

МАГНИТОКАЛОРИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ В МАНГАНИТАХ

Л. И. Королева^{a*}, Д. М. Защиринский^a, А. С. Морозов^a, Р. Шимчак^b

^aМосковский государственный университет им. М. В. Ломоносова
119991, Москва, Россия

^bИнститут физики Польской академии наук
02668, Варшава, Польша

Поступила в редакцию 16 января 2012 г.

Изучен магнитокалорический эффект (МКЭ) в соединениях $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, $\text{Sm}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$ и $\text{PrBaMn}_2\text{O}_6$. Обнаружено, что во втором и третьем составах и в $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$ полученные прямым методом максимальные величины ΔT_{max} МКЭ много меньше рассчитанных из изменения магнитной части энтропии в районе температуры Кюри T_C или температуры Нееля T_N . В системе $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ при $0.1 \leq x \leq 0.3$ отрицательный вклад от антиферромагнитной (АФМ) части образца уменьшает ΔT_{max} и видоизменяет форму зависимости МКЭ, смещая ее максимум на 20–40 К выше T_C . Заниженные значения ΔT_{max} в районе $T_C = 130\text{--}142$ К наблюдались в поликристаллическом и монокристаллическом образцах $\text{Sm}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$, если охлаждение последних происходило на воздухе. Если же охлаждение происходило в атмосфере кислорода, который восстанавливает разорванные связи Mn–O–Mn и тем самым увеличивает в нем объем кластеров с АФМ-упорядочением SE-типа, то максимум на температурной зависимости МКЭ располагается при T_N для кластеров с АФМ-упорядочением SE-типа (243 К). Магнитное поле, прикладываемое к образцу при измерении МКЭ, переводит эти кластеры в ферромагнитное (ФМ) состояние и при $T = T_N$ разрушаются как те, так и другие. В составе $\text{PrBaMn}_2\text{O}_6$, в котором происходит АФМ–ФМ-переход при 231 К, на температурной зависимости МКЭ наблюдается резкий минимум при $T = 234$ К, в котором МКЭ отрицателен, и широкий максимум, захватывающий T_C . Абсолютная величина МКЭ в обоих экстремумах в несколько раз меньше рассчитанной из изменения магнитной энтропии. Эти явления объяснены существованием в указанных манганитах магнитно-неоднородного ФМ–АФМ-состояния.

1. ВВЕДЕНИЕ

Изменение температуры магнитного материала под действием адиабатического изменения магнитного поля называют магнитокалорическим эффектом (МКЭ). Этот эффект является физической основой технологии магнитного охлаждения. Применение магнитного охлаждения приведет к сокращению глобального потребления энергии и бытовой химии, что необходимо для уменьшения истончения озонового слоя Земли, и вскоре может стать альтернативой газового сжатия в холодильной технике. Поэтому в настоящее время много внимания уделяется поиску и изучению материалов, обладающих большим МКЭ при температурах, приближающихся к комнатной.

В манганитах МКЭ изучен мало. Известно лишь

несколько работ [1–15]. В большинстве указанных работ отмечается большое изменение магнитной энтропии в районе точки Кюри, даже большее, чем в гадолинии, в котором величина МКЭ достигает 5 К в магнитном поле 2 Тл, и поэтому, казалось бы, манганиты должны обладать большим МКЭ. Однако величина МКЭ, близкая к значению, наблюдаемому в гадолинии, отмечалась лишь для состава $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.15}\text{MnO}_3$ [9]. Она была получена прямым измерением МКЭ. Причина заниженных значений МКЭ в манганитах впервые была указана в нашей работе [7]. В перечисленных выше работах величина МКЭ ΔT вычислялась в основном из следующего выражения, описывающего МКЭ в области истинного намагничивания (парапроцесса):

$$\Delta T = - \int_0^{H_{\text{max}}} \frac{T}{c} \left(\frac{dM}{dT} \right)_H dH, \quad (1)$$

*E-mail: koroleva@phys.msu.ru

где M — намагниченность и c — теплоемкость. Известно, что изменение магнитной части энтропии ΔS_M при адиабатическом включении магнитного поля записывается в виде

$$\Delta S_M = \int_0^{H_{max}} \left(\frac{dM}{dT} \right)_H dH. \quad (2)$$

В большинстве экспериментальных работ по изучению МКЭ величина эффекта вычислялась из изменения магнитной части энтропии в районе температуры Кюри T_C и не учитывался тот факт, что манганиты — это магнитно-двухфазные ферромагнитные (ФМ)–антиферромагнитные (АФМ) полупроводники [16], в которых в ФМ-части образца сосредоточены носители заряда из-за выигрыша в энергии s – d -обмена [17]. Как было показано нами ранее [18], в этом случае имеется слабая обменная связь между ФМ- и АФМ-частями образца, и поэтому величину МКЭ можно представить в виде

$$\Delta T = \Delta T_{FM} + \Delta T_{AFM}, \quad (3)$$

где ΔT_{FM} и ΔT_{AFM} — величины МКЭ ФМ- и АФМ-частей образца. Как видно из соотношений (1) и (3), величина ΔT_{FM} положительна, а ΔT_{AFM} отрицательна. В этом случае МКЭ, оцененный из резкого уменьшения намагниченности в районе температуры Кюри (соотношение (1)), будет соответствовать только ФМ-части образца и, следовательно, завышен из-за того, что в нем не учитывается отрицательный вклад ΔT_{AFM} . Поэтому в манганитах о величине и знаке МКЭ можно судить лишь по прямым измерениям этого эффекта.

В данной работе приводятся результаты исследований прямым методом МКЭ соединений $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, $\text{Sm}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$ и $\text{PrBaMn}_2\text{O}_6$, являющихся представителями трех классов манганитов: $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ ($\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$), $\text{Sm}_{0.5+x}\text{Sr}_{0.5-x}\text{MnO}_3$ ($0.05 \leq x \leq 0.10$) и слоистых манганитов $\text{PrBaMn}_2\text{O}_6$. В манганитах первого класса наблюдается магнитно-двухфазное состояние, состоящее из изолирующей АФМ-фазы и ФМ-фазы, в которой сосредоточены носители заряда [16–18]. С помощью изучения данных нейтронной и электронной дифракции, а также магнитных свойств системы $\text{Sm}_{0.5+x}\text{Sr}_{0.5-x}\text{MnO}_3$ ($x = 0.05, 0.10$) было установлено, что она содержит кластеры трех типов: ФМ-кластеры, АФМ-кластеры А-типа и АФМ-кластеры СЕ-типа. При этом в ФМ-кластерах сосредоточены носители заряда, а АФМ-кластеры А-типа лишены их. В АФМ-кластерах СЕ-типа имеет место зарядовое упорядочение [19–22]. В третьем

классе манганитов при понижении температуры наблюдаются два близко расположенных фазовых перехода: сначала происходит фазовый переход от парамагнитного к ФМ-состоянию, а затем — резкий переход от ФМ-состояния к АФМ-состоянию [23]. Также были исследованы магнитные свойства указанных выше составов манганитов, и из изменения магнитной части энтропии в районе температуры Кюри был рассчитан МКЭ. Проведенное сравнение величин МКЭ, полученных прямым методом и рассчитанных из изменения магнитной части энтропии, показало их различие.

2. ТЕХНИКА ЭКСПЕРИМЕНТА И ПРИГОТОВЛЕНИЕ ОБРАЗЦОВ

Монокристаллические образцы $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.100, 0.125, 0.175, 0.300$) и $\text{Sm}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$ были выращены методом бестигельной зонной плавки А. М. Балбашовым. Один из образцов $\text{Sm}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$ был охлажден на воздухе, а другой — в атмосфере кислорода. Фазовый состав и параметры решетки контролировались с помощью рентгеновского дифрактометра Siemens D5000. Образцы представляли собой однофазные перовскиты с орторомбической структурой (группа $Pnma$). Поликристаллические образцы $\text{Sm}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$ и $\text{PrBaMn}_2\text{O}_6$ были приготовлены и проанализированы О. Ю. Горбенко и А. Р. Каулем. Для получения однофазных образцов ими использовались стандартные керамические технологии. Для получения высокой степени кристаллографического упорядочения между ионами Pr и Ba в соединении $\text{PrBaMn}_2\text{O}_6$ проводились отжижки в атмосфере кислорода. В лучших образцах степень указанного порядка достигала 96 %.

МКЭ был измерен прямым методом. Магнитное поле H , создаваемое электромагнитом, при квазистатических измерениях изменялось от 0 до 14.2 кЭ. Из-за относительно высокой магнитной индукции электромагнита время ввода магнитного поля 14.2 кЭ немного превышало 4 с. Равновесная температура T образца измерялась медь-константановой термопарой перед и после ввода магнитного поля. Спай термопары помещался внутрь образца. Из соотношения (1) следует, что большая величина теплоемкости c в манганитах по сравнению с гадолинием приводит к уменьшению МКЭ и поэтому является источником большой ошибки. Следовательно, необходимо минимизировать тепловые потери. Это достигалось высоким вакуумом

(давление ниже 10^{-5} мм рт. ст.), тепловым экраном вокруг образца и использованием сверхтонкой проволоки в термопаре. Экспериментальная установка была проверена с помощью гадолиниевого образца чистоты 99.99%. В данной работе также изучены намагниченность образцов с помощью СКВИД- и вибрационного магнетометров и парамагнитная восприимчивость с помощью весового метода с электромагнитной компенсацией.

3. МАГНИТОКАЛОРИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ В СИСТЕМЕ $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$

На рис. 1 приведены температурные зависимости намагниченности M в магнитном поле 8.2 кЭ, а на рис. 2 — в том же магнитном поле температурные зависимости величины МКЭ $\Delta T_{exp}(T)$, измеренной прямым методом для системы монокристаллических образцов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.100, 0.125, 0.175, 0.300$). Там же представлена зависимость $\Delta T_{th}(T)$, рассчитанная с помощью соотношения (1) из намагниченности, представленной на рис. 1. При вычислениях предполагалось, что изменение теплоемкости под действием магнитного поля намного меньше изменения намагниченности в районе точки Кюри T_C , а величина c была взята из работы [24]. В этом случае определение ΔT_{th} сводилось к определению изменения магнитной части энтропии в районе T_C с помощью выражения (2). Производная dM/dT рассчитывалась интерполяцией по трем точкам после численного сглажи-

M , ед. СГСМ/г

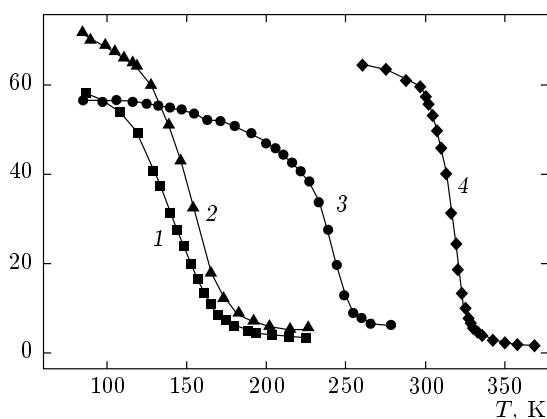


Рис. 1. Зависимости намагниченности от температуры в магнитном поле 8.2 кЭ для монокристаллических образцов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ при $x = 0.100$ (кривая 1), 0.125 (2), 0.175 (3), 0.300 (4)

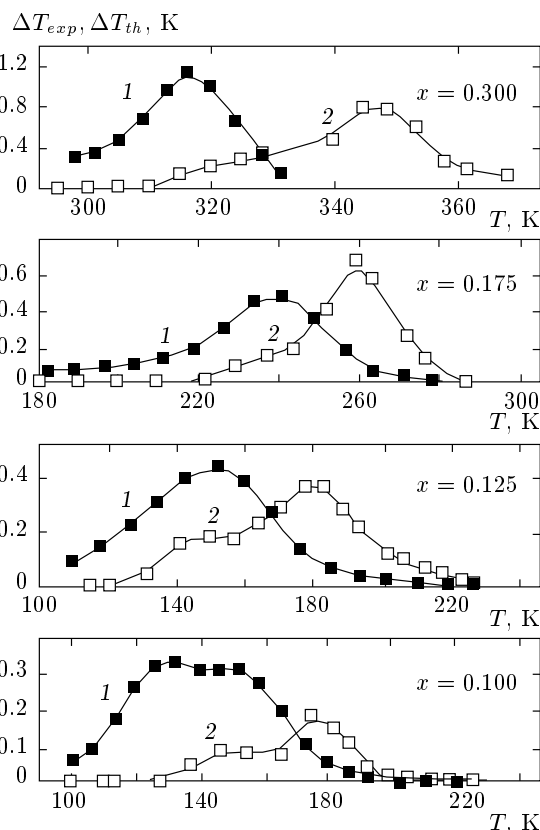


Рис. 2. Температурные зависимости МКЭ, полученные прямым методом ($\Delta T_{exp}(T)$ кривые 2) и рассчитанные по формуле (1) ($\Delta T_{th}(T)$ кривые 1) в поле 8.2 кЭ для монокристаллических образцов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$

вания кривых $M(T)$, представленных на рис. 1. Численное интегрирование в (2) проводилось методом Симпсона. Из рис. 2 видно, что максимумы на кривых $\Delta T_{exp}(T)$ и $\Delta T_{th}(T)$ для каждого состава расположены при разных температурах. Очевидно, что разность между кривыми $\Delta T_{exp}(T)$ и $\Delta T_{th}(T)$ дает вклад АФМ-части образца в экспериментально измеренный МКЭ. Он показан на рис. 3. Этот АФМ-вклад имеет характерную для антиферромагнетиков форму [25] — он отрицателен в районе температуры разрушения АФМ-порядка, а выше нее имеет место положительный МКЭ, характерный для парамагнетика.

Все сказанное выше справедливо для составов с $x \leq 0.175$, в которых имеется либо изолирующее магнитно-двухфазное состояние ($x = 0.100, 0.125$), либо проводящее ($x = 0.175$), но объем ФМ-фазы в последнем составе сравним с объемом АФМ-фазы. Однако в составе с $x = 0.300$ при низких темпе-

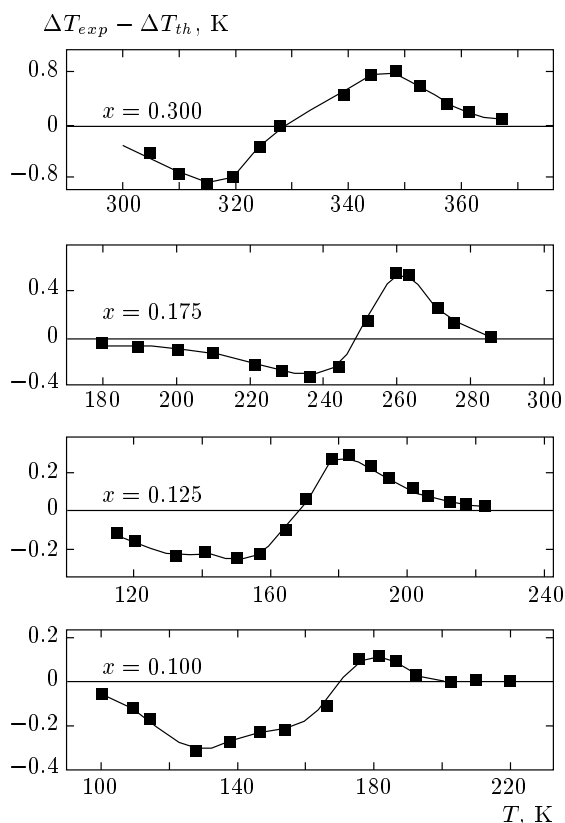


Рис. 3. Магнитокалорический эффект за счет разрушения АФМ-порядка в АФМ-фазе в поле 8.2 кЭ для монокристаллических образцов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$

ратурах ФМ-фаза занимает почти весь объем образца в отсутствие магнитного поля, хотя вклад в ΔT_{exp} от АФМ-части большой, как видно из рис. 3. По-видимому, это связано с тем, что в районе T_C в этом составе магнитная неоднородность сильно растет. Так, данные нейтронной дифракции [26], ЭПР [27], спектров поглощения [28] и других исследований, приведенные в обзоре [29], указывают на существование смешанного ФМ-АФМ-состояния вблизи T_C в составах с $0.17 \leq x \leq 0.3$. Температуры Кюри исследованных нами составов были определены как температуры максимумов на кривых $(dM/dT)(T)$, измеренных в слабом магнитном поле 100 Э. Они оказались равными 140, 150, 238 и 315 К соответственно для составов с $x = 0.100, 0.125, 0.175, 0.300$. Следует заметить, что понятие температур Кюри и Нееля весьма условно в магнитно-неоднородных магнетиках, какими являются рассматриваемые составы. Здесь это температуры разрушения магнитного порядка в ФМ- и АФМ-фазах образца. Из сравнения рис. 2 и 3 видно, что отри-

цательный МКЭ, происходящий от АФМ-части образца, понижает максимальную величину ΔT_{exp} , по сравнению с той, которая была бы, если бы в образце была одна ФМ-фаза, и смещает максимум на кривой $\Delta T_{exp}(T)$ выше T_C . В ФМ-металлах этот максимум обычно располагается при температуре Кюри [30]. Исключением является состав с $x = 0.175$, в котором максимальная величина ΔT_{exp} выше максимума на кривой $\Delta T_{th}(T)$. По-видимому, это связано с тем, что в этом составе магнитное поле в несколько килоэрстед переводит в нем АФМ-фазу в ФМ [31].

4. МАГНИТОКАЛОРИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ В $\text{Sm}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$

На рис. 4 показана температурная зависимость обратной парамагнитной восприимчивости $1/\chi$ трех образцов: монокристаллического, охлажденного на воздухе (образец А); монокристаллического, охлажденного в атмосфере кислорода (образец О) и поликристаллического (образец С). Видно, что температурная зависимость величины $1/\chi$ подчиняется закону Кюри-Вейсса с парамагнитными температурами Кюри Θ , равными 225, 270 и 230 К соответственно для образцов А, О и С. Как указано во Введении, соединение $\text{Sm}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$ содержит кластеры трех типов: ФМ с температурой Кюри $T_C = 126$ К, АФМ А-типа с температурой Нееля $T_{NA} \geq T_C$ и АФМ СЕ-типа с температурой Нееля

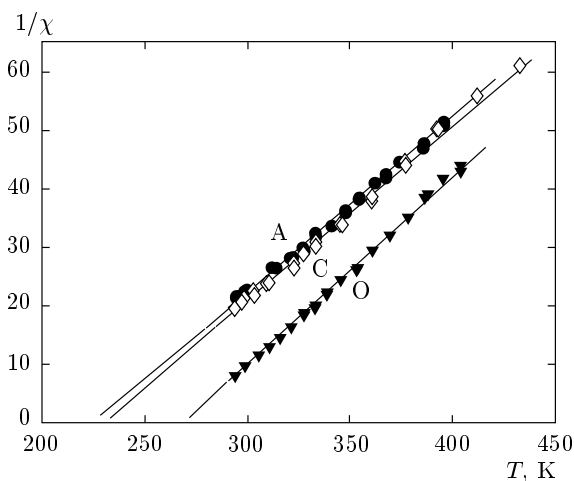


Рис. 4. Температурные зависимости обратной парамагнитной восприимчивости $\text{Sm}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$ для монокристаллических образцов, охлажденных на воздухе (образец А) и в атмосфере кислорода (образец О), и для керамического образца (образец С)

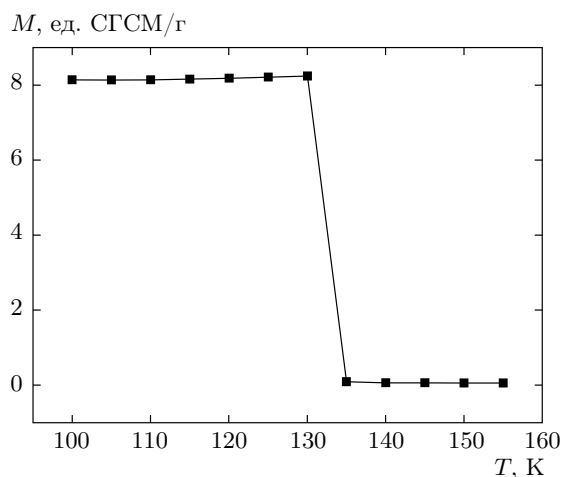


Рис. 5. Состав $\text{Sm}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$. Зависимость намагниченности от температуры в магнитном поле 100 Э монокристаллического образца О, охлажденного в атмосфере кислорода

$T_{NCE} \geq 180$ К; при этом в последних имеется зарядовое упорядочение.

На рис. 5 показана температурная зависимость намагниченности M , измеренная в слабом магнитном поле $H = 100$ Э для О-образца. Видно, что величина M резко убывает при температуре 134 К, т. е. это температура Кюри ФМ-кластеров. Подобным образом были определены температуры Кюри для образцов А и С; они оказались равными соответственно 130 и 142 К. Таким образом, величины Θ значительно выше температур T_C . Это указывает на то, что в области температур $T_C < T < \Theta$ присутствуют перечисленные выше магнитные кластеры, размер которых, возможно, меняется с температурой. Величины T_C и Θ для образцов А, О и С представлены в таблице.

На рис. 6 приводятся зависимости намагниченности от температуры и магнитного поля в сильных магнитных полях до 70 кЭ для образца О. Аналогичные кривые были получены для образцов А и С. Указанные измерения проводились на двух образцах, вырезанных из монокристаллов А и О в форме одинаковых параллелепипедов. Самое длинное ребро было параллельно оси c или плоскости ab орторомбической структуры и во время измерения намагниченности было параллельно магнитному полю. Кривые $M(T)$ и $M(H)$ для обоих параллелепипедов как для образца А, так и для образца О практически не различались, что свидетельствует об отсутствии в них магнитной анизотропии. Переход от фазы со спонтанной намагниченностью к парамаг-

нитной фазе сильно размыт (см. рис. 6а). Как указывалось выше, это связано с присутствием в образце магнитных кластеров трех типов. На изотермах намагниченности выше точки Кюри (см. рис. 6б) сначала наблюдается линейное возрастание, вызванное намагничиванием АФМ-кластеров, а затем в области $H_{c1} \leq H \leq H_{c2}$ резкий скачок, вызванный переходом АФМ-кластеров СЕ-типа в ФМ-состояние. Зависимость намагниченности от магнитного поля становится линейной при температуре $T \approx 240$ К (см. рис. 6в), которую можно считать температурой одновременного разрушения АФМ-порядка СЕ-типа T_{NCE} и зарядового упорядочения. При разрушении последнего происходит существенная перестройка кристаллической решетки, т. е. это аналог фазового перехода первого рода [29].

На рис. 7 показаны температурные зависимости МКЭ, полученные прямым методом в магнитном поле 14.2 кЭ для монокристаллических образцов А и О и поликристаллического образца С. Кривая для образца А имеет максимум при $T_{max} = 143.3$ К и минимум при $T_{min} = 120$ К с $\Delta T = 0.8$ К в максимуме и $\Delta T = -0.1$ К в минимуме (рис. 7а). Максимум на кривой $\Delta T(T)$ наблюдается также в образце С при $T_{max} = 143$ К с максимальным значением ΔT , равным 0.41 К (рис. 7в), и в образце О с $\Delta T = 0.41$ К при $T_{max} = 243$ К (рис. 7б). В то же время отрицательные значения МКЭ на кривых $\Delta T(T)$ для образцов С и О отсутствуют. На рис. 8 показана зависимость $\Delta T(H)$ при $T_{max} = 143$ К для образца А; подобная зависимость $\Delta T(H)$ при $T = T_{max}$ наблюдалась и в образцах О и С.

Как видно из соотношения (1), описывающего МКЭ в районе парапроцесса, МКЭ положителен при разрушении ФМ-упорядочения и отрицателен при разрушении АФМ-упорядочения. Очевидно, что максимумы на кривых $\Delta T(T)$ для образцов А и С связаны с резким уменьшением намагниченности ФМ-кластеров в районе их точки Кюри, тогда как разрушение АФМ-упорядочения в кластерах с АФМ-упорядочением А-типа вызывает появление минимума на кривой $\Delta T(T)$ для монокристаллического образца А. Вполне возможно, что это разрушение АФМ-порядка продолжается в районе максимума на кривой $\Delta T(T)$, понижая его, т. е. вклад от разрушения АФМ-порядка в кластерах с А-типом АФМ-порядка в суммарный МКЭ образца уменьшает его величину и немного сдвигает максимум в сторону более высоких температур, вследствие чего он наблюдается не при температуре Кюри, как в большинстве МКЭ-материалов [30], а немного выше нее.

Очевидно, что в более сильных магнитных по-

Таблица. Магнитокалорический эффект и магнитные характеристики составов $\text{Sm}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$ и $\text{PrBaMn}_2\text{O}_6$

Состав	T_C (T_N), К	Θ , К	ΔT_{exp} , К	T_{max} (T_{min}) (эксп.), К	ΔS_M , Дж/кг·К	ΔT_{th} , К	T_{max} (теор.), К
$\text{Sm}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$ образец А	130	225	0.75	133	15.93	6.7	138
$\text{Sm}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$ образец О	134	270	0.40	243	12.62	5.3	144
$\text{Sm}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$ образец С	142	230	0.40	142	8.98	3.8	146
$\text{PrBaMn}_2\text{O}_6$ поликристалл	(231)	297	-0.20	(236)	-5.06	-5.9*	234

Примечание. *При расчете ΔT_{th} величина теплоемкости бралась из работы [32].

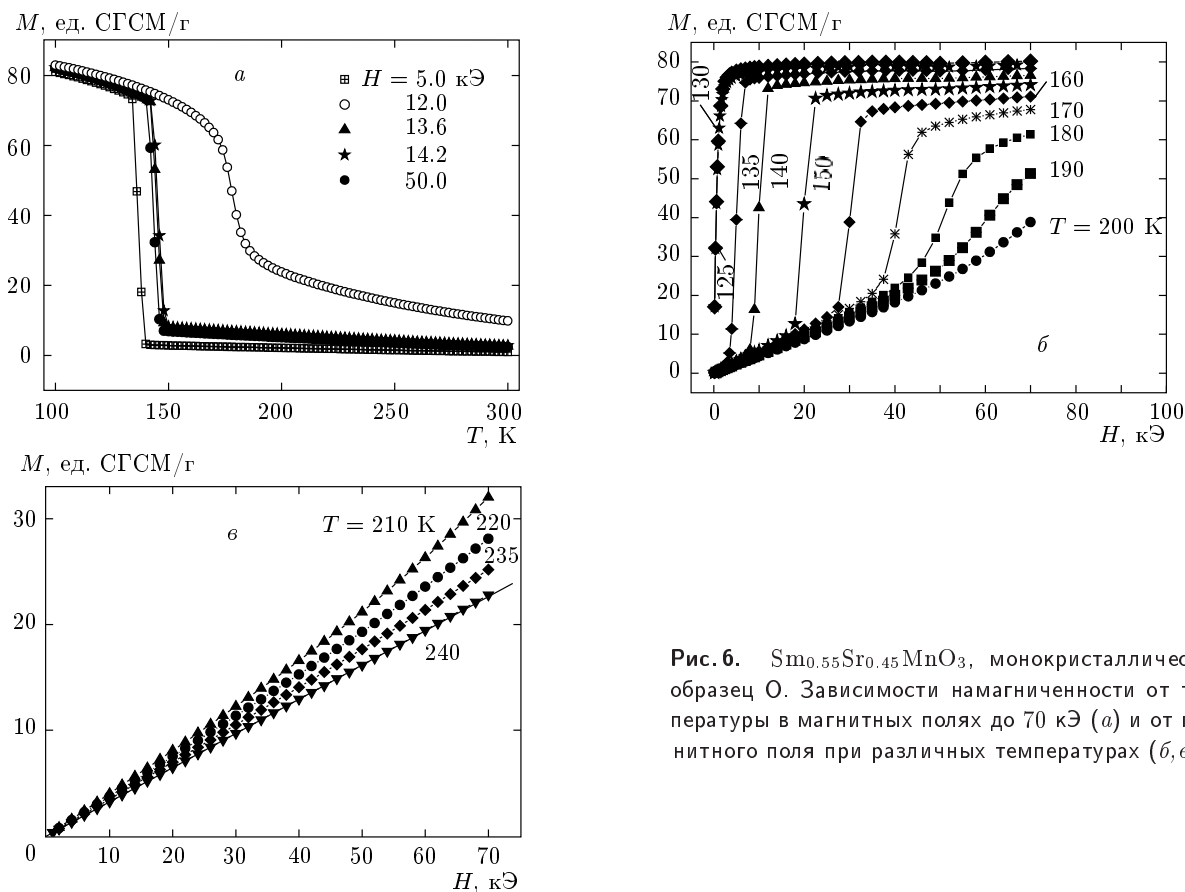


Рис. 6. $\text{Sm}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$, монокристаллический образец О. Зависимости намагниченности от температуры в магнитных полях до 70 кЭ (а) и от магнитного поля при различных температурах (б, в)

лях в $\text{Sm}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$ можно достичь значительно более высоких величин МКЭ. Об этом свидетельствует тот факт, что, как видно из рис. 8, максимальная величина МКЭ растет с ростом H в исследу-

дованном интервале магнитных полей до 14.2 кЭ, причем скорость этого роста при $H > 8$ кЭ выше, чем при $H < 8$ кЭ. Как видно из рис. 6б, в этом составе наблюдается скачкообразное возрастание

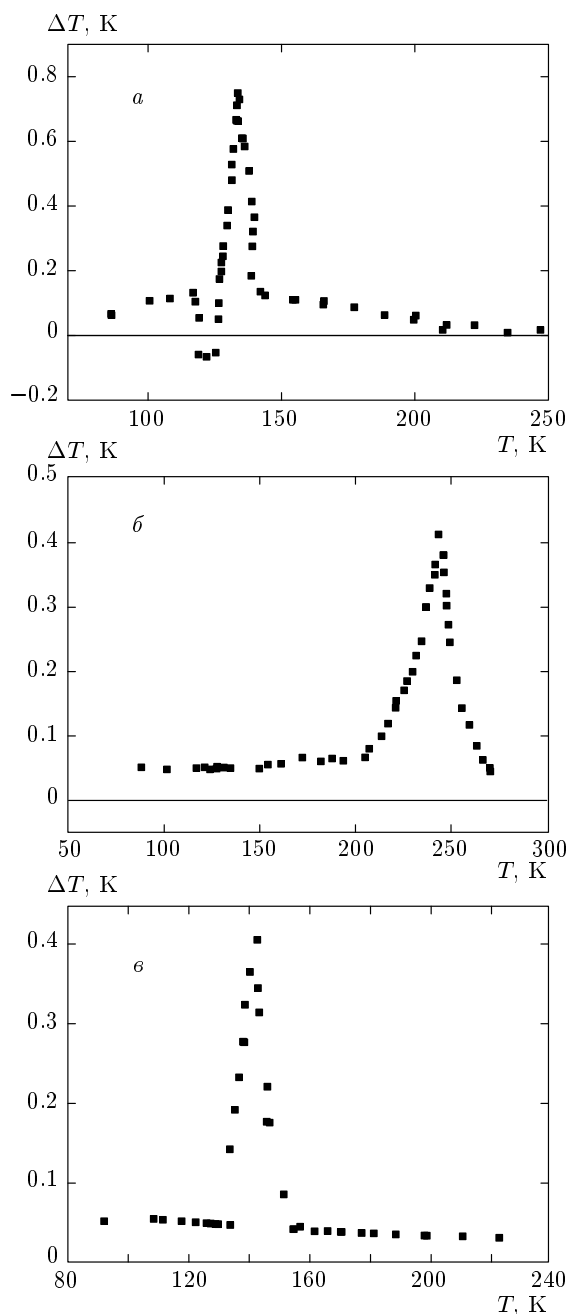


Рис. 7. Состав $\text{Sm}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$. Температурные зависимости МКЭ в магнитном поле 14.2 кЭ для монокристаллических образцов А, охлажденного на воздухе (а), и О, охлажденного в атмосфере кислорода (б), а также для поликристаллического образца С (в)

ние намагниченности в некотором интервале критических полей $H_{c1} < H < H_{c2}$, величины которых линейно возрастают с ростом температуры. Этот скачкообразный рост связывается с переходом

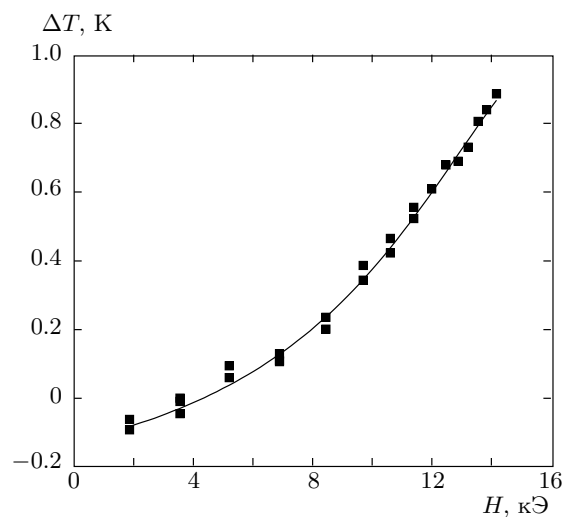


Рис. 8. Состав $\text{Sm}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$. Зависимость МКЭ от магнитного поля при 143 К для монокристаллического образца А

АФМ-кластеров СЕ-типа в ФМ-состояние. Из сравнения рис. 6б и 8 видно, что интервал магнитных полей $8 \text{ кЭ} < H < 14.2 \text{ кЭ}$, в котором МКЭ возрастает быстрее, чем при $H < 8 \text{ кЭ}$, располагается в районе критических полей $H_{c1} < H < H_{c2}$ и $H_{c2} > 14.2 \text{ кЭ}$.

Следует заметить, что максимум МКЭ для монокристаллического образца О, охлажденного в атмосфере кислорода, располагается значительно выше T_C , при $T_{max} = 243 \text{ К}$, и очень близко к $T = 240 \text{ К}$, при которой термически разрушается зарядовое упорядочение и АФМ-порядок СЕ-типа, а значит, исчезает и ФМ-фаза, образовавшаяся в результате перехода под действием магнитного поля АФМ-фазы СЕ-типа. По-видимому, отжиг образца О в атмосфере кислорода закрывает разорванные связи Mn-V-Mn (здесь V — вакансия) и тем самым приводит к стабилизации АФМ-фазы СЕ-типа, которая становится доминирующей в образце. Следует заметить, что МКЭ в районе 243 К положителен, а значит, он связан с разрушением ФМ-фазы, образовавшейся под действием магнитного поля в результате перехода АФМ-фазы СЕ-типа в ФМ-состояние. В пользу предположения о значительно большем объеме АФМ-фазы СЕ-типа в образце О, чем в образцах А и С, свидетельствует тот факт, что скачки на изотермах намагниченности в образце О начинаются при более низких температурах и кончаются при более высоких, чем для образцов А и С, а критические поля H_{c1} при одной и той же температуре меньше в образце О, чем в образцах А и С.

Из спонтанной намагниченности для всех образцов было рассчитано значение МКЭ с помощью соотношений (1), (2), при этом величина теплоемкости была взята из работы [32]. Максимальные величины рассчитанных значений МКЭ и измеренных прямым методом представлены в таблице. Там же приводятся температуры Кюри, парамагнитные точки Кюри и температуры максимумов МКЭ. Видно, что рассчитанные величины МКЭ примерно в 9 раз больше величин, определенных прямым методом. Это свидетельствует о том, что в соединениях $\text{Sm}_{0.5+x}\text{Sr}_{0.5-x}\text{MnO}_3$ ($0.05 \leq x \leq 0.10$) величину МКЭ нужно определять только прямым методом, а величина эффекта сильно зависит от условий приготовления образца.

5. МАГНИТОКАЛОРИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ В $\text{RPrBaMn}_2\text{O}_6$

Прямым методом изучен МКЭ в слоистом манганите $\text{RPrBaMn}_2\text{O}_6$, в котором ионы Rr и Ba кристаллографически упорядочены. Кристаллическая структура этого соединения представлена на рис. 9. Как показано в работе [23], в которой впервые был синтезирован и изучен этот состав, его магнитные свойства сильно зависят от степени упорядочения катионов Rr и Ba. В работе [23] на основании изучения магнитной восприимчивости, спектров нейтронной и электронной дифракции было показано, что в составе со степенью упорядочения 96 % имеются два магнитных фазовых перехода: парамагнетик–ферромагнетик при $T_C = 303$ К и ферромагнетик–антиферромагнетик при $T_N = 252$ К. С понижением степени кристаллографического упорядочения происходит увеличение числа фрустрированных связей, и в полностью разупорядоченном составе наблюдается состояние спинового стекла.

В настоящей работе изучен образец, в котором степень кристаллографического порядка достигала 96 %. Для этого образца на рис. 10 показаны температурные зависимости намагниченности в нескольких магнитных полях и обратной парамагнитной восприимчивости $1/\chi$. Температурная зависимость парамагнитной восприимчивости (рис. 10б) подчиняется закону Кюри–Вейсса с парамагнитной температурой Кюри $\Theta = 297.5$ К, которая близка к температуре Кюри $T_C = 295$ К. Величина T_C была определена как температура наибольшей производной dM/dT из кривой $M(T)$ в магнитном поле 14.2 кЭ. Как и в работе [23], на кривой $M(T)$ наблюдается резкое уменьшение намагниченности при

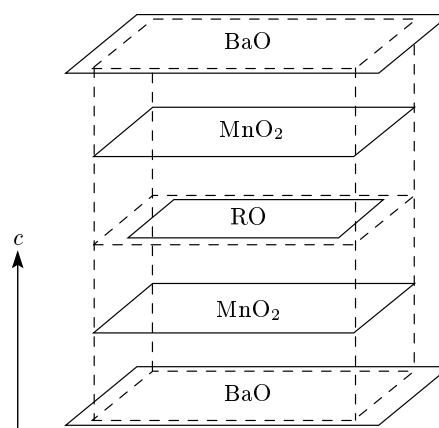
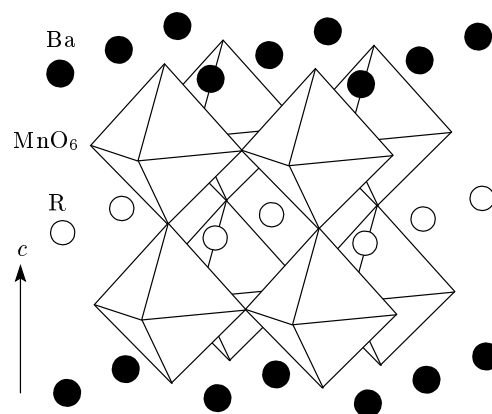


Рис. 9. Кристаллическая структура $\text{RPrBaMn}_2\text{O}_6$ ($R = \text{Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Te}$)

температуре Нееля $T_N = 231$ К (рис. 10а). Наблюдаются заниженные значения намагниченности в фазе со спонтанной намагниченностью. Так, магнитные моменты, рассчитанные из максимальной намагниченности на кривых $M(T)$ при $H = 50$ кЭ и $H = 14.2$ кЭ (рис. 10а), соответственно равны $4.9\mu_B$ и $4.2\mu_B$ на химическую формулу. Такой магнитный момент приходится на три магнитных иона (Mn^{3+} , Mn^{4+} , Pr^{3+}), которые входят в химическую формулу и имеют магнитные моменты соответственно $4\mu_B$, $3\mu_B$ и $3\mu_B$. Этот экспериментальный момент много меньше того, который был бы при полном ФМ-упорядочении магнитных моментов, что свидетельствует о том, что в фазе со спонтанной намагниченностью присутствуют нанобласти с фрустрированными связями.

На рис. 11 приводится температурная зависимость МКЭ этого состава в магнитном поле 14.2 кЭ. Из этого рисунка видно, что на кривой $\Delta T(T)$ на-

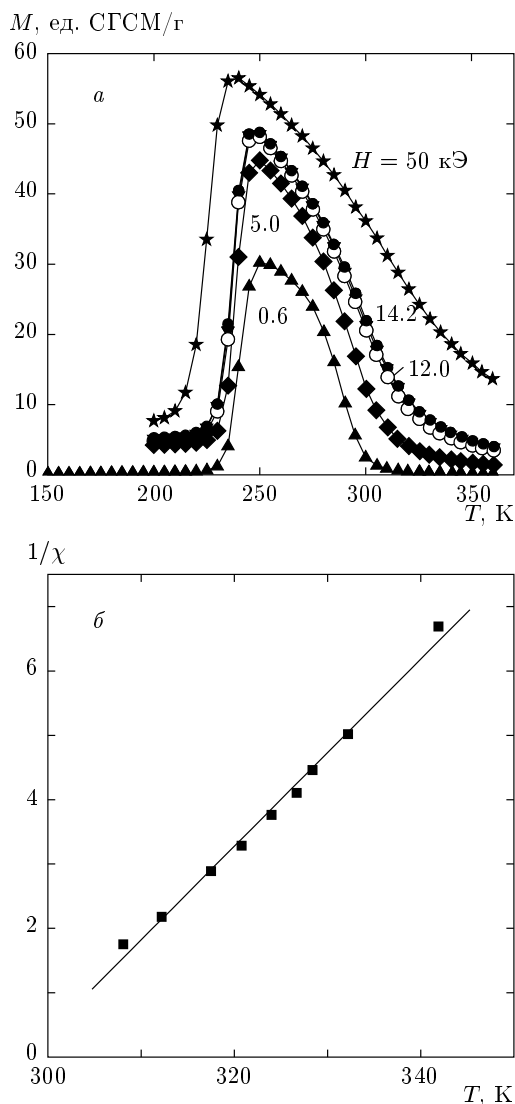


Рис. 10. Температурные зависимости намагниченности (а) и обратной парамагнитной восприимчивости (б) для поликристаллического образца $\text{PrBaMn}_2\text{O}_6$

блюдается широкий максимум в районе 291 К, который захватывает $T_C = 295$ К, и острый минимум при $T = 234$ К, близкой к $T_N = 231$ К. Однако величина МКЭ как в максимуме, так и в минимуме не велика: она достигает 0.13 К в максимуме и -0.2 К в минимуме. Как видно из таблицы, величина ΔT_{th} , полученная с помощью соотношения (2) при переходе от антиферромагнитного к ферромагнитному состоянию, равна -5.9 К. Ее абсолютная величина много больше $|\Delta T_{exp}|$ в минимуме. Очевидно, что малые величины МКЭ как в максимуме, так и в минимуме вызваны тем, что в антиферромагнит-

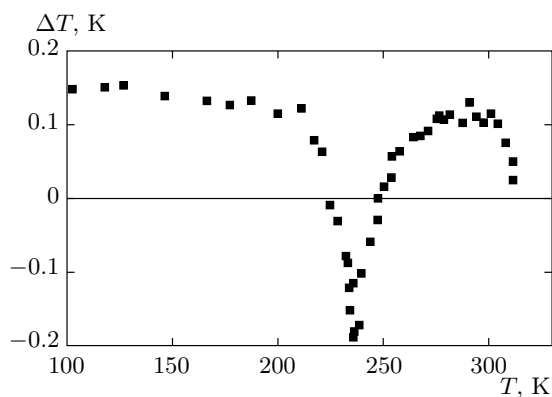


Рис. 11. Температурная зависимость МКЭ в магнитном поле 14.2 кЭ для поликристаллического образца $\text{PrBaMn}_2\text{O}_6$

ной фазе присутствуют ферромагнитные взаимодействия, а в фазе со спонтанной намагниченностью — антиферромагнитные взаимодействия.

6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе прямым методом изучен магнитокалорический эффект (МКЭ) в составах $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, $\text{Sm}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$ и $\text{PrBaMn}_2\text{O}_6$, принадлежащих к трем классам манганитов: $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ ($\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$), $\text{Sm}_{0.5+x}\text{Sr}_{0.5-x}\text{MnO}_3$ ($0.05 \leq x \leq 0.10$) и RBaMn_2O_6 со слоистой кристаллической структурой. Из проведенных измерений намагниченности этих составов был рассчитан МКЭ, связанный с изменением магнитной части энтропии при разрушении спонтанной намагниченности в районе температуры Кюри в двух первых составах или с переходом от АФМ- к ФМ-состоянию в температуре Нееля в последнем составе. Оказалось, что величина рассчитанного МКЭ в несколько раз превышает абсолютную величину измеренного прямым методом МКЭ. Показано, что это различие связано с присутствием в манганитах с преобладающим ФМ-порядком областей с АФМ-порядком, а в манганитах с преобладающим АФМ-порядком — областей с ФМ-порядком. С другой стороны, заниженные значения МКЭ в манганитах свидетельствуют в пользу существования в манганитах магнитно-неоднородного ФМ-АФМ-состояния. Наличие колоссального магнитосопротивления и гигантской объемной магнитострикции [16, 31, 33, 34] указывает на то, что это магнитно-неоднородное состояние вызвано

сильным s - d -обменом и состоит из изолирующей АФМ-фазы и ФМ-фазы, в которой сосредоточены носители заряда [17].

Известно [30], что для получения большой величины МКЭ в металлах, например в гадолинии, необходима высокая чистота материала. Вполне вероятно, что примеси вносят АФМ-связи, которые и уменьшают МКЭ.

Авторы благодарны А. М. Балбашову, А. Р. Каулю и В. С. Калитке за приготовление образцов и их анализ.

ЛИТЕРАТУРА

- X. X. Zhang, J. Tajada, Y. Xin et al., Appl. Phys. Lett. **69**, 3596 (1996).
- Z. B. Guo, Y. W. Du, J. S. Zhu et al., Phys. Rev. Lett. **78**, 1142 (1997).
- W. Chen, W. Zhong, D. Houn et al., Phys. Lett. **15**, 134 (1998).
- X. Bohigas, J. Tejada, E. Del Barco et al., Appl. Phys. Lett. **73**, 390 (1998).
- V. K. Pecharsky and K. A. Gschneidner, J. Magn. Magn. Mater. **200**, 44 (1999).
- X. Bohigas, J. Tejada, M. L. Marinéz-Sarrion et al., J. Magn. Magn. Mater. **208**, 85 (2000).
- R. V. Demin and L. I. Koroleva, Phys. Lett. A **317**, 140 (2003).
- А. И. Абрамович, А. В. Мичурин, О. Ю. Горбенко, А. Р. Кауль, ФТТ **43**, 687 (2001).
- А. Г. Гамзатов, А. М. Алиев, А. Б. Батдалов и др., Письма в ЖТФ **32**, 16 (2006).
- Yi Lu, Nai-li Di, and Guang-jin Wang, J. Phys.: Condens. Matter. **16**, L243 (2004).
- D. L. Rosso, R. A. Silva, and A. Magnus, J. Appl. Phys. **97**, M317 (2005).
- I. K. Kamilov, A. G. Gamzatov, A. M. Aliev et al., J. Phys. D **40**, 4413 (2007).
- И. К. Камилов, А. Г. Гамзатов, А. Б. Батдалов, ФТТ **52**, 735 (2010).
- А. Г. Гамзатов, А. Б. Батдалов, А. М. Алиев, Письма в ЖЭТФ **91**, 369 (2010).
- Д. М. Защирицкий, Л. И. Королева, А. С. Морозов, ФТТ **53**, 295 (2011).
- Р. В. Демин, Л. И. Королева, Р. Шимчак, Г. Шимчак, Письма в ЖЭТФ **75**, 402 (2002).
- E. L. Nagaev, *Colossal Magnetoresistance and Phase Separation in Magnetic Semiconductors*, Imperial College Press, Singapore (2002).
- L. I. Koroleva and R. Szymczak, J. Phys. Chem. Sol. **64**, 1565 (2003).
- В. В. Рунов, Д. Ю. Чернышов, А. И. Курбаков и др., ЖЭТФ **118**, 1174 (2000).
- C. Martin, A. Maignan, M. Hervieu, and B. Raveau, Phys. Rev. B **60**, 12191 (1999).
- В. В. Рунов, Х. Глаттли, Г. В. Капица и др., Письма в ЖЭТФ **69**, 353 (1999).
- V. Runov, H. Glattli, G. Kapitsa et al., Physica B **276–278**, 795 (2000).
- T. Nakajima, H. Yoshizawa, and Y. Ueda, J. Phys. Soc. Jpn. **73**, 2283 (2004).
- G. L. Liu, J. S. Zhou, and J. B. Goodenough, Phys. Rev. B **64**, 1 (2001).
- Б. В. Знаменский, И. Г. Факидов, ФММ **13**, 312 (1962).
- M. Viret, H. Glattli, C. Fermon et al., Europhys. Lett. **42**, 301 (1998).
- V. A. Ivashin, J. Deisenhofer, H.-A. Krug von Nidda et al., Phys. Rev. B **61**, 6213 (2000).
- A. Machida, Y. Moritomo, and A. Nakamura, Phys. Rev. B **58**, 12540 (1998).
- E. Dagotto, T. Hotta, and A. Moreo, Phys. Rep. **344**, 1 (2001).
- A. M. Tishin, in: *Handbook of Magnetic Materials*, ed. by K. H. J. Buschop, Elsevier Sci. B.V., 12. p. 395 (1999).
- Л. И. Королева, *Магнитные полупроводники*, Изд-во физфака МГУ, Москва (2003).
- А. М. Алиев, Ш. Б. Абдулвагидов, А. Б. Батдалов и др., Письма в ЖЭТФ **72**, 668 (2000).
- А. И. Абрамович, Л. И. Королева, А. В. Мичурин, ЖЭТФ **122**, 1063 (2002).
- Л. И. Королева, Р. В. Демин, А. В. Козлов и др., ЖЭТФ **131**, 85 (2007).