

# МАГНИТОКАЛОРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МАНГАНИТОВ

## $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{MnO}_3$

*А. М. Алиев<sup>a\*</sup>, А. Г. Гамзатов<sup>a\*\*</sup>, А. Б. Батдалов<sup>a</sup>, А. С. Манжевич<sup>b</sup>, И. Е. Корсаков<sup>b</sup>*

<sup>a</sup> *Институт физики им. Х. И. Амирханова ДагНЦ Российской академии наук  
367003, Магачкала, Россия*

<sup>b</sup> *Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова  
119899, Москва, Россия*

Поступила в редакцию 14 сентября 2010 г.

Приводятся описание технологии получения однофазных керамических образцов манганитов  $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{MnO}_3$  и зависимость их структурных параметров от содержания калия. Магнитокалорический эффект в полученных образцах измерен двумя прямыми методами: классическим и методом модуляции магнитного поля, а также рассчитан из данных по теплоемкости. Полученные указанными методами значения магнитокалорического эффекта существенно различаются. Приводится разъяснение наблюдаемых расхождений. Установлена корреляция между уровнем допирования и величиной этого эффекта. Показано, что магнитолевая зависимость изменения магнитной энтропии вблизи  $T_C$  в слабых полях соответствует теоретическим расчетам и на ее основе можно предсказать значения магнитокалорического эффекта в сильных магнитных полях.

### 1. ВВЕДЕНИЕ

Магнитное охлаждение, основанное на магнитокалорическом эффекте (МКЭ), является простой, удобной и перспективной технологией охлаждения. В связи с этим активно ведутся поиски и исследования материалов, в которых наблюдается большой МКЭ [1]. Большие значения МКЭ наблюдаются в редкоземельных элементах и сплавах на их основе благодаря большим магнитным моментам атомов этих элементов [1, 2]. В последнее время интерес вызывают новые магнитокалорические материалы, такие как манганиты, сплавы Гейслера [3, 4], в которых максимумы МКЭ весьма велики и наблюдаются в области комнатных температур. Существенным преимуществом этих материалов является возможность регулирования температуры фазовых переходов в широких пределах, включая область комнатных температур, посредством изменения концентрации входящих в них химических элементов.

Допированные манганиты обладают рядом интересных физических свойств, таких как колоссальное магнитосопротивление, фазовое расслоение, сосуще-

ствование различных типов упорядочений и т. д. В большинстве составов манганитов наблюдаются и весьма значительные величины МКЭ [3]. Физические свойства, в том числе и магнитокалорические, достаточно подробно изучены для манганитов, допированных двухвалентными щелочноземельными элементами [3, 5–9]. Интенсивное исследование манганитов, допированных одновалентными элементами, началось относительно недавно, при этом наибольшее внимание исследователи уделили системе  $\text{La}_{1-x}\text{Ag}_x\text{MnO}_3$ , которая характеризуется довольно существенными значениями МКЭ и удобными для практических приложений температурами фазовых переходов [10–13].

Система  $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{MnO}_3$  изучена менее подробно, во всяком случае работ, посвященных изучению физических свойств данной системы, значительно меньше [14–20], а публикаций, в которых приводятся сведения о магнитокалорических свойствах, и того меньше [21–24], причем МКЭ в большинстве этих работ оценен косвенным методом, путем измерения намагниченности с помощью соотношения Максвелла

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

\*E-mail: lowtemp@mail.ru

\*\*E-mail: gamzatov\_adler@mail.ru

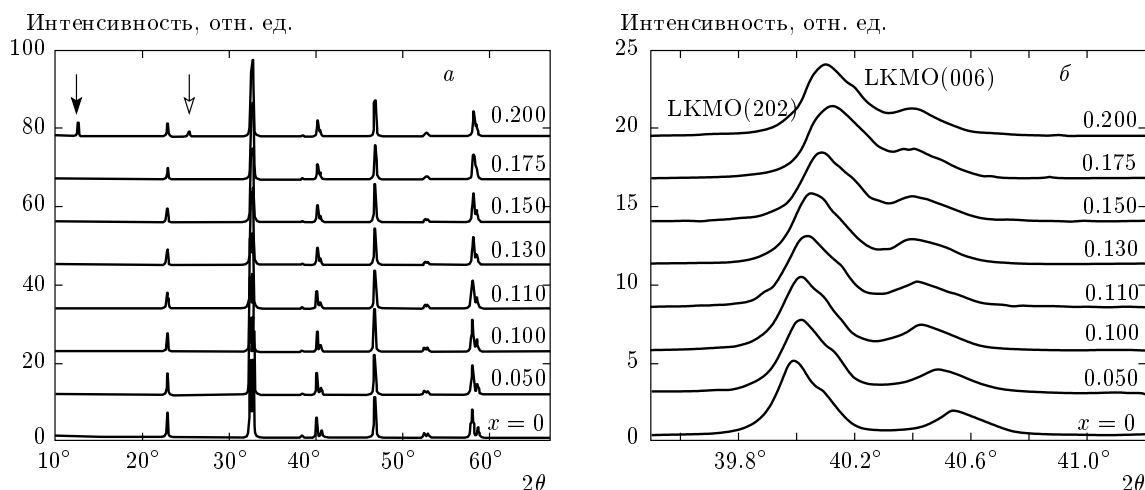


Рис. 1. Порошковые рентгенограммы твердых растворов  $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{MnO}_3$  ( $0 \leq x \leq 0.2$ ): *a* — общий вид, стрелками указаны отражения калиевого бирнессита  $\text{K}_y\text{MnO}_2$ , остальные пики — LKMO; *б* — увеличенная область псевдокубического отражения (111), указанные на рисунке индексы соответствуют гексагональной ячейке

$\Delta S$  — изменение магнитной энтропии,  $M$  — намагниченность.

Данная работа посвящена экспериментальному исследованию МКЭ и теплоемкости манганитов  $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{MnO}_3$  ( $x = 0.05, 0.1, 0.11, 0.13, 0.15, 0.175$ ) в интервале  $T = 77\text{--}350$  К и в магнитных полях до 11 кЭ.

## 2. ОБРАЗЦЫ И ЭКСПЕРИМЕНТ

Образцы  $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{MnO}_3$  синтезировались с использованием метода Печини из  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$  и  $\text{K}_2\text{CO}_3$  («Реахим», квалификации «ч.д.а.»). Стехиометрические количества  $\text{K}_2\text{CO}_3$  добавлялись вместе с лимонной кислотой и этиленгликолем к раствору нитратов La и Mn. Полученный раствор упаривали при  $T = 60^\circ\text{C}$  до образования геля, который, в свою очередь, разлагался в течение 5 ч при  $T = 600^\circ\text{C}$  на воздухе. Полученный порошок прессовался в таблетки, которые помещались в порошок такого же состава для предотвращения испарения калия и отжигались при  $T = 1000^\circ\text{C}$  на воздухе в течение 30 ч. Характерные размеры гранул составляют 100–300 нм.

Все твердые растворы  $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{MnO}_3$  имеют структуру ромбоэдрически искаженного перовскита. Порошковые рентгенограммы  $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{MnO}_3$  показывают, что степень такого искажения уменьшается с увеличением содержания калия ( $x$ ), что видно по уменьшению расщепления в псевдокубических отражениях (рис. 1) и уменьшению

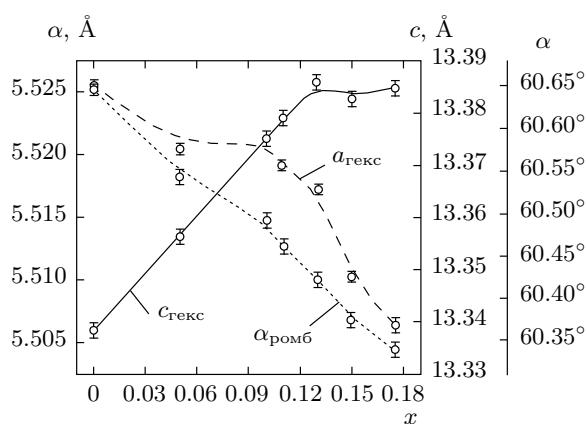
ромбоэдрического угла  $\alpha$  (рис. 2) при увеличении содержания калия. Приближение ромбоэдрического угла  $\alpha$  к значению  $60^\circ$  указывает на уменьшение ромбоэдрического искажения. Образец с  $x = 0.2$  состоит из перовскитного твердого раствора  $(\text{La},\text{K})\text{MnO}_3$  и калиевого бирнессита  $\text{K}_y\text{MnO}_2$ . В работе [25] показано, что образцы с брутто-составом  $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{MnO}_3$  ( $x > 0.18$ ) состоят из трех основных фаз: перовскита  $\text{La}_{0.82}\text{K}_{0.18}\text{MnO}_3$ , калиевого бирнессита  $\text{K}_{0.49}\text{MnO}_2$  и небольшого количества манганата калия  $\text{K}_2\text{MnO}_4$ . Структура  $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{MnO}_3$  может быть представлена как в гексагональной, так и в ромбоэдрической ячейках. Параметры кристаллической решетки  $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{MnO}_3$  были определены из рентгенограмм, полученных из порошков с добавкой высокочистого кремния в качестве внутреннего стандарта. Результаты определения параметров ячейки представлены в табл. 1 и на рис. 2.

Незначительное уменьшение объема элементарной ячейки при увеличении  $x$  должно быть связано с уменьшением среднего ионного радиуса ионов марганца при перезарядке  $\text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{4+}$  ( $r_{\text{Mn}^{3+}} = 0.79 \text{ \AA}$ ,  $r_{\text{Mn}^{4+}} = 0.67 \text{ \AA}$ ). Аналогичная зависимость для системы  $\text{Pr}_{1-x}\text{K}_x\text{MnO}_3$  наблюдалась в работе [26].

Катионный состав полученных образцов подтвержден методами атомно-эмиссионной спектроскопии индуктивно связанной плазмы и масс-спектрометрии индуктивно связанной плазмы. В табл. 2 суммированы результаты химического анализа образцов, спеченных при  $T = 1000^\circ\text{C}$ . Как можно ви-

Таблица 1. Параметры ячейки  $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{MnO}_{3+\delta}$  при комнатной температуре

$x$	Гексагональная ячейка			Ромбоэдрическая ячейка	
	$a, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$V, \text{Å}^3$	$a, \text{Å}$	$\alpha$
0.000	5.5256(3)	13.3384(9)	352.69(3)	5.4722(3)	60.646(6)°
0.050	5.5204(3)	13.3565(9)	352.51(3)	5.4754(3)	60.544(6)°
0.100	5.5212(3)	13.3750(9)	353.10(3)	5.4807(3)	60.489(6)°
0.110	5.5191(3)	13.3788(9)	352.93(3)	5.4810(3)	60.460(6)°
0.130	5.5171(3)	13.3857(9)	352.86(3)	5.4822(3)	60.422(6)°
0.150	5.5102(3)	13.3831(9)	351.91(3)	5.4792(3)	60.375(6)°
0.175	5.5064(3)	13.3849(9)	351.47(3)	5.4784(3)	60.338(6)°

Рис. 2. Зависимость параметров ячейки для системы  $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{MnO}_3$  от концентрации калия

деть, определенный состав для всех образцов в пределах погрешности анализа практически идентичен с составом, заложенным при синтезе.

Измерения теплоемкости проводились методом ас-калориметрии [27]. Измерение МКЭ проводилось как классическим прямым методом, так и с помощью предложенного в работе [28] модуляционного метода при частоте 0.3 Гц. Суть метода заключается в следующем. На образец действует переменное магнитное поле низкой частоты  $H = H_0 \cos \omega t$  ( $H_0$  — амплитуда поля,  $\omega$  — циклическая частота), которое индуцирует в образце осцилляции температуры  $T = T_0 \cos(\omega t + \varphi)$ , где  $\varphi$  — сдвиг фазы колебаний температуры относительно колебаний магнитного поля. Переменный сигнал с термонары, приклеенной к образцу, с большой точностью регистрируется фазочувствительным нановольтметром. Переменное магнитное поле генерировалось с помощью

электромагнита и блока питания с внешним 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 тестовые результаты при экстраполяции на сильные магнитные поля согласуются с литературными данными.

### 3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 3 приведены результаты измерений теплоемкости образцов  $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{MnO}_3$  ( $x = 0.05, 0.1$ ,

Таблица 2. Результаты химического анализа образцов  $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{MnO}_3$  на соответствие номинальному составу

Исходный состав		Определенный состав	
La/Mn	K/Mn	La/Mn	K/Mn
1.000	0.000	0.995(8)	—
0.950	0.050	0.947(8)	0.048(8)
0.900	0.100	0.896(6)	0.095(6)
0.890	0.110	0.891(7)	0.112(8)
0.870	0.130	0.870(8)	0.124(9)
0.850	0.150	0.850(6)	0.146(9)
0.825	0.175	0.825(6)	0.173(6)
0.800	0.200	0.803(6)	0.192(9)

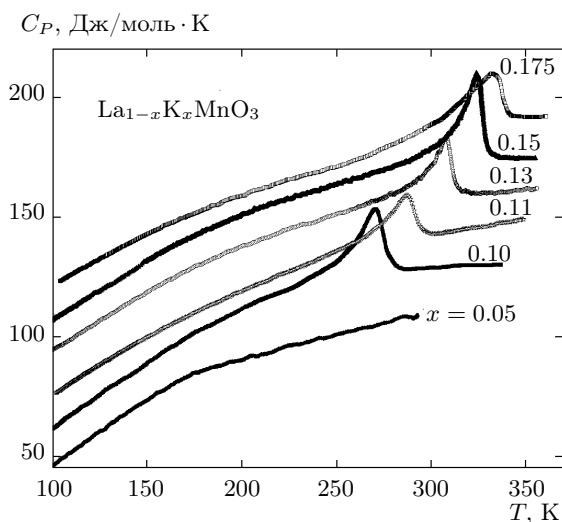


Рис. 3. Температурная зависимость теплоемкости для системы  $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{MnO}_3$

0.11, 0.13, 0.15, 0.175) в интервале температур 100–350 К. Для наглядности графики смещены относительно кривой для образца с  $x = 0.05$ . На температурной зависимости теплоемкости практически для всех образцов обнаруживаются аномалии вблизи  $T_C$ , связанные с магнитным фазовым переходом второго рода ферромагнетик–парамагнетик. Для образца с  $x = 0.05$  в области фазового перехода на зависимости  $C_P(T)$  наблюдается слабо выраженная аномалия в виде изменения наклона кривой  $C_P(T)$ . С ростом концентрации калия температуры переходов растут, но значения величин скачков теплоемкости и энтропии переходов не носят регулярный характер, что хорошо видно на рис. 3 и в табл. 3, где приведены и другие характеристики исследованных образцов. Наибольшее значение величины магнитной энтропии перехода  $S$  наблюдается в составе с  $x = 0.15$  и достигает 2.05 Дж/моль·К. Это значение много меньше теоретической величины  $S_M = R \ln(2J + 1)$ , где  $R$  — универсальная газовая постоянная,  $J$  — квантовое число общего углового момента на один атом. Поэтому не следует ожидать больших значений МКЭ в изучаемой системе манганитов.

Как отмечалось выше, магнитокалорический эффект был измерен двумя способами. Первый из них — классический прямой метод, при котором регистрируется адиабатическое изменение температуры образца с изменением магнитного поля. Существенным недостатком этого метода является трудоемкость, а также необходимость наличия массив-

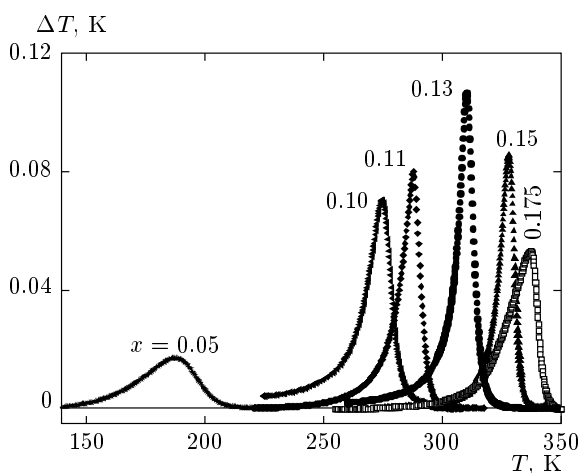
ных образцов, которые требуются для точного измерения изменения температуры. Второй метод — это предложенный в работе [28] модуляционный метод, имеющий ряд существенных преимуществ. Прежде всего, это большая чувствительность метода, позволяющая проводить измерения МКЭ при малых изменениях магнитного поля (от нескольких десятков эрстед). Для исследования не требуются массивные образцы. Характерные размеры исследованных нами образцов составляли  $3 \times 3 \times 0.3 \text{ мм}^3$ , хотя методика позволяет проводить измерения и сверхмалых образцов толщиной 10–20 мкм. Этим методом были исследованы магнитокалорические свойства некоторых манганитов [28, 29] и ленточных образцов сплавов Гейслера (неопубликованные данные). Кроме того, при проведении измерений образец находится в обменном газе, т. е. нет необходимости в высоком вакууме. Измерения проводятся в квазиадиабатическом режиме, что позволяет значительно сократить время эксперимента. Среднее время, необходимое для измерения МКЭ в интервале температур 100 К, составляет около 2 ч, что в несколько раз меньше, чем требуется при стандартном методе. Эта методика позволяет не только с высокой точностью измерить МКЭ и установить тип магнитного упорядочения (для ферромагнетика  $\Delta T > 0$ , для антиферромагнетика  $\Delta T < 0$ ), но и проследить за эволюцией изменения их объемных долей в узких температурных областях, что было недавно продемонстрировано для  $\text{Pr}_{1-x}\text{Ag}_x\text{MnO}_3$  [29]. Недостатком, ограничивающим применение этого метода, является трудность создания переменных магнитных полей большей амплитуды. Нужно уточнить, что под переменными магнитными полями понимаются не единичные импульсные поля, а постоянно действующее в течение всего периода эксперимента переменное магнитное поле.

На рис. 4 приведены температурные зависимости МКЭ в образцах  $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{MnO}_3$ , измеренные модуляционным методом при амплитуде изменения магнитного поля в 500 Э. Как видно на рис. 4, температуры максимумов эффекта растут с ростом концентрации калия от  $T = 186 \text{ К}$  для  $x = 0.05$  до  $T = 333 \text{ К}$  для  $x = 0.175$ . Если исключить состав  $x = 0.05$ , где величина МКЭ существенно меньше и наблюдается при низких температурах, то для  $x \geq 0.1$  интервал температур, на который приходятся максимумы эффекта, равен 270–330 К, т. е. охватывает область комнатных температур.

Одним из факторов, определяющих величину МКЭ в манганитах, является количественное соотношение между разновалентными ионами марган-

Таблица 3. Некоторые характеристики исследованных образцов  $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{MnO}_3$ 

$x$	$T_{peak}, \text{K} (C_P)$	$T_{peak}, \text{K} (dC_P/dT)$	$T_{peak}, \text{K} (\text{МКЭ})$	$\Delta T$ ( $\Delta H = 500 \text{ Э}$ )	$\Delta S, \text{Дж/кг}\cdot\text{K}$ ( $\Delta H = 500 \text{ Э}$ )
0.05	—	—	186.3	0.0165	0.033
0.10	271.62	274.77	274.5	0.07	0.145
0.11	287.90	291.82	287.9	0.079	0.155
0.13	308.46	310.03	309.9	0.107	0.206
0.15	324.67	327.11	327.9	0.085	0.152
0.175	332.84	337.68	337.0	0.052	0.092

Рис. 4. Зависимость МКЭ от температуры для системы  $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{MnO}_3$  при изменении магнитного поля  $\Delta H = 500 \text{ Э}$  (модуляционный метод)

ца  $\text{Mn}^{3+}$  и  $\text{Mn}^{4+}$ , между которыми осуществляется двойное обменное взаимодействие: чем больше таких пар, тем больше намагниченность, а в некоторых случаях и изменение магнитной энтропии, т. е. МКЭ. Между тем экспериментальные данные показывают, что наибольшие значения МКЭ в манганитах наблюдаются при  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+} \approx 7 : 3$  [30–33]. Такое соотношение между ионами марганца должно быть при  $x = 0.3$ , если предположить, что каждый введенный ион двухвалентного металла порождает один ион  $\text{Mn}^{4+}$ . Для одновалентно замещенных манганитов такое соотношение будет иметь место при  $x = 0.15$ , так как в данном случае два иона  $\text{Mn}^{3+}$  должны перейти в состояние  $\text{Mn}^{4+}$  на каждый ион одновалентного металла для сохранения зарядового баланса. Подтверждением этого мо-

жет служить и величина магнитной энтропии перехода, наибольшая у состава с  $x = 0.15$ . Анализ наших экспериментальных данных показывает, что для системы  $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{MnO}_3$  величина МКЭ растет по мере роста  $x$ , достигает максимума при  $x = 0.13$ , а дальнейший рост  $x$  приводит к уменьшению величины эффекта (рис. 4). Такая картина находится в некотором противоречии с данными по теплоемкости, из которых следует, что величина магнитной энтропии перехода у состава с  $x = 0.13$  составляет  $S_M = 1.5 \text{ Дж/моль}\cdot\text{K}$ , что существенно меньше, чем у состава с  $x = 0.15$ , где  $S_M = 2.05 \text{ Дж/моль}\cdot\text{K}$ . Наблюдаемую картину можно объяснить тем, что при  $x > 0.13$  часть вновь образованных ионов  $\text{Mn}^{4+}$  участвует в суперобменном взаимодействии  $\text{Mn}^{4+}-\text{O}-\text{Mn}^{4+}$ , благоприятствующем антиферромагнитному упорядочению и по этой причине приводящем к уменьшению объемной доли ферромагнитной фазы в образце. Это приводит к уменьшению наблюдаемого магнитокалорического эффекта в составе с  $x = 0.15$  по сравнению с составом  $x = 0.13$ , так как ферромагнитный и антиферромагнитный вклады в МКЭ имеют разные знаки, в то время как в изменение магнитной энтропии суперобменное взаимодействие, как и ферромагнитное, вносит только положительный вклад.

Максимальные значения МКЭ при изменении магнитного поля на  $500 \text{ Э}$  варьируются в пределах от  $\Delta T = 0.017 \text{ K}$  для состава  $\text{La}_{0.95}\text{K}_{0.05}\text{MnO}_3$  до  $\Delta T = 0.107 \text{ K}$  для состава  $\text{La}_{0.87}\text{K}_{0.13}\text{MnO}_3$ . Заманчиво использовать точные и нетрудоемкие измерения МКЭ в слабых переменных магнитных полях для оценки магнитокалорической перспективы исследуемых материалов. Простая экстраполяционная процедура, основанная на предположении линейной связи между  $\Delta T$  и  $\Delta H$ , наблюдаемой в

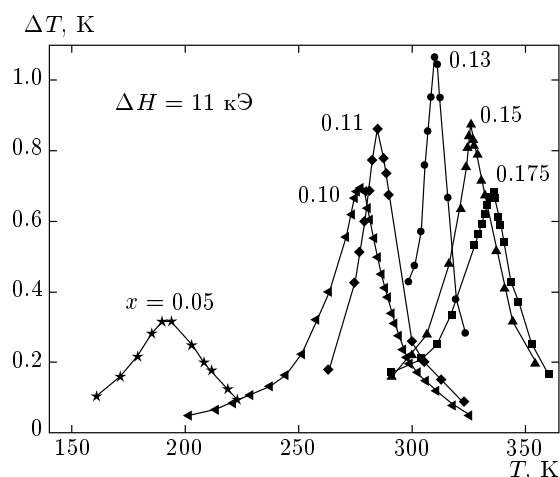


Рис. 5. МКЭ для системы  $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{MnO}_3$  при  $\Delta H = 11$  кЭ (классический прямой метод)

ограниченной области магнитных полей в некоторых магнитокалорических материалах [1], приводит к завышенным значениям МКЭ в сильных полях по сравнению с результатами прямых измерений. Так, результаты прямых измерений для состава  $x = 0.13$  при  $\Delta H = 11$  кЭ дают  $\Delta T = 1.0$  К (рис. 5), в то время как линейная экстраполяция на те же поля дает  $\Delta T = 2.14$  К, т.е. разница более чем в два раза. Такие расхождения могут быть следствием ошибочности допущения линейной связи между  $\Delta T$  и  $\Delta H$ . На это указывает и нелинейная связь между  $\Delta S_M$  и  $\Delta H$ , наблюдаемая в широкой области магнитных полей вплоть до 6 Тл в манганитах  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3-x}\text{K}_x\text{MnO}_3$  [17] и  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.2}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$  [34]. Таким образом, для объективных оценок МКЭ в сильных полях на основании данных в слабых полях необходимо уточнить характер зависимости  $\Delta T = f(\Delta H)$  и  $\Delta S_M = f(\Delta H)$ .

С этой целью нами были исследованы магнитолевые зависимости МКЭ образца  $\text{La}_{0.87}\text{K}_{0.13}\text{MnO}_3$ , в котором наблюдается наибольшая величина МКЭ (рис. 6). Полученная нами экспериментальная зависимость  $\Delta T = f(\Delta H)$  в интервале полей до 2000 Э хорошо аппроксимируется выражением  $\Delta T = \alpha H^{0.83}$  ( $\alpha$  — коэффициент пропорциональности). В приближении теории среднего поля зависимость  $\Delta S_M = f(H)$  вблизи  $T_C$  имеет вид  $\Delta S_M = \beta H^{2/3}$  ( $\beta$  — не зависящий от температуры и поля параметр) [35]. В более поздней работе [36] показано, что  $\Delta S_M \sim H^n$ , где  $n = 1$  при  $T \ll T_C$ ,  $n = 2$  при  $T \gg T_C$  и  $n = 0.75$  вблизи  $T_C$ .

Для сравнения теоретической зависимости  $\Delta S_M(H)$  с экспериментальными данными необходимо перейти от зависимости вида  $\Delta T(H)$  к

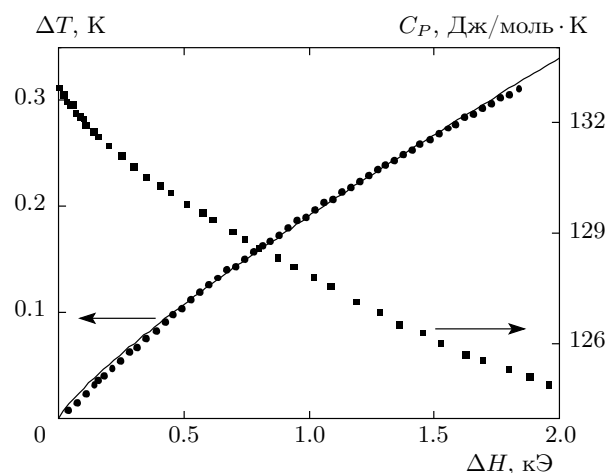


Рис. 6. Магнитолевая зависимость МКЭ и теплоемкости для  $\text{La}_{0.87}\text{K}_{0.13}\text{MnO}_3$  вблизи  $T_C$

$\Delta S_M(H)$ . Эти зависимости связаны между собой соотношением [37]

$$\Delta S_M = -\Delta T \frac{C_P(H)}{T}. \quad (1)$$

Это выражение справедливо вдали от  $T_C$ , где  $C_P$  не зависит от  $H$ , и вблизи  $T_C$  в слабых магнитных полях, где зависимость  $C_P$  от  $H$  можно пренебречь. В таком случае полевые зависимости  $\Delta S_M$  и  $\Delta T$  должны носить идентичный характер, т.е.  $\Delta S_M$ , так же как и  $\Delta T$ , должно быть пропорционально  $H^{0.83}$ , в то время как теоретические расчеты показывают, что  $\Delta S_M \propto H^{0.75}$  [36] либо  $\Delta S_M \propto H^{0.66}$  [35]. Наблюдаемые расхождения могут быть устранены, если учесть зависимость теплоемкости от магнитного поля. Действительно, эксперимент показывает, что теплоемкость даже в слабых магнитных полях имеет заметную полевую зависимость:  $C_P$  вблизи  $T_C$  нелинейно убывает с ростом поля от 133 Дж/моль·К при  $H = 0$  до 125 Дж/моль·К при  $H = 2000$  Э (рис. 6), что должно, согласно формуле (1), привести к ослаблению зависимости  $\Delta S$  от  $H$ . Одновременный учет  $C_P(H)$  и  $\Delta T(H)$  в выражении (1) приводит к зависимости  $S_M(H)$ , которая хорошо аппроксимируется выражением

$$\Delta S_M(H) = \beta H^{0.73}. \quad (2)$$

Полученная величина  $n = 0.73$  близка к теоретическим оценкам, что говорит о согласии теории с экспериментом в указанной области магнитных полей. Используя обнаруженные в слабых полях зависимости  $\Delta T = \alpha H^{0.83}$  и  $\Delta S_M = \beta H^{0.73}$  для экстраполяции на сильные поля, получаем  $\Delta T = 1.30$  К и

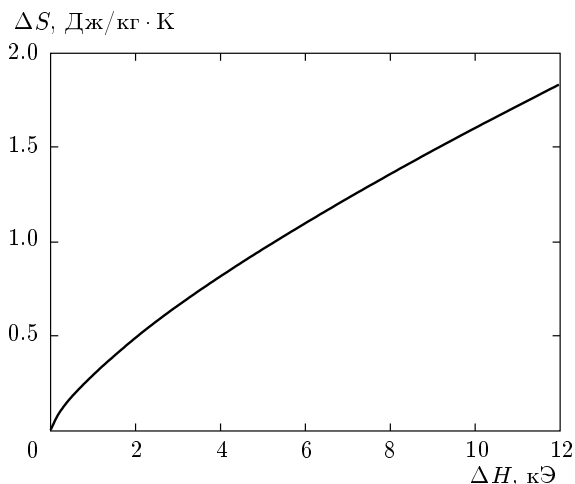


Рис. 7. График зависимости  $\Delta S = f(\Delta H)$  вблизи  $T_C$  для образца  $\text{La}_{0.87}\text{K}_{0.13}\text{MnO}_3$  (расчет на основании данных  $\Delta T(H)$  и  $C_P(H)$  по формуле (1))

$\Delta S_M = 1.60$  Дж/кг·К при  $\Delta H = 10$  кЭ для образца  $\text{La}_{0.87}\text{K}_{0.13}\text{MnO}_3$ . Эти данные можно сравнить с результатами, полученными классическим прямым методом, см. рис. 5. Как видно на рис. 5, общая картина поведения МКЭ в сильном магнитном поле для всех образцов совпадает с поведением МКЭ в слабых полях, а количественное соответствие оставляет желать лучшего: рассчитанные данные значительно превышают результаты прямых измерений. Рассчитанная на основе данных  $\Delta T(H)$  и  $C_P(H)$  зависимость  $\Delta S_M = f(H)$  в магнитных полях до 12 кЭ приведена на рис. 7. Для сравнения мы привели расчет  $\Delta S_M(T)$  из данных теплоемкости  $C_P(0, T)$  и  $C_P(H, T)$  по формуле [1]:

$$\Delta S_M(T) = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_P(0, T) - C_P(H, T)}{T} dT.$$

Результаты расчета приведены на рис. 8, из которого следует, что величина  $\Delta S_M(T)$ , рассчитанная на основе данных теплоемкости, существенно отличается от результатов прямых измерений, что указывает на необходимость разносторонних оценок МКЭ для большей объективности.

В литературе отсутствуют данные по прямому измерению адиабатического изменения температуры в больших полях, а есть только оценка  $\Delta T$  из данных по намагниченности [22–24]. Согласно работам [23, 24], величина МКЭ ( $\Delta T$ ) в системе  $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{MnO}_3$ , рассчитанная на основе данных по намагниченности, составляет 1.79 и 2.06 К соответственно для составов с  $x = 0.1$  и  $x = 0.15$  при

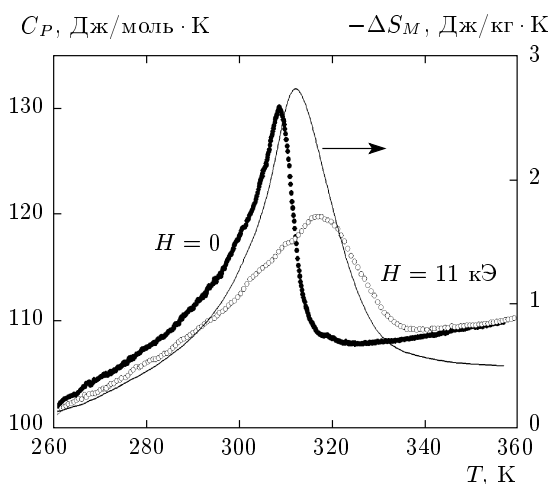


Рис. 8. График зависимости  $C_P(T)$  и  $\Delta S_M(T)$  для образца с  $x = 0.13$

изменении поля на 1 Тл, что примерно в 2 раза больше результатов наших прямых измерений классическим методом (см. рис. 5). Разницу в величинах МКЭ, полученных разными методами, можно объяснить как разными погрешностями используемых методик, так и различием в качестве исследованных образцов. Кроме того, косвенные методы оценки МКЭ по данным теплоемкости и (или) намагниченности, как правило, приводят к существенным ошибкам в сторону переоценки [1]. В то же время прямые измерения всегда дают немного заниженные, относительно истинных, значения МКЭ. Это обусловлено тем, что основной параметр, определяющий точность прямых измерений, — тепловую изоляцию, нельзя свести к нулю, и за счет рассеяния тепла измеряемое значение изменения температуры будет меньше фактического. При измерении МКЭ классическим прямым методом время нарастания магнитного поля обычно составляет несколько секунд, и за это время часть энергии, полученной решеткой от магнитной подсистемы, рассеивается (плохой вакуум, утечка тепла по измерительным проводам и т. д.). В случае использования модуляционного метода время нарастания (убывания) поля составляет величину  $t = 1/4\nu$ , где  $\nu$  — частота подаваемого на электромагнит напряжения. При  $\nu = 0.3$  Гц время нарастания поля от нуля до амплитудного значения будет равно  $t \approx 0.8$  с. При малых  $\Delta H$  малым будет и  $\Delta T$  (порядка 0.1 К и меньше при амплитуде магнитного поля 500 Э). Малый градиент температуры между образцом и окружающей средой означает, что малой будет и скорость рассеяния тепла. Кроме того, для регистрации температурных осцилляций используется дифференциаль-

ная термопара, спай которой сплюснен до толщины 3–5 мкм, что сильно уменьшает инерционность термопары, а большая площадь контакта существенно улучшает тепловой контакт. Таким образом, использование модуляционного метода даст более точные, приближенные к истинным, значения МКЭ по сравнению как с классическим прямым методом, так и с косвенными методами.

Еще одна важная информация, которая может быть получена при помощи данных по магнитокалорическому эффекту в слабых полях, — точное установление критической температуры. Несмотря на активное обсуждение в литературе, вопрос о методах определения критической температуры является дискуссионным. Обычно принимают, что при фазовых переходах второго рода  $T_C = T_{peak}$ , где  $T_{peak}$  — температура максимума МКЭ. Но это условие верно в случае теории среднего поля, а в случае модели Гейзенберга верно неравенство  $T_{peak} > T_C$  [37]. Чаще для определения  $T_C$  используют температурные зависимости намагниченности, точку перегиба которых принимают за  $T_C$ . Исследование магнитокалорического эффекта в слабых полях позволяет по-другому найти  $T_C$ , а именно, посредством экстраполяции  $T_{peak}$  к нулевому магнитному полю. Согласно работе [38], максимум МКЭ наблюдается в точке, при которой теплоемкость в магнитном поле равна теплоемкости в нулевом поле, т. е.  $C_P(T, 0) = C_P(T, H)$ , и эта точка в случае ферромагнитного фазового перехода всегда находится вблизи или выше температуры максимума теплоемкости. Если построить график зависимости  $T_{peak}(T)$  при различных значениях магнитного поля  $H$ , то экстраполированное к нулевому полю значение  $T_{peak}$  магнитокалорического эффекта совпадает с  $T_C$  данного материала. Фактически это означает, что температура  $T_{peak}$  магнитокалорического эффекта в слабых магнитных полях равна  $T_C$ . Полученные таким образом значения  $T_C$  для полей  $\Delta H = 500$  Э приведены в табл. 3, а сами экспериментальные данные для одного образца приведены на рис. 9. В этой же таблице для сравнения приведены и значения  $T_C$ , полученные на основе анализа данных  $C_P(T)$ . Как следует из таблицы, определенные обоими методами значения  $T_C(x)$  примерно совпадают друг с другом и с литературными данными [14, 22, 24] и имеют общую тенденцию:  $T_C$  растет с ростом уровня легирования для всего интервала  $x = 0.05–0.175$ .

В то же время имеются сведения о том, что в некоторых одновалентно замещенных манганитах зависимость  $T_C(x)$  проходит через макси-

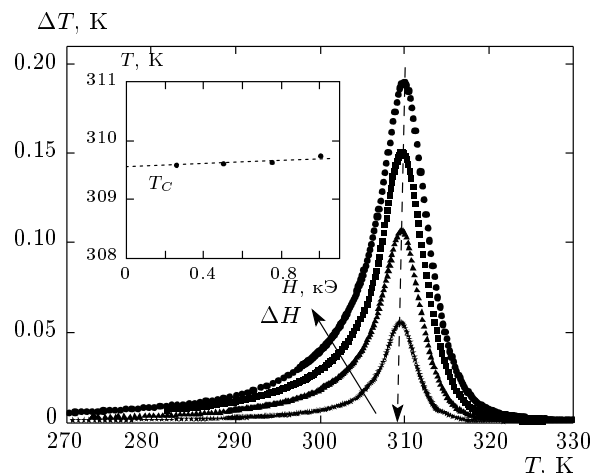


Рис. 9. Иллюстрация определения  $T_C$  по данным МКЭ для образца  $\text{La}_{0.87}\text{K}_{0.13}\text{MnO}_3$

мум [39–41]. Наблюдаемые расхождения могут быть обусловлены относительно большой разницей в ионных радиусах La и K. Уровень легирования  $x$  влияет на  $T_C$  путем изменения среднего ионного радиуса  $A$ -катионов  $\langle r_A \rangle$  и возникновением беспорядка, связанного с различием в ионных радиусах катионов в  $A$ -подрешетке, определяемого как

$$\sigma^2 = \sum x_i^2 r_i^2 - \langle r_A \rangle^2,$$

$x_i$  — концентрация  $i$ -катиона,  $r_i$  — радиус  $i$ -катиона. Оба эти фактора по разному влияют на  $T_C$ : рост параметра беспорядка  $\sigma^2$  приводит к ослаблению обменного взаимодействия и уменьшению  $T_C$ , а рост  $\langle r_A \rangle$  вызывает увеличение  $T_C$  [42, 43]. Наблюдаемое на опыте увеличение  $T_C$  с ростом  $x$  может означать лишь то, что влияние роста  $\langle r_A \rangle$  на  $T_C$  в указанном интервале концентраций калия превышает влияние, связанное с локальными искажениями кристаллической решетки. Действительно, большая разница в ионных радиусах La и K ( $r_{\text{La}^{3+}} = 1.18 \text{ \AA}$ ,  $r_{\text{K}^+} = 1.52 \text{ \AA}$ ) приводит к быстрому росту  $\langle r_A \rangle = (1 - x)r_{\text{La}^{3+}} + xr_{\text{K}^+}$  в процессе легирования, выпрямлению связи Mn–O–Mn, усилению обменного взаимодействия, а следовательно, и к росту  $T_C$ .

Относительно небольшие значения МКЭ в  $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{MnO}_3$  в сильных магнитных полях указывают на то, что у этой системы нет перспектив в качестве магнитокалорического материала для создания бытовых холодильных устройств. Но в то же время приведенная величина МКЭ ( $\Delta T/\Delta H$ ) в слабых полях весьма значительна и почти не уступает данным для Gd. Поэтому эти материалы



могут оказаться весьма перспективными в магнитном охлаждении, где не могут быть использованы массивные источники сильных магнитных полей. В частности, такое охлаждение может быть востребованным в охлаждении компьютеров, другой микроэлектронной аппаратуры, различных малогабаритных приборов и установок на космических аппаратах, в авиации и т. д., т. е. там, где другие методы охлаждения по тем или иным причинам неприемлемы. Кроме того, обладая таким же значением МКЭ в малых полях, что и гадолиний,  $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{MnO}_3$  существенно дешевле гадолиния, а температурные области, в которых МКЭ значителен, легко регулируются изменением концентрации калия.

Таким образом, МКЭ в манганитах  $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{MnO}_3$  исследован двумя независимыми методами: классическим прямым методом и методом модуляции магнитного поля. Обсуждены достоинства и недостатки каждого метода и причины наблюдаемых расхождений в результатах. Оцененные на основе данных по МКЭ  $T_C$  совпадают с данными других методов определения  $T_C$ . Показано, что точное измерение МКЭ в слабых магнитных полях позволяет оценить МКЭ в сильных полях.

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

## ЛИТЕРАТУРА

1. A. M. Tishin and Y. I. Spichkin, *The Magnetocaloric Effect and its Applications*, 1st ed. Institute of Physics, New York (2003).
2. V. K. Pecharsky and K. A. Gschneidner, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 4494 (1997).
3. Manh-Huong Phan and Seong-Cho Yu, *J. Magn. Magn. Mat.* **308**, 325 (2007).
4. A. Planes, L. Mañosa, and M. Acet, *J. Phys.: Cond. Matter* **21**, 233201 (2009).
5. M. Bejar, E. Dhahri, E. K. Hlil, and S. Heniti, *J. Alloy Comp.* **440**, 36 (2007).
6. P. Sarkar, P. Mandal, and P. Choudhury, *Appl. Phys. Lett.* **92**, 182506 (2008).
7. A. Biswas, T. Samanta, S. Banerjee, and I. Das, *J. Phys.: Cond. Matter* **21**, 506005 (2009).
8. M. S. Reis, V. S. Amaral, J. P. Araujo et al., *Phys. Rev. B* **71**, 144413 (2005).
9. W. Zhong, W. Chen, C. T. Au, and Y. W. Du, *J. Magn. Magn. Mat.* **261**, 238 (2003).
10. T. Tang, K. M. Gu, Q. Q. Cao et al., *J. Magn. Magn. Mat.* **222**, 110 (2000).
11. K. Q. Wang, Y. X. Wang, A. Junod et al., *Phys. Stat. Sol. B* **223**, 673 (2001).
12. I. K. Kamilov, A. G. Gamzatov, A. M. Aliev et al., *J. Phys. D: Appl. Phys.* **40**, 4413 (2007).
13. И. К. Камилов, А. Г. Гамзатов, А. М. Алиев и др., *ЖЭТФ* **132**, 885 (2007).
14. Soma Das and T. K. Dey, *Physica B* **381**, 280 (2006).
15. K. Q. Wang, Y. X. Wang, A. Junod et al., *Phys. Stat. Sol. (b)* **223**, 673 (2001).
16. C. Shivakumara and M. B. Bellakki, *Bull. Mater. Sci.* **32**, 443 (2009).
17. M. Bejar, R. Dhahri, E. Dhahri, M. Balli, and E. K. Hlil, *J. Alloy Comp.* **442**, 136 (2007).
18. Soma Das and T. K. Dey, *Bull. Mater. Sci.* **29**, 633 (2006).
19. Wu Jian and Zhang Shi-Yuan, *Chin. Phys. Lett.* **21**, 382 (2004).
20. W. Zhong, W. Chen, W. P. Ding et al., *Eur. Phys. J. B* **3**, 169 (1998).
21. И. К. Камилов, А. Г. Гамзатов, А. Б. Батдалов, А. С. Манкевич, И. Е. Корсаков, *ФТТ* **52**, 735 (2010).
22. W. Zhong, W. Chen, W. P. Ding et al., *J. Magn. Magn. Mat.* **195**, 112 (1999).
23. Soma Das and T. K. Dey, *J. Alloy Comp.* **440**, 30 (2007).
24. Soma Das and T. K. Dey, *J. Phys.: Cond. Matter* **18**, 7629 (2006).
25. J. Hadermann, A. M. Abakumov, S. V. Rompaey, A. S. Mankevich, and I. E. Korsakov, *Chem. Mater.* **21**, 2000 (2009).
26. S. Zouari, A. Cheikh-Rouhou, P. Strobel, M. Pernet, and J. Pierre, *J. Alloy Comp.* **333**, 21 (2002).
27. Ш. Б. Абдулвагидов, Г. М. Шахшаев, И. К. Камилов, *ПТЭ* **5**, 134 (1996).
28. А. М. Алиев, А. Б. Батдалов, В. С. Калитка, Письма в *ЖЭТФ* **90**, 736 (2009).

- 29.** А. Г. Гамзатов, А. Б. Батдалов, А. М. Алиев и др., Письма в ЖЭТФ **91**, 369 (2010).
- 30.** L. E. Hueso, P. Sande, D. R. Miguens et al., J. Appl. Phys. **91**, 9943 (2002).
- 31.** W. Zhong, W. Chen, C. T. Au, and Y. W. Du, J. Magn. Magn. Mat. **261**, 238 (2003).
- 32.** Nguyen Chau, Hoang Nam Nhat, Nguyen Hoang Luong et al., Physica B **327**, 270 (2003).
- 33.** Soma Das and T. K. Dey, Sol. St. Comm. **134**, 837 (2005).
- 34.** G. C. Lin, X. L. Yu, Q. Wei, and J. X. Zhang, Mat. Lett. **59**, 2149 (2005).
- 35.** H. Oesterreicher and F. T. Parker, J. Appl. Phys. **55**, 4334 (1984).
- 36.** V. Franco, J. S. Blarguez, and A. Conde, Appl. Phys. Lett. **89**, 222512 (2006).
- 37.** V. Franco, A. Conde, M. D. Kuz'min, and J. M. Romero-Enrique, J. Appl. Phys. **105**, 07A917 (2009).
- 38.** A. M. Tishin, K. A. Gschneidner, Jr. and V. K. Pecharsky, Phys. Rev. B **59**, 503 (1999).
- 39.** S. K. Srivastava and S. Ravi, J. Phys.: Cond. Matter **20**, 505212 (2008).
- 40.** Manjusha Battabyal and T. K. Dey, Physica B: Cond. Matter **367**, 40 (2005).
- 41.** Wei Zhong, Wei Chen, Weiping Ding et al., Sol. St. Comm. **106**, 55 (1998).
- 42.** C. Martin, A. Maignan, M. Hervieu, and B. Raveau, Phys. Rev. B **60**, 12191 (1999).
- 43.** Lide M. Rodriguez-Martinez and J. Paul Attfield, Phys. Rev. B **54**, R15622 (1996).