

19,11

## Тепловые и магнитокалорические свойства манганитов $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$

© А.Б. Гаджиев<sup>1</sup>, А.Г. Гамзатов<sup>1</sup>, А.Б. Батдалов<sup>1</sup>, З.А. Хуршилова<sup>2</sup>, А.М. Алиев<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт физики им. Х.И. Амирханова ДФИЦ РАН, Махачкала, Россия

<sup>2</sup> Дагестанский государственный медицинский университет, Махачкала, Россия

E-mail: mr.gadzhiev.93@mail.ru, gamzatov\_adler@mail.ru

Поступила в Редакцию 8 июля 2021 г.

В окончательной редакции 13 июля 2021 г.

Принята к публикации 16 июля 2021 г.

Приведены результаты исследования влияния частичного замещения ионов  $\text{Sr}^{2+}$  ионами  $\text{Ba}^{2+}$  на теплофизические и магнитокалорические свойства манганита  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$  ( $x = 0; 0.02; 0.05$  и  $0.10$ ) в интервале температур  $100\text{--}400\text{ K}$  и в магнитном поле до  $1.8\text{ T}$ . Показано, что такое замещение приводит к значительному уменьшению  $T_C$ . В поведении температуропроводности  $\eta(T)$  и теплопроводности  $\kappa(T)$  вблизи  $T_C$  обнаружены минимумы, которые связаны как с рассеянием фононов на локальных искажениях кристаллической решетки, так и на спиновых флуктуациях. Абсолютные значения теплопроводности убывают с ростом параметра беспорядка. Магнитокалорический эффект проявляет слабую зависимость от уровня замещения ( $x$ ).

**Ключевые слова:** Магнитокалорический эффект, манганиты, фазовые переходы, теплоемкость, температуропроводность, теплопроводность.

DOI: 10.21883/FTT.2021.12.51661.28s

### 1. Введение

Допированные манганиты ( $\text{Re}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ , где  $\text{Re}$  — редкоземельный элемент,  $\text{A}$  — щелочноземельный металл), получившие широкую известность благодаря обнаруженному в них эффекту колоссального магнитосопротивления [1,2] все еще остаются в поле зрения исследователей в том числе из-за наблюдавшего в них магнитокалорического эффекта, сравнимого по величине с эффектом в лучших магнитокалорических материалах [3,4]. Магнитокалорический эффект представляет интерес как основа для создания технологии магнитного охлаждения, которой в последнее время уделяется значительное внимание [4]. Кроме того, манганиты являются модельными объектами для исследования фундаментальных свойств сильнокоррелированных электронных систем.

Свойства манганитов в основном определяются соотношением количества разновалентных ионов  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ , а так же важную роль в поведении теплофизических параметров играют такие микроскопические параметры как локальные искажения кристаллической решетки, характеризуемые параметром беспорядка  $\sigma^2 = \sum x_i r_i^2 - \langle r_A^2 \rangle$  вызванные различием в ионных радиусах и среднее значение ионных радиусов А-катионов  $\langle r_A \rangle = 0.7r_{\text{La}} + (0.3-x)r_{\text{Sr}} + xr_{\text{Ba}}$ , где  $r_{\text{La}}$ ,  $r_{\text{Sr}}$  и  $r_{\text{Ba}}$  радиусы ионов La, Sr и Ba соответственно.

Корреляция между изменениями  $\sigma^2$  и  $\langle r_A \rangle$  и теплофизическими свойствами обнаружена при исследовании манганита  $\text{Pr}_{0.7}\text{Sr}_{0.3-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  [5,6]. Кроме того, было

показано, что частичное замещение как в А подрешетке, так и в подрешетке Mn может быть использовано для улучшения магнитокалорических свойств [5–7]. В данной композиции ион  $\text{Sr}^{2+}$  замещается на ион меньшего радиуса  $\text{Ca}^{2+}$ , что создает „химическое давление“, приводящее к деформации (сжатию) кристаллической решетки и уменьшению как  $\sigma^2$  так и  $\langle r_A \rangle$ . Следствием такого замещения является ослабление обменных взаимодействий и как следствие уменьшение  $T_C$ . В данной работе рассматривается противоположная ситуация: ион меньшего радиуса  $\text{Sr}^{2+}$  замещается на ион большего радиуса  $\text{Ba}^{2+}$ , что должно привести к расширению кристаллической решетки и соответствующим изменениям в значениях  $\sigma^2$ , и  $\langle r_A \rangle$ . При расчетах брали значения ионных радиусов, соответствующие значению координационного числа 8:  $r_{\text{La}} = 1.18\text{ \AA}$ ,  $r_{\text{Sr}} = 1.26\text{ \AA}$ ,  $r_{\text{Ba}} = 1.42\text{ \AA}$  [8].

В настоящей работе приводятся результаты экспериментального исследования влияния частичного замещения Sr на Ba на теплоемкость, теплопроводность, температуропроводность и магнитокалорический эффект в системе  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$  ( $x = 0; 0.02; 0.05$  и  $0.10$ ) в интервале температур  $100\text{--}400\text{ K}$  и в магнитных полях до  $1.8\text{ T}$ .

### 2. Образцы и эксперимент

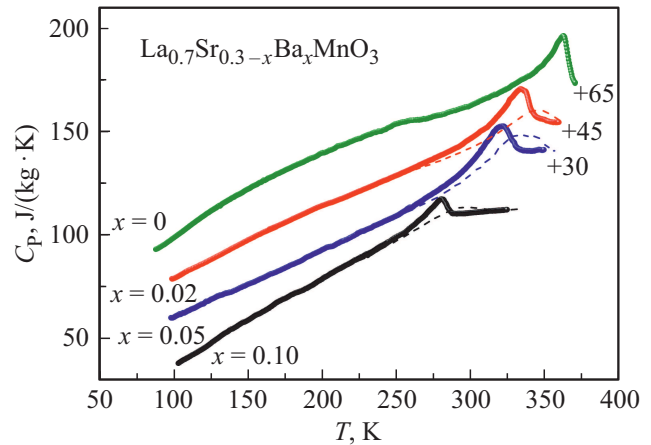
Образцы были изготовлены по стандартной керамической технологии [9]. Теплоемкость и температуропро-

водность измерялись методом ас-калориметрии и эти данные использовались для определения теплопроводности, которые связаны соотношением  $\kappa = \frac{d}{M} C_P \eta$ , где  $d$  — плотность образца,  $M$  — его молярная масса,  $C_P$  — теплоемкость,  $\eta$  — температуропроводность,  $\kappa$  — теплопроводность. Прямые измерения адиабатического изменения температуры  $\Delta T_{ad}$  при изменении магнитного поля проводились модуляционным методом [10]. Суть метода заключается в том, что к образцу прикладывается переменное магнитное поле, которое благодаря магнитокалорическому эффекту индуцирует периодическое изменение температуры образца. Это изменение температуры регистрируется синхронным детектором посредством дифференциальной термопары, один спай которой приклеен к исследуемому образцу, другой — к медному блоку. Частота изменения переменного магнитного поля в данном эксперименте составляла 0.2 Hz. Данная методика позволяет регистрировать изменение температуры с точностью не хуже  $10^{-3}$  K. Переменное магнитное поле напряженностью 1.8 T создавалось источником магнитного поля производства фирмы АМТиС. В качестве термодатчиков использовались медь-константановые и хромель-константановые термопары.

### 3. Результаты и обсуждения

Для установления связи между физическими свойствами и микроскопическими параметрами  $\sigma^2$  и  $\langle r_A \rangle$  были рассчитаны значения последних в зависимости от  $x$ , которые приведены в таблице, температура Кюри определена по максимуму аномалии теплоемкости.

Из таблицы видно, что замещение иона меньшего радиуса (Sr) на ион большего радиуса (Ba) приводит к росту среднего ионного радиуса  $\langle r_A \rangle$  и параметра беспорядка  $\sigma^2$ . Следует отметить, что  $\langle r_A \rangle$  и  $\sigma^2$  поразному сказываются на магнитные и теплофизические свойства манганита. Рост среднего ионного радиуса сопровождается увеличением угла Mn–O–Mn, что приводит к росту  $T_C$  — это означает усиление интенсивности обменных взаимодействий. В то же время, искажение кристаллической решетки вызванное разбросом в ионных радиусах А-катионов, которые ассоциируются с  $\sigma^2$ , в данном случае вызывают увеличение объема элементарной ячейки и удлинению длин связей Mn–O [11–13], что должно привести к ослаблению обменных взаимодействий и уменьшению  $T_C$ . В общем



**Рис. 1.** Температурная зависимость теплоемкости для  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$  при  $H = 0$  (точки) и при  $H = 1.8 \text{ T}$  (пунктирные линии). Для наглядности кривые  $C_P$  смещены на указанные единицы  $C_P$ .

случае, когда при замещении меняется и  $\langle r_A \rangle$  и  $\sigma^2$  зависимость  $T_C = f(\langle r_A \rangle, \sigma^2)$  имеет сложный характер. Можно предположить, что наблюдаемое уменьшение величины  $T_C$  с ростом  $x$  связано с превалированием влияния параметра беспорядка  $\sigma^2$  над ростом среднего ионного радиуса.

Рассмотрим более подробно, как такое замещение сказывается на поведении таких макроскопических параметров, как теплоёмкость, температуропроводность, теплопроводность и магнитокалорический эффект. На рис. 1 представлены результаты измерения температурной зависимости теплоемкости для системы  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$  при  $H = 0$  и  $H = 1.8 \text{ T}$ . Для всех образцов наблюдается ярко выраженные аномалии, связанные с фазовым переходом ферромагнетик-парамагнетик (ФМ–ПМ), с максимумом при температурах  $T_C = 362, 343, 324$  и  $280 \text{ K}$  для  $x = 0, 0.02, 0.05$  и  $0.1$  соответственно. Как видим, из рисунка, магнитное поле подавляет аномалии и смещает температуру максимума в сторону высоких температур. Увеличение концентрации Ba приводит к смещению  $T_C$  в сторону низких температур. Связано это с уменьшением обменного взаимодействия между ионами марганца вследствие увеличения расстояния между магнитоактивными атомами при замещении ионов стронция ионами бария с большим ионным радиусом.

Из данных теплоемкости были получены температурные зависимости аномальной части теплоемкости и изменения энтропии фазового перехода при  $H = 0$ , которые приведены на рис. 2, a и b. Аномальная часть теплоемкости определялась как  $\Delta C_P(T) = C_P - C_{ph}$ , где  $C_{ph}$  — решеточный вклад, полученный путем экстраполяции дебаевской кривой теплоемкости,  $C_P$  — измеренная величина теплоемкости. Как видно из рис. 2, a, максимальное значение скачка теплоемкости в области фазового перехода составляет  $\Delta C_P \approx 28 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$  для образца с  $x = 0$

Некоторые параметры системы  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$

$x$	$T_C$ , K	$\langle r_A \rangle$ , Å	$\sigma^2$ , Å <sup>2</sup>
0	362	1.2040	$1.2 \cdot 10^{-3}$
0.02	343	1.2072	$2.1 \cdot 10^{-3}$
0.05	324	1.2120	$2.9 \cdot 10^{-3}$
0.10	280	1.2200	$5.3 \cdot 10^{-3}$

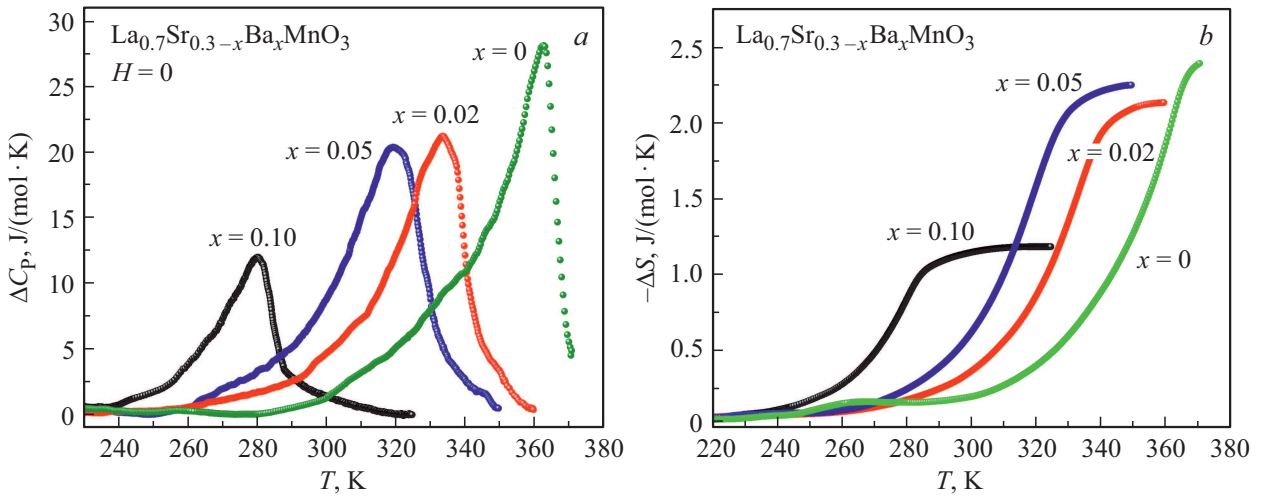


Рис. 2. а) Температурная зависимость аномальной части теплоемкости (а) и изменения энтропии фазового перехода при  $H = 0$  (b).

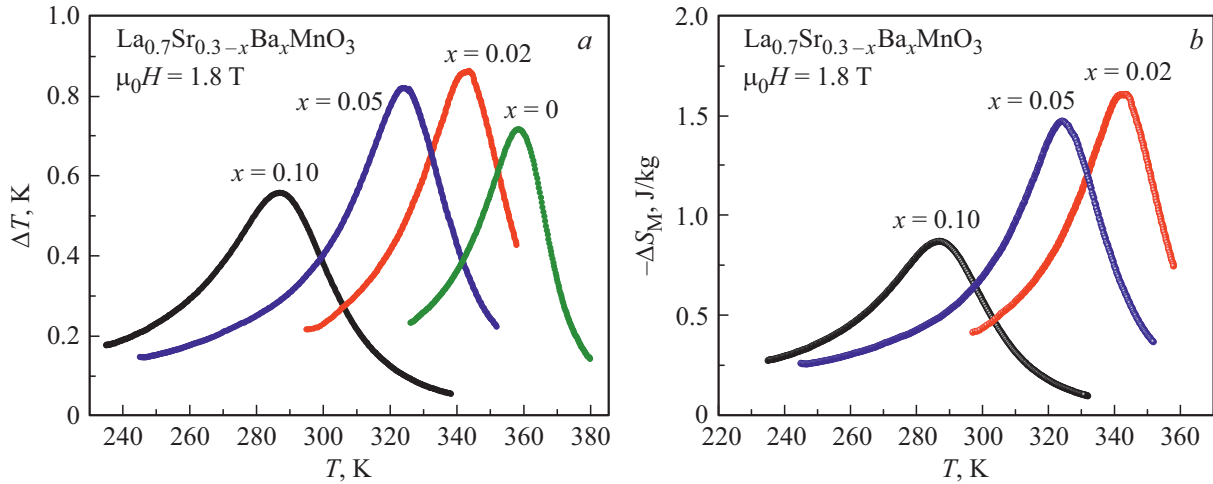


Рис. 3. Температурная зависимость МКЭ (а) и изменения магнитной части энтропии  $\Delta S_M$  в магнитном поле 1.8 Т (b).

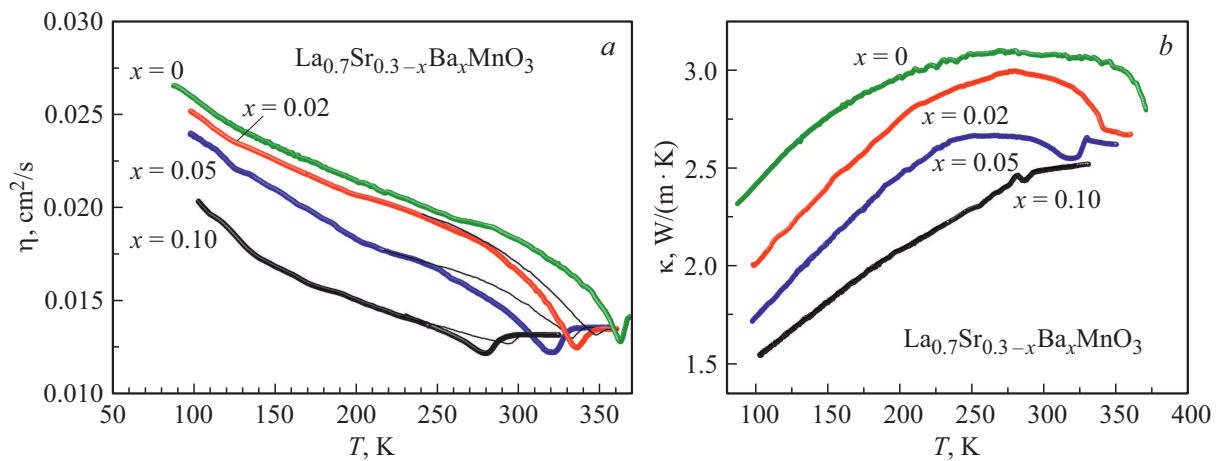
и минимальное значение  $\Delta C_P \approx 12 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$  наблюдается для образца с  $x = 0.1$ , то есть с ростом замещения величины скачка  $\Delta C_P$  значительно уменьшается.

На рис. 2, b приведены температурные зависимости изменения энтропии, связанные с разупорядочением магнитной системы при фазовом переходе ферромагнетик-парамагнетик, которые определялись по формуле:  $\Delta S^*(T) = \int (\Delta C_P/T) dT$ . Значения  $\Delta S^*$  для системы  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$  изменяются от 1.20 до 2.38 J/K, что значительно меньше идеальных значений для модели Изинга ( $\Delta S^* = R \ln 2 = 5.7 \text{ J/K}$ ) и Гейзенберга ( $\Delta S^* = R \ln 4 = 11.52 \text{ J/K}$ ) [10]. Такого рода расхождения экспериментальных данных и теоретических оценок  $\Delta S^*$  характерны для манганитов многократно обсуждались в литературе [7,15–17].

На рис. 3, a приведена температурная зависимость МКЭ для  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$  в магнитном поле 1.8 Т. Как видим из рисунка с ростом концентрации Ва

температура максимума эффекта смещается в сторону низких температур, что хорошо согласуется с данными теплоемкости (рис. 1), и расчетами микроскопических параметров. Максимальная величина МКЭ в поле 1.8 Т равна  $\Delta T_{ad} = 0.86 \text{ K}$  и наблюдается для образца  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.28}\text{Ba}_{0.02}\text{MnO}_3$  при  $T = 343 \text{ K}$ . Следует отметить, для образцов с  $x = 0, 0.02$  и  $0.05$  величина МКЭ слабо меняется с допированием и колеблется в пределах  $\Delta T_{ad} \sim 0.8 \text{ K}$ . При этом  $T_C$  смещается более чем на 40 К. Это означает, что путем регулирования уровня замещения можно получить нужную  $T_C$  в широкой области температур, при этом слабо меняя величину МКЭ, что является важным преимуществом для магнитокалорических материалов.

На рис. 3, b приведены результаты исследования температурной зависимости изменения магнитной части энтропии, которые были получены из данных по теплоемкости в поле и прямым измерениям МКЭ с помощью



**Рис. 4.** Температурные зависимости температуропроводности при  $H = 0$  и  $H = 1.8$  Т (а) и теплопроводности (б) для  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$  при  $H = 0$ .

формулы  $\Delta S_M = \Delta T_{\text{ad}} C_P(T, H)/T$ , где  $\Delta T_{\text{ad}}$  — экспериментальные данные прямых измерений,  $C_P(T, H)$  — температурная зависимость теплоемкости в магнитном поле 1.8 Т [18]. Полученные значения  $\Delta T_{\text{ad}}$  и  $\Delta S_m$  находятся в пределах, приведённых в литературе для других манганитов [3,5].

Рассмотрим более подробно механизмы теплопереноса. Многочисленные экспериментальные работы показали, что фононный механизм теплопередачи является доминирующим в манганитах [19–21]. В таком случае для анализа механизмов рассеяния фононов можно воспользоваться данными по температуропроводности. Температуропроводность характеризует скорость изменения температуры в нестационарных тепловых процессах и связана с длиной свободного пробега фононов  $l_{\text{ph}}$  соотношением  $\eta = \frac{1}{3} l_{\text{ph}} v_s$ , где  $v_s$  — скорость распространения звука. Предполагая, что  $v_s$  слабо зависит от температуры по измерениям  $\eta(T)$  можно проследить за ходом изменения  $l_{\text{ph}}(T)$  и делать соответствующие выводы о механизме рассеивания фононов. На зависимости  $\eta(T)$  (рис. 4, а) для всех образцов близки  $T_C$  наблюдаются минимумы, которые в магнитном поле сглаживаются. Такие аномалии уже наблюдались для ряда манганитов и связывались с рассеянием фононов на локальных искажениях кристаллической решетки, вызванных эффектом Яна–Теллера [19,21]. Вид минимумов и их глубина, в зависимости от концентрации Ва и магнитного поля говорят о том, что при интерпретации результатов по теплопереносу необходимо рассматривать несколько механизмов, которые приводят к изменению скорости рассеяния носителей тепла.

В случае рассеяния фононов только на искажениях Яна–Теллера на зависимости  $\eta(T)$  наблюдался бы только излом без минимума. Вид аномалий на зависимости  $\eta(T)$  вблизи  $T_C$  говорит о том, что кроме искажений Яна–Теллера необходимо рассматривать и другие механизмы рассеяния фононов. Из рисунка видно, что глубина минимума растет по мере уменьшения искажений

кристаллической структуры ( $\sigma^2$ ) и усиления магнитных флуктуации, на основании чего можно предположить, что имеет место и рассеяние фононов на спиновых флуктуациях. Пригодность такой модели для объяснения поведения  $\kappa(T)$  вблизи  $T_C$  была продемонстрирована экспериментально при исследовании теплопроводности манганита  $(\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x)_{0.7}\text{Pb}_{0.3}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  [22], а теоретически была обоснована в работа [23]

Зависимость  $\kappa(T)$  приведена на рисунке 4 (б). Видно, что абсолютная величина теплопроводности растет по мере уменьшения параметра беспорядка ( $\sigma^2$ ) и имеет характерный для манганитов температурный ход [19,21]. Переход в ферромагнитную фазу сопровождается ростом величины  $\kappa$ . Уменьшение  $\kappa$  с ростом  $\sigma^2$  указывает на значительную роль локальных искажений в ограничении фононного потока тепла.

#### 4. Заключение

Проведено исследования влияния замещения иона  $\text{Sr}^{2+}$  на ион  $\text{Ba}^{3+}$  на магнитные, тепловые и магнитокалорические свойства манганита  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$  ( $x = 0; 0.02; 0.05; 0.10$ ). Показано, что такое замещение приводит к росту как параметра беспорядка  $\sigma^2$  так и среднего ионного радиуса А-катионов  $\langle r_A \rangle$ , и ослаблению интенсивности обменных взаимодействий. Аномальная часть теплоемкости и изменения энтропии фазового перехода убывает с ростом концентрации Ва. Теплопроводность носит преимущественно фононный характер и убывает по абсолютной величине по мере роста параметра беспорядка  $\sigma^2$ .

Для объяснения наблюдаемых аномалий в поведении температуропроводности и теплопроводности при  $T_C$  необходимо привлечь как рассеяние фононов на локальных искажениях кристаллической решетки, вызванные эффектом Яна–Теллера, так и взаимодействие фононов со спиновыми флуктуациями. Для исследования МКЭ

применялся метод модуляции магнитного поля. Полученные данные указывают на слабую зависимость эффекта от уровня замещения, что представляет определенный практический интерес.

### Благодарности

Авторы выражают благодарность S.-C. Yu за предоставленные для исследования образцы.

### Финансирование работы

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке гранта РФФИ № 20-58-54006.

### Конфликт интересов

Авторы не имеют конфликтов интересов.

### Список литературы

- [1] V. Markovich, A. Wisniewski, H. Szymczak. *Handb. Magn. Mater.* **22**, 1–201 (2014).
- [2] E. Dagotto, T. Hott, A. Moreo. *Phys. Rep.* **344**, 1 (2001).
- [3] M.F. Phan, S.C. Yu. *J. Magn. Magn. Mater.* **308**, 325 (2007).
- [4] V. Franco, J.-S. Blazquez, J.J. Ipus, J.Y. Low, L.M. Mareno-Ramiro, A. Conde. *Prog. Mater. Sci.* **93**, 112–232 (2018).
- [5] A.B. Batdalov, A.G. Gamzatov, A.M. Aliev, N. Abdulkadirova, P.D.H. Yen, T.D. Thanh, N.T. Dung, S.-C. Yu. *J. Alloys Comp.* **782**, 729 (2019).
- [6] A.G. Gamzatov, A.M. Aliev, P.D.H. Yen, K.X. Hau, Kh.E. Kamaludinova, T.D. Thanh, N.T. Dung, S.-C. Yu. *J. Magn. Magn. Mater.* **474**, 477–481 (2019).
- [7] A.G. Gamzatov, A.B. Batdalov, A.M. Aliev, Z. Khurshilova, M. Ellouze, F. Ben Jemma. *J. Magn. Magn. Mater.* **443**, 352 (2017).
- [8] J.L. Cohn. *J. Supercond.* **13**, 291 (2000).
- [9] A.Б. Гаджиев, А.Г. Гамзатов, А.Б. Батдалов, А.М. Алиев, Д. Нанто, Б. Курниаван, С.-Ч. Юу, Д.-Х. Ким. *Челябинский физ.-мат. журн.* **6**, 1, 87–94 (2021).
- [10] А.М. Алиева, А.Б. Батдалова, В.С. Калитка. *Письма в ЖЭТФ* **90**, 10, 736 (2009).
- [11] C. Martin, A. Maignan, M. Hervieu, B. Raveau. *Phys. Rev.* **60**, 12190 (1999).
- [12] А.И. Абрамович, Л.И. Королева, А.В. Мичурин, О.Ю. Горбенко, А.Р. Кауль, М.Х. Машаев, Р. Шимчак, Б. Кжиманска. *ФТТ* **44**, 5, 888 (2002).
- [13] Lide M. Rodrigues, J. Paul. *Attfild. Phys. Rev.* **54**, 15622 (1996).
- [14] Y. Moritomo, A. Machida, E. Nishibori, M. Takata, M. Sakata. *Phys. Rev.* **64**, 214409 (2001).
- [15] A.G. Gamzatov, A.M. Aliev, A.B. Batdalov, H. Ahmadvand, H. Salamati, P. Kameli. *J. Mater. Sci.* **49**, 294 (2014).
- [16] М.Н. Хлопкин, Г.Х. Панова, А.А. Шиков, В.Ф. Синянский, Д.А. Шулятев. *ФТТ* **42**, 111 (2000).
- [17] А.Г. Гамзатов, А.Б. Батдалов, А.М. Алиев, М. Ellouze, F. Jemma. *ФТТ* **59**, 10 (2017).
- [18] Vitalij K. Pecharsky, Karl A. Gschneinder Jr. *J. Magn. Magn. Mater.* **200**, 44 (1999).
- [19] J.L. Cohn, J.J. Neumeier, C.P. Popoviciu, K.J. McClellan, Th. Leventouri. *Phys. Rev.* **56**, 8495 (1997).
- [20] D.W. Visser, A.P. Ramirez, M.A. Subramanian. *Phys. Rev. Lett.* **78**, 3947 (1997).
- [21] A.M. Aliev, A.B. Batdalov, A.G. Gamzatov. *Low Temp. Phys.* **36**, 171 (2010).
- [22] M. Tachibana, E. Takayama-Muromachi. *Appl. Phys. Lett.* **92**, 2507 (2008).
- [23] K. Kawasaki. *Prog. Theor. Phys.* **29**, 801 (1963).

*Редактор К.В. Емцев*

---

*Продолжение публикации материалов семинара в ФТТ № 01/22*