

05

## Магнитокалорический эффект в Ag-допированных манганитах лантана

© А.Г. Гамзатов, А.М. Алиев, А.Б. Батдалов, Ш.Б. Абдулвагидов,  
О.В. Мельников, О.Ю. Горбенко

Институт физики Дагестанского научного центра РАН, Махачкала  
E-mail: gamzatov\_a@mail.dgu.ru  
Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

Поступило в Редакцию 11 января 2006 г.

Исследованы температурная и магнитопольевые зависимости магнитокалорического эффекта в манганитах  $\text{La}_{0.9}\text{Ag}_{0.1}\text{MnO}_3$ ,  $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{MnO}_3$ ,  $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.15}\text{MnO}_3$ . Обнаружены гигантские изменения температуры образцов при изменении магнитного поля на  $\Delta H = 26 \text{ kOe}$ . Температуры максимумов МКЭ находятся вблизи комнатных температур. Установлена связь между технологией получения образцов и магнитокалорическими свойствами.

PACS: 75.30.Sg

В последние годы в связи с возможностями практического применения пристальное внимание уделяется исследованию различных магнитных материалов, в которых магнитокалорический эффект (МКЭ) наблюдается вблизи комнатных температур. Суть МКЭ заключается в изменении температуры образца при изменении внешнего магнитного поля, происходящем в результате перераспределения внутренней энергии магнитных веществ между системой магнитных моментов его атомов и кристаллической решеткой. На магнитокалорическом эффекте основан метод охлаждения, получивший название адиабатического размагничивания и оказавшийся очень плодотворным в физике низких температур. В то же время идея создания твердотельного холодильника, работающего вблизи комнатных температур, весьма привлекательна. Поэтому на протяжении последних десятилетий ведется непрерывный поиск новых материалов, пригодных для создания твердотельных холодильных машин, работающих вблизи комнатной температуры. В качестве таких материалов рассматриваются и перовскитные манганиты,

где максимум МКЭ весьма велик и наблюдается вблизи комнатных температур [1–4].

Авторы [1] отмечают, что в манганитах МКЭ может быть величиной, соизмеримой с МКЭ в гадолинии, рассматриваемом в качестве эталонного магнитокалорического материала, что свидетельствует о перспективности использования этих материалов в качестве рабочего тела для твердотельных холодильных машин. Результаты [2] показывают, что изменение энтропии  $\Delta S$  манганита  $\text{La}_{0.65}\text{Ca}_{0.35}\text{MnO}_3$  при температуре  $\sim 255$  К составляет  $5 \text{ J/kg} \cdot \text{K}$  в поле 3 Т. В этих работах величина МКЭ оценена косвенно из измерений намагниченности и теплоемкости. Результаты прямых измерений МКЭ в манганитах приведены в [3] (система  $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_x\text{Ca}_{0.25-x}\text{MnO}_3$ ) и [5] (система  $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3$ ), авторы которых получили хорошее согласие между результатами прямых измерений и косвенных расчетов. В работе [3] также обращают внимание на преимущества системы La–Sr–Ca–Mn–O как магнитокалорического материала по сравнению с гадолинием, а именно: высокая химическая стабильность, большое электросопротивление, низкая себестоимость, удобная точка Кюри. Эти преимущества делают манганиты реальными кандидатами в качестве рабочего материала для охлаждающих систем, работающих при комнатных температурах.

В данной работе приводятся результаты исследования магнитокалорических свойств манганитов лантана, допированных серебром  $\text{La}_{1-x}\text{Ag}_y\text{MnO}_3$  ( $y \leq x$ ).

Все керамические образцы были получены с использованием метода химической гомогенизации [6]. Микроструктура образцов была изучена при помощи сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) JEOL JSM 840A и LEO SUPRA 50VP (Carl Zeiss, Германия). Катионный состав и химическую однородность контролировали при помощи рентгеноспектрального микроанализа. СЭМ показал однородную микроструктуру керамики со средним размером зерен меньше микрона и слабыми связями по границам зерен. Для улучшения транспортных свойств керамика подвергалась рекристаллизации [7]. Химический состав образцов, подвергнутых рекристаллизационному отжигу, также был однородным и практически соответствовал катионной стехиометрии образцов до высокотемпературного отжига, что указывает на то, что серебро не теряется из образцов в процессе отжига. Все полученные образцы обладали ромбоэдрической перовскитной структурой.

Основным преимуществом манганитов, легированных однозарядными катионами ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ag}^+$ ), по сравнению с манганитами, легированными двухзарядными катионами ( $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ), является их высокая чувствительность к магнитному полю при комнатной температуре.

Магнитокалорические свойства серебряносодержащих манганитов были исследованы авторами [8,9], которые показали, что МКЭ в манганитах, где лантан частично замещен одновалентным металлом ( $\text{Ag}$ ), значительно больше, чем в манганитах, где  $\text{La}$  замещается двухвалентным щелочно-земельным элементом, однако имеются значительные расхождения относительно величины эффекта и температуры, где он максимален. Можно предположить, что наблюдаемые расхождения связаны с технологией получения образцов, и очень важно для экспериментов иметь монофазные высококачественные образцы. В частности, важным является использование фиксированных  $P_{\text{O}_2}$ - $T$  условий, так как для манганитов, легированных однозарядными катионами, характерна значительная кислородная нестехиометрия [6]. Кроме того, авторы [8] приходят к интересному выводу, что большое значение МКЭ связано с фазовым переходом первого рода, который происходит в этих материалах вблизи  $T_C$ .

Чаще всего МКЭ рассчитывается из измерений теплоемкости и намагниченности по формуле [2]:

$$\Delta T = - \left( \frac{T}{C_H} \right)_H \left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_H \Delta H.$$

В случае, если магнитный переход сопровождается структурными изменениями, этот метод может дать сильную погрешность, так как не учитывается изменение энтропии, обусловленное структурным переходом. Так как в большинстве случаев магнитный фазовый переход в манганитах сопровождается и структурными изменениями, результаты измерения прямым методом представляются более достоверными, хотя измерения косвенными методами также дают много полезной информации, показывая теоретический предел величины МКЭ в магнитных материалах.

На рис. 1 приведены температурные зависимости магнитокалорического эффекта  $\Delta T$  в поле 26 кОе для составов  $\text{La}_{0.9}\text{Ag}_{0.1}\text{MnO}_3$ ,  $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{MnO}_3$ ,  $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.15}\text{MnO}_3$  (условия спекания —  $T = 1373 \text{ K}$ ,  $P_{\text{O}_2} = 1 \text{ Bar}$ ) и  $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.15}\text{MnO}_3$  ( $T = 1373 \text{ K}$ ,  $P_{\text{O}_2} = 5 \text{ Bar}$ ). Как вид-

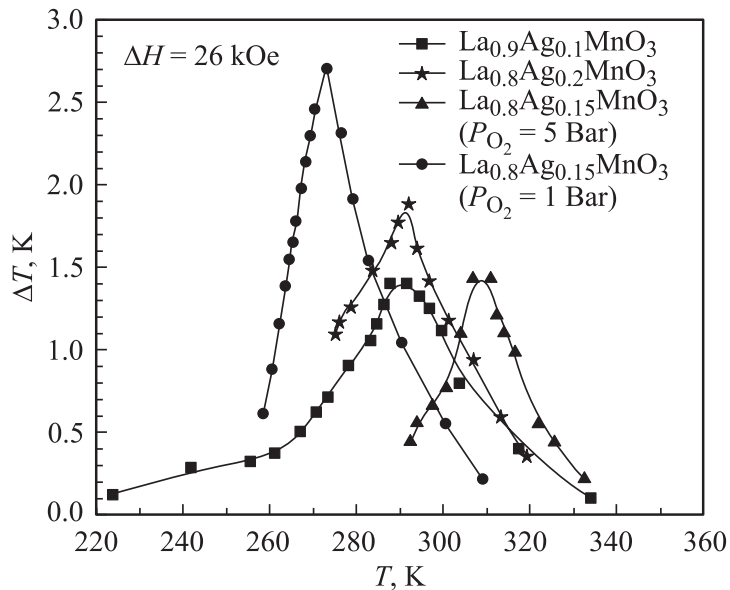


Рис. 1. Температурная зависимость МКЭ  $\text{La}_{1-x}\text{Ag}_y\text{MnO}_3$ .

но из рисунка, величина МКЭ для исследованных составов достигает значительных величин, сопоставимых с данными, полученными в [5,8], а температуры максимумов находятся вблизи комнатных температур. Максимальный эффект наблюдается для состава  $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.15}\text{MnO}_3$  ( $P_{\text{O}_2} = 1$  Bar), достигая значений  $\Delta T = 2.8$  K в поле 26 kOe,  $T_{\text{max}} \approx 270$  K. В то же время для образца такого же состава, но отожженного при более высоком парциальном давлении кислорода ( $P_{\text{O}_2} = 5$  Bar), получаются меньшие значения МКЭ ( $\Delta T = 1.5$  K), но при более высоких температурах ( $T_{\text{max}} \approx 310$  K). Объясняется это тем, что использование более высокого парциального давления кислорода при спекании, хотя и приводит к укрупнению размеров зерен, делает керамику пористой с менее плотными межзеренными контактами [7,10].

На рис. 2 приведены зависимости МКЭ от магнитного поля для образцов  $\text{La}_{0.9}\text{Ag}_{0.1}\text{MnO}_3$ ,  $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{MnO}_3$  и  $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.15}\text{MnO}_3$

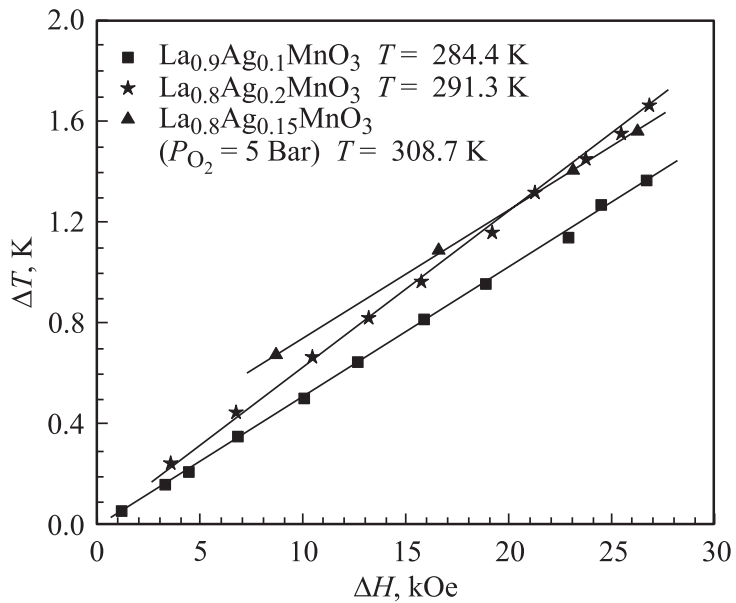


Рис. 2. Полевая зависимость МКЭ  $\text{La}_{1-x}\text{Ag}_y\text{MnO}_3$ .

( $P_{\text{O}_2} = 5 \text{ Bar}$ ) при температурах 284, 291 и 303 К соответственно. Полевые зависимости МКЭ сняты для температур, находящихся вблизи  $T_C$ , которые мы определили как температуру максимума теплоемкости на кривых  $C_p(T)$  в нулевом магнитном поле. Как видно из рисунка, величина МКЭ для всех составов линейно растет с полем и не проявляет признаков насыщения при этих полях.

Таким образом, исследован магнитокалорический эффект в твердых растворах  $\text{La}_{1-x}\text{Ag}_y\text{MnO}_3$ . Оценена величина эффекта и установлена связь между технологией изготовления образцов и величиной магнитокалорического эффекта в них.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (№ 04-07-90011), программы ОФН РАН и частичной поддержке программы „Университеты России“ УР.01.01.045.

## Список литературы

- [1] *Pecharsky V.K., Gschneidner K.A.* // JMMM. 1995. V. 200. P. 44–56.
- [2] *Bohigas X., del Barco E., Sales M., Tejada J.* // JMMM. 1999. V. 196–197. P. 455–457.
- [3] *Zhang Y.X., Liu Z.G., Zhang H.H., Xu X.N.* // Materials Lett. 2000. V. 45. P. 91–94.
- [4] *Dinesen A.R., Linderoth S., Morup S.* // JMMM. 2002. V. 253. P. 28–34.
- [5] *Bohigas X., Tejada J., Marinez-Sarrion M.L.* et al. // JMMM. 2000. V. 208. P. 85–92.
- [6] *Gorbenko O.Yu., Melnikov O.V., Kaul A.R.* et al. // Mat. Sci. and Eng. B. 2005. V. 116. P. 64–70.
- [7] *Melnikov O.V., Gorbenko O.Yu., Kaul A.R.* et al. // ICFM-2005. Ukraine, Crimea, Partenit, 2005. P. 124.
- [8] *Tang T., Gu K.M., Cao Q.Q.* et al. // JMMM. 2000. V. 222. P. 110–114.
- [9] *Nguyen The Hien, Nguyen Phu Thuy* // Physica B. 2002. V. 319. P. 168–173.
- [10] *Гамзатов А.Г., Алиев А.М., Абдулвагидов Ш.Б.* и др. // Сборник трудов. ОДРО-2005. Сочи. Т-2. С. 37–39.