. В связи с этим необходимо отметить, что среди косвенных методов определения T_C измерение МКЭ является одним из наиболее точных [10]. Приведенные значения МКЭ ($\Delta T/\Delta H$) для исследованных образцов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ (см. таблицу) несколько отличаются от данных авторов [11]; подобные различия вообще характерны для манганитов [7]. Заметим, что полученные нами величины МКЭ незначительно уступают таковым для гадолиния.

Другое отличие заключается в следующем. Наблюдаемые расхождения между температурой максимума МКЭ, полученной путем прямого измерения МКЭ, и температурой максимума, оцененной по данным намагниченности, авторы [11] приводят как доказательство существования в данной системе магнитно-двухфазного состояния (МДФС). В основе такого анализа лежит то обстоятельство, что МКЭ для ферромагнетиков положителен, а для антиферромагнетиков отрицателен, то есть в данном случае измеряемая на опыте величина МКЭ является раз-

ностным эффектом, это должно проявиться на кривых $\Delta T(T)$ при точном измерении МКЭ. Однако на рис.1 и 2 мы видим достаточно плавный ход кривых $\Delta T = f(T)$. Чтобы наблюдалась такая картина, необходимо допустить, что вклады от ФМ и АФМ частей образца в МКЭ точно равнялись друг другу по абсолютной величине в довольно широкой области температур вдали от T_C , что маловероятно. В таком случае из результатов наших исследований следует, что приведенные в [11] аргументы в пользу существования в $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ магнитно-двухфазного состояния требуют дополнительного обоснования. Во всяком случае, антиферромагнитного вклада в МКЭ в исследованных нами составах $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.0175$ и 0.25) мы не наблюдаем.

МКЭ в образце $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.15}\text{MnO}_3$ (рис.3) по температуре максимума и величине совпадает с нашими

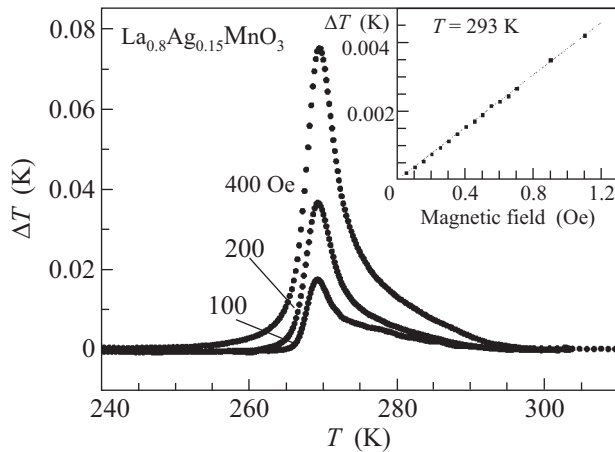


Рис.3. Температурная зависимость МКЭ $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.15}\text{MnO}_3$ при различных ΔH

данными, полученными путем прямого измерения МКЭ в сильных магнитных полях [6], что подтверждает надежность и точность используемой нами методики для измерения МКЭ. Здесь следует отметить, что манганиты серебра обладают свойством, важным для материалов, используемых в твердотельных магнитных холодильниках. Критические температуры этих манганитов слабо зависят от концентрации серебра и находятся вблизи комнатных температур. При изменении концентрации серебра от $x = 0.1$ до $x = 0.25$ критические температуры меняются в пределах от 265 до 305 К [6].

Остановимся на результатах измерения МКЭ в манганитах $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ (рис.4). Половинные составы манганитов ($x = 0.5$) характерны тем, что в них возникает зарядово-упорядоченное состояние, которое сопровождается появлением магнитного упо-

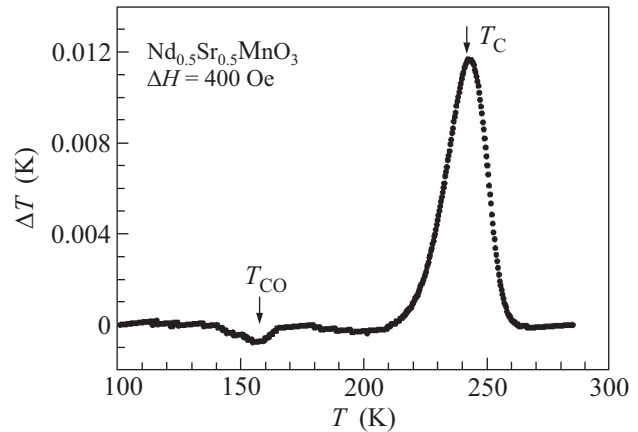


Рис.4. Температурная зависимость МКЭ $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ при $\Delta H = 400$ Э

рядочения, имеющее антиферромагнитный характер [12].

Для исследованного нами керамического образца $T_C \approx 245$ К, а $T_{CO} = T_N \approx 160$ К. Это означает, что при точном измерении МКЭ вблизи 245 и 160 К на кривой $\Delta T = f(T)$ должны проявляться два максимума, один положительный при T_C , а другой – отрицательный при T_N . На самом деле, как видно из рис.4, такая картина наблюдается, только отрицательный эффект слабо выражен. Тем не менее, это означает, что точное измерение МКЭ позволяет обнаруживать и идентифицировать фазовые переходы в зарядово-упорядоченное или антиферромагнитное состояние.

Манганит $\text{Sm}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$ является во многих отношениях уникальным объектом: как при большем, так и при меньшем соотношении Sr/Sm образцы являются магнитнонеоднородными (в них сосуществуют ФМ и АФМ фазы), в то время как данный состав является чисто ферромагнитным, без каких либо признаков существования других фаз. Кроме того, на температурной зависимости электрических, тепловых и магнитных свойств данного образца проявляется широкий гистерезис (≈ 15 К) [13, 14]. Как видно из рис.5, аналогичный гистерезис проявляется и в поведении МКЭ: наблюдаются два максимума МКЭ, причем ΔT при росте температуры значительно меньше.

Объяснить такое поведение можно, если вспомнить, что при переходе образца в парамагнитную фазу в ней остаются ферромагнитные кластеры с характерным размером ~ 8 Å, объем которых занимает заметную долю в общем объеме образца [15].

Приведем еще один график (рис.6), показывающий зависимость МКЭ от приведенной температуры $t = (T - T_C)/T_C$ для исследованных образцов. Там

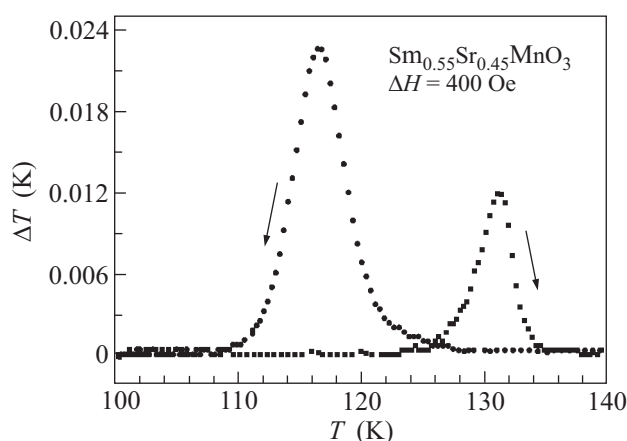


Рис.5. Температурная зависимость МКЭ $\text{Sm}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$ при $\Delta H = 400$ Э в режимах нагрева и охлаждения

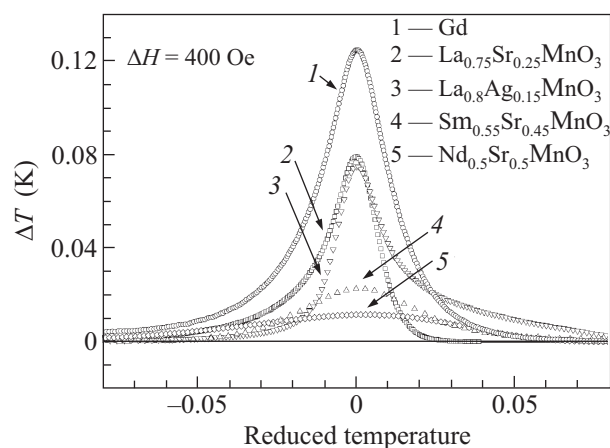


Рис.6. Зависимость МКЭ исследованных образцов при $\Delta H = 400$ Э от приведенной температуры

же для сравнения приведены данные для Gd. По величине МКЭ исследованные нами манганиты уступают гадолинию, хотя по данным [7] некоторые составы манганитов даже превосходят гадолиний. Тем не менее, они имеют перспективу быть востребованными благодаря их другим качествам: температуры максимумов МКЭ находятся вблизи комнатных температур и ими можно управлять путем легирования, относительная дешевизна, химическая стабильность, отсутствие температурных гистерезисов и т.д.

Экспериментальные работы по исследованию МКЭ в слабых переменных магнитных полях нам не встречались, и теоретически этот вопрос слабо изучен [16]. Однако если все же допустить, что наблюдаемая на опыте в сильных магнитных полях линейная связь между ΔT и ΔH имеет место и в слабых магнитных полях (наши результаты позволяют делать такое предположение, см. вставки на рис.1 и 3), то отпадает необходимость проведе-

ния трудоемких и дорогостоящих экспериментов в сильных магнитных полях для установления магнитокалорической эффективности исследуемых материалов. Для этого достаточно провести простую экстраполяционную процедуру в область сильных магнитных полей.

Таким образом, методом переменного магнитного поля нами исследован МКЭ в манганитах различного химического состава. Пересчитанные на единицу напряженности магнитного поля значения МКЭ находятся в рамках наблюдаемых другими авторами величин, что подтверждает перспективность использованной методики для магнитокалорических исследований. Предложенная методика, наряду с другими, является простым и удобным способом определения типа и температуры фазовых переходов в магнитоупорядоченных материалах.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы ОФН РАН "Сильно коррелированные электроны в твердых телах и структурах" и гранта Российского фонда фундаментальных исследований # 09.08.-96533 – юг.

1. С. В. Таскаев, В. Д. Бучельников, И. В. Бычков, *HMMM* **21**, 364 (2009).
2. A. M. Tishin and Y. I. Spichkin, *The Magnetocaloric Effect and its Applications*, 1st Ed., Institute of Physics, New York, 2003.
3. K. A. Gschneider and V. K. Pecharsky, *Int. J. Refrig.* **31**, 945 (2008).
4. Danmin Liu, Ming Yue, Jiuxing Zhang et al., *Phys. Rev. B* **79**, 014435(2009).
5. Arjun Kumar Pathak, Igor Dubenko, James C Mabon et al., *J. Phys. D: Appl. Phys.* **42**, 045004 (2009).
6. I. K. Kamilov, A. G. Gamzatov, A. M. Aliev et al., *J. Phys. D Appl. Phys.* **40**, 4413 (2007).
7. M. N. Phan and S. C. Yu, *J. Magn. Mater.* **308**, 325 (2007).
8. H. Terashita, J. J. Garbe, and J. J. Neumeier. *Phys. Rev. B* **70**, 094403 (2004).
9. A. Urushibara, Y. Moritomo, T. Arima et al., *Phys. Rev. B* **51**, 14103 (1995).
10. С. В. Вонсовский, *Магнетизм*, М.: Наука, 1971, с. 404.
11. Р. В. Демин, Л. И. Королева, *ФТТ* **46**, 6 (2004).
12. Ю. Ф. Попов, А. М. Кадомцева, Г. П. Воробьев и др., *ФТТ* **45**, 7 (2003).
13. А. М. Алиев, Ш. Б. Абдулвагидов, А. Б. Батдалов и др., *Письма в ЖЭТФ* **72**, 668 (2000).
14. А. М. Алиев, Ш. Б. Абдулвагидов, А. Б. Батдалов и др., *ФТТ* **45**, 124 (2003).
15. J. M. De Teresa, M. R. Ibarra, P. Algarabel et al., *Phys. Rev. B* **65**, 100403 (2002).
16. M. D. Kuz'min, *Phys. Rev. B* **77**, 184431 (2008).