Письма в ЖЭТФ, том 91, вып. 7, с. 369 – 371 © 2010 г. 10 апреля

Магнитокалорический эффект в манганитах $Pr_{1-x}Ag_xMnO_3$

А. Г. Гамзатов[1)], *А. Б. Батдалов, А. М. Алиев, Л. Н. Ханов, Х. Ахмадванд*[2)+], *Х. Саламати*[2)+], *П. Камели*[2)+]

Учреждение РАН Институт физики им. Х.И. Амирханова Дагестанский научный центр РАН, 367003 Махачкала, Россия

[+]*Department of Physics, Isfahan University of Technology, 84156-83111 Isfahan, Islamic Republic of Iran*

Поступила в редакцию 19 февраля 2010 г.

В переменных магнитных полях исследован магнитокалорический эффект (МКЭ) в манганитах $Pr_{1-x}Ag_xMnO_3$ ($x = 0.05-0.25$). В слаболегированном образце ($x = 0.05$) при низких температурах (~ 80 K) обнаружена инверсия знака МКЭ, которая связывается с сосуществованием ферромагнитной и скошенной антиферромагнитной фаз с разными критическими температурами, при этом инверсия знака МКЭ происходит скачком.

Физические свойства манганитов на основе празеодима $Pr_{1-x}A_xMnO_3$ (A – одновалентный металл Na, K, Ag ...) существенно отличаются от свойств манганитов на основе других редкоземельных металлов (La и другие). В данной системе не наблюдается характерного для других манганитов фазового перехода металл–диэлектрик, а область ее существования существенно меньше и ограничена значениями $x \leq 0.25$ [1–3]. Кроме того, температура Кюри, T_C, для данных систем не превышает 136 K [2], что является следствием большой разницы в ионных радиусах Pr и замещающих катионов Na, K и Ag ($r_{Pr} = 0.099$ нм, $r_{Na} = 0.116$ нм, $r_K = 0.138$ нм, $r_{Ag} = 0.115$ нм), приводящей к локальным искажениям кристаллической решетки, уменьшению валентного угла Mn-O-Mn, ослаблению обменного взаимодействия и, как следствие, к уменьшению T_C [4].

Влияние замещения атомов Pr атомами одновалентных щелочных металлов Na и K на электрические и магнитные свойства было изучено в работах [1, 2], а результаты исследования структуры, магнитных и электрических свойств $Pr_{1-x}Ag_xMnO_3$ представлены в [3]. Согласно [3], поведение электросопротивления $\rho(T)$ вплоть до самых низких температур носит полупроводниковый характер, а зависимость магнитной восприимчивости от температуры проявляет аномалии, характерные для магнитного фазового перехода парамагнетик–ферромагнетик, на основании чего утверждается, что $Pr_{1-x}Ag_xMnO_3$ является ферромагнитным диэлектриком с зависящей от уровня легирования температурой Кюри.

В данной работе приводятся результаты экспериментального исследования теплоемкости C_P и магнитокалорического эффекта ΔT керамических образцов $Pr_{1-x}Ag_xMnO_3$ ($x = 0.05$; 0.1; 0.15; 0.25) в области $T = 77-300$ K. Технология получения образцов, их магнитные и электрические свойства описаны в [3]. По данным измерения магнитной восприимчивости, для всех составов наблюдается магнитный фазовый переход парамагнетик–ферромагнетик, причем T_C немонотонно зависит от уровня легирования: резкий рост при слабом легировании, максимум при $x = 0.15-0.20$ и плавное снижение при дальнейшем легировании.

Теплоемкость измерялась методом а.с.-калориметрии [5], а для прямого измерения магнитокалорического эффекта была разработана специальная методика, основанная на измерении амплитуды осцилляций температуры образца при приложении переменного магнитного поля малой амплитуды [6].

Сущность использованного метода заключается в следующем. Приложение внешнего переменного магнитного поля $H = H_0 \cos \omega t$ (H_0 – амплитудное значение поля, ω – циклическая частота) к магнитному материалу вызывает появление осцилляций его температуры $T = T_0 \cos(\omega t + \varphi)$, где φ – сдвиг фазы колебаний температуры относительно колебаний магнитного поля. Эти осцилляции регистрируются приклеенным к образцу термодатчиком, который представляет собой хромель-константановую термопару. Для улучшения теплового контакта термопары с образцом и уменьшения инерционности спай термопары сплющивается до толщины $3 \div 5$ мкм. Переменный сигнал от термопары с большой точностью регистрируется фазочувствительным нановольтметром. В данной работе измерения проводились при частотах 0.3–0.5 Гц. Переменное магнитное поле амплитудой 0–1 кЭ генерировалось с помощью электромагнита и блока питания с внешним управлением. Управляющее переменное напряжение подавалось на блок питания от фазочувствительного нановольтметра SR830. Данная методика позволяет регистрировать изменение температуры с точностью не хуже 10^{-3} K. Для

[1)] e-mail: gamzatov_adler@mail.ru

[1)] Hossein Ahmadvand, Hadi Salamati, Parviz Kameli.

калибровки проводились измерения магнитокалорического эффекта (МКЭ) монокристаллического образца Gd.

На рис.1 приведена температурная зависимость удельной теплоемкости исследованных образцов.

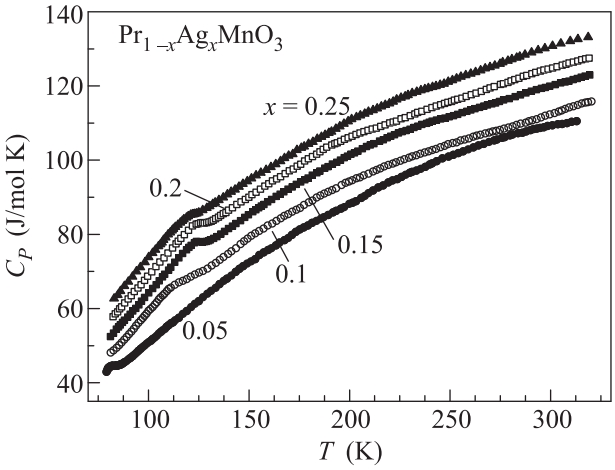

Рис.1. Температурная зависимость теплоемкости $Pr_{1-x}Ag_xMnO_3$ ($x = 0.05$; 0.1; 0.15; 0.2; 0.25). Для наглядности графики смещены относительно $x = 0.05$

Видно, что область магнитного фазового перехода проявляется в виде небольших аномалий, свидетельствующих о размытости фазового перехода и о возможной химической неоднородности образцов. Небольшие аномалии теплоемкости указывают на небольшие значения энтропий переходов этих образцов. Это означает, что только небольшая часть образца переходит в магнитоупорядоченное состояние.

Температурная зависимость МКЭ исследованных образцов приведена на рис.2. В общем, как видно из

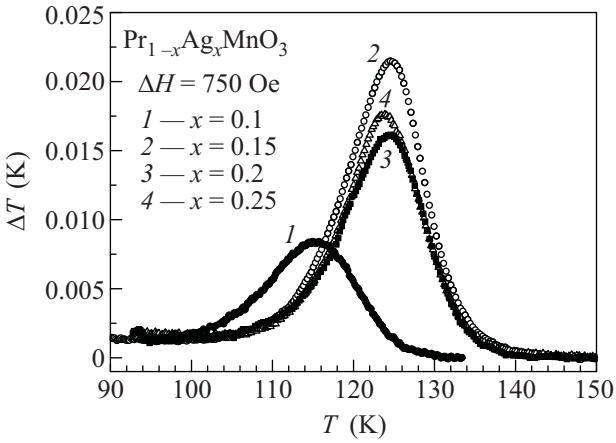

Рис.2. Зависимость МКЭ ΔT от температуры

рисунка, для $x \geq 0.1$ наблюдается типичный для ферромагнетиков характер МКЭ: рост величины эффекта с понижением температуры, максимум вблизи T_C и плавный спад с понижением температуры. Максимальный эффект наблюдается для состава $x = 0.15$, что соответствует оптимальному уровню допирования для манганитов, допированных одновалентными металлами.

Оцененные по данным МКЭ и теплоемкости температуры фазовых переходов несколько меньше значений, полученных на основе измерения магнитной восприимчивости [3], но коррелируют с ними (см. рис.3).

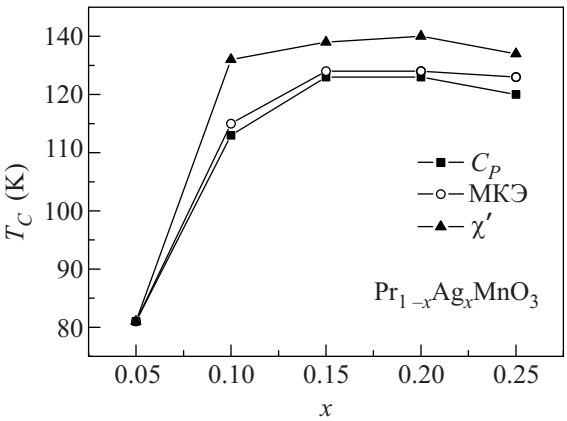

Рис.3. Зависимость T_C от уровня легирования (x) по данным теплоемкости, МКЭ и восприимчивости

Пересчитанное на единицу напряженности магнитного поля в предположении линейной зависимости ΔT и ΔH максимальное значение ΔT равно 0.029 К/кЭ, что значительно меньше аналогичного значения для других одновалентно замещенных манганитов 0.104 К/кЭ для $La_{1-x}Ag_xMnO_3$ [7], 0.085 К/кЭ [8] и 0.21 К/кЭ для $La_{1-x}K_xMnO_3$ [9].

Отдельного внимания заслуживает поведение МКЭ для образца $Pr_{0.95}Ag_{0.05}MnO_3$ (рис.4). Как видно из рисунка, при понижении температуры сначала наблюдается прямой, характерный для ферромагнетиков МКЭ, который проходит через максимум примерно при $T_m = 82.3$ K. С убыванием температуры при $T \approx 80$ K наблюдается скачкообразная смена знака МКЭ, причем происходит это в очень узком интервале температур $\Delta T \approx 0.4$ K. При дальнейшем понижении температуры МКЭ проходит через отрицательный максимум при $T_m = 78.7$ K, затем довольно резко убывает.

Смена знака МКЭ с положительного на отрицательный означает, что ниже этой температуры основную роль начинает играть антиферромагнитное взаимодействие. Эти данные находятся в согласии с данными по магнитной восприимчивости [3 (вставка на рис.3)]. На температурной зависимости восприимчивости наблюдаются две аномалии, при температурах 119 и 81 K, соответствующие переходу в фер-

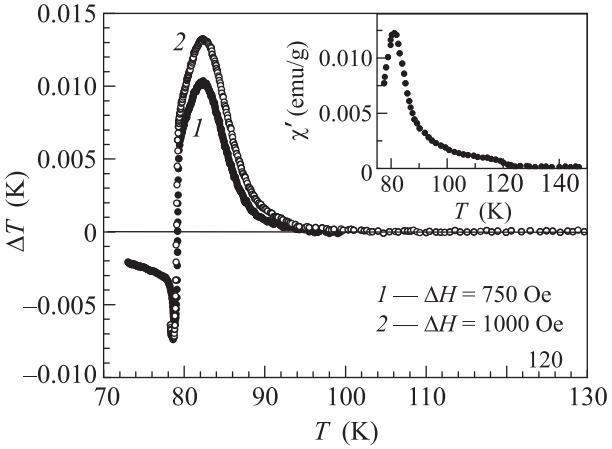

Рис.4. Температурная зависимость МКЭ для $Pr_{0.95}Ag_{0.05}MnO_3$. На вставке приведена температурная зависимость восприимчивости для образца $x = 0.05$ [3]

ромагнитное (T_C) и в скошенное антиферромагнитное (canted) состояния. Аппроксимация восприимчивости выше температуры максимума магнитной восприимчивости T_{CAN} и T_C по закону Кюри–Вейсса $\chi = C/(T - \Theta)$ дает положительные значения постоянных $\Theta_1 = 118\,\mathrm{K}$ и $\Theta_1 = 82\,\mathrm{K}$, что указывает на ферромагнитную природу взаимодействия при обоих переходах. С этой точки зрения смена знака МКЭ является довольно неожиданным эффектом. Здесь следует отметить, что небольшая аномалия на зависимости $\chi(T)$, обнаруженная в [3] вблизи $T = 119\,\mathrm{K}$, в наших экспериментах никак не проявляется, несмотря на высокую точность измерения ΔT и C_P. Можно предположить, что данная аномалия является характеристикой конкретного образца и не присуща системе в целом.

С другой стороны, в работах [1, 2] показано, что при допировании чистого $PrMnO_3$ одновалентными ионами по мере роста уровня допирования тип магнитного взаимодействия изменяется от антиферромагнитного к ферромагнитному, причем этот переход не является непрерывным. По данным [1] для образцов $Pr_{1-x}Na_xMnO_3$ с $x = 0.025$ и 0.05 имеет место скошенная антиферромагнитная фаза, а для состава с $x = 0.075$ наблюдается сосуществование скошенной антиферромагнитной фазы A_yF_z и чисто ферромагнитной фазы F_y, причем критические температуры для скошенной антиферромагнитной и чисто ферромагнитной фаз отличаются: $T_C = 106\,\mathrm{K}$, $T_N = 80\,\mathrm{K}$. Для $x > 0.1$ наблюдается, как в нашем случае, чисто ферромагнитный переход.

Если допустить, что в образце $Pr_{0.95}Ag_{0.05}MnO_3$ сосуществуют обе фазы с разными, но близкими температурами фазовых переходов ($T_C > T_N$), то наблюдаемая картина зависимости МКЭ от температуры находит вполне адекватное объяснение: вблизи ферромагнитного перехода ($T_C = 82.7\,\mathrm{K}$) имеет место положительный МКЭ ($\Delta T > 0$), а вблизи $T_N = 78.7\,\mathrm{K}$ эффект отрицателен ($\Delta T < 0$).

Другими словами, в системе $Pr_{1-x}Ag_xMnO_3$ при слабом допировании в ограниченном интервале температур одновременно существуют ферро- и антиферромагнитная фазы с очень близко расположенными температурами перехода. С изменением температуры просто изменяется их взаимное соотношение, и измеряемый на эксперименте магнитокалорический эффект является разностным эффектом от антиферромагнитного и ферромагнитного вкладов в МКЭ. На возможность возникновения такого состояния в манганитах указывали авторы [10].

Таким образом, в манганитах празеодима $Pr_{1-x}Ag_xMnO_3$ обнаружена инверсия знака магнитокалорического эффекта, которую можно объяснить сосуществованием ферромагнитной и скошенной антиферромагнитной фаз, объемные доли которых меняются с температурой. Оцененные по данным теплоемкости и магнитокалорического эффекта критические температуры коррелируют с литературными данными, полученными на основе магнитных измерений.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского фонда фундаментальных исследований # 09-08-96533 и программы ОФН РАН “Сильнокоррелированные электроны в твердых телах и структурах”.

1. Z. Jirak, J. Hejtmanek, K. Knizek et al., JMMM **250**, 275 (2002).
2. S. Zouari, A. Cheikh-Rouhou, P. Strobel et al., Journal of Alloys and Compounds **333**, 21 (2002).
3. H. Ahmadvand, H. Salamati, and P. Kameli, arXiv cond-mat.: 0906.1354v2. 1–11 (2009).
4. C. Martin, A. Maignan, M. Hervieu, and B. Raveau, Phys. Rev. B **60**, 12191 (1999).
5. Ш. Б. Абдулвагидов, Г. М. Шахшаев, И. К. Камилов, ПТЭ **5**, 134 (1996).
6. А. М. Алиев, А. Б. Батдалов, В. С. Калитка, Письма в ЖЭТФ **90**, 736 (2009).
7. I. K. Kamilov, A. G. Gamzatov, A. M. Aliev et al., J. Phys. D: Appl. Phys. **40**, 4413 (2007).
8. И. К. Камилов, А. Г. Гамзатов, А. Б. Батдалов и др., ФТТ **52**, 735 (2010).
9. Soma Das and T. K. Dey, J. of Alloys and Compounds **440**, 30 (2006).
10. Р. В. Демин, Л. И. Королева, ФТТ **46**, 1051 (2004).