

05,11

## Влияние ионного радиуса А-катионов на магнитные и магнитокалорические свойства зарядово-упорядоченного манганита $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ( $0 < x < 0.5$ )

© А.Г. Гамзатов<sup>1</sup>, А.Б. Батдалов<sup>1</sup>, А.М. Алиев<sup>1</sup>, Р. Amirzadeh<sup>2</sup>, Р. Kameli<sup>2</sup>, Н. Ahmadvand<sup>2</sup>, Н. Salamati<sup>2</sup>

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

<sup>2</sup> Department of Physics, Isfahan University of Technology, Isfahan, Iran

E-mail: gamzatov\_adler@mail.ru

(Поступила в Редакцию 2 июня 2015 г.)

Исследовано влияние замещения ионов  $\text{Ca}^{2+}$  ионами  $\text{Sr}^{2+}$  на магнитные и магнитокалорические свойства зарядово-упорядоченного манганита  $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ . Обнаружены прямой и обратный магнитокалорические эффекты, соответствующие фазовым переходам парамагнетик–ферромагнетик и ферромагнетик–антиферромагнетик. Показано, что замещение  $\text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{Sr}^{2+}$  приводит к подавлению зарядово-упорядоченной фазы и росту  $T_C$ . Эволюция разрушения зарядово-упорядоченной фазы носит немонотонный характер, что связывается с изменением типа антиферромагнитного упорядочения.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы ОФН РАН „Сильно коррелированные электроны в твердых телах и структурах“ и грантов РФФИ № 14-02-01177, 12-02-96506 с использованием оборудования Аналитического центра коллективного пользования ДагНЦ РАН.

### 1. Введение

Для манганитов семейства  $\text{La}_x\text{Ca}_{1-x}\text{MnO}_3$  составов вблизи  $x = 0.5$  является критическим, так как занимает на фазовой диаграмме  $T-x$  узкую полосу между ферромагнитной (FM) проводящей ( $x < 0.5$ ) и антиферромагнитной (AFM) диэлектрической ( $x > 0.5$ ) фазами, и велика вероятность возникновения зарядово-упорядоченной фазы с AFM-типом магнитного взаимодействия, причем FM- и AFM-фазы могут сосуществовать. Физические свойства состава  $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$  подробно изучены [1–6], в то время как исследованию влияния катионного беспорядка и среднего ионного радиуса А-катионов на магнитные и магнитокалорические свойства зарядово-упорядоченного манганита  $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  уделялось недостаточно внимания, во всяком случае нам известно всего несколько работ, где эта система исследовалась [7–9].

В настоящей работе приводятся результаты экспериментального исследования влияния замещения ионов  $\text{Ca}^{2+}$  ионами большого радиуса  $\text{Sr}^{2+}$  на магнитную восприимчивость и магнитокалорический эффект (МКЭ) зарядово-упорядоченного поликристаллического манганита  $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ .

### 2. Образцы и детали эксперимента

Образцы для исследований были получены по обычной керамической технологии и по данным рентгеноструктурного анализа имеют однофазную кристаллическую структуру со средним размером гранул 1–3  $\mu\text{m}$ . Температурная зависимость действительной части магнитной восприимчивости  $\chi'$  измерялась в переменном

магнитном поле амплитудой 10 Ое при частоте 333 Нз, а для прямого измерения МКЭ использовался модуляционный метод [10].

### 3. Результаты и обсуждение

Физические свойства манганитов зависят от многих факторов, в том числе от величины отношения количества разновалентных ионов марганца  $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$ , среднего ионного радиуса А-катионов  $\langle r_A \rangle$  и беспорядка, вызванного различием в радиусах А-катионов, который принято обозначать как  $\sigma^2$ . В данном случае под А-катионами понимаются ионы, находящиеся в А-позициях элементарной ячейки исследуемого манганита, т. е. ионы La, Ca и Sr.

Отношение  $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$  зависит от уровня легирования и, согласно химической формуле исследуемого манганита  $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ , остается постоянной, не зависящей от  $x$  величиной и не должно оказывать влияние на динамику рассматриваемых явлений. Что касается  $\langle r_A \rangle$  и  $\sigma^2$ , то они в данном случае определяются выражениями

$$\langle r_A \rangle = 0.5r_{\text{La}} + (0.5 - x)r_{\text{Ca}} + xr_{\text{Sr}}.$$

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

где  $x_i$  и  $r_i$  — концентрация и ионный радиус  $i$ -катиона. Используя литературные данные для ионных радиусов А-катионов ( $r_{\text{La}} = 1.216 \text{ \AA}$ ,  $r_{\text{Ca}} = 1.180 \text{ \AA}$ ,  $r_{\text{Sr}} = 1.310 \text{ \AA}$ ), мы рассчитали значения  $\langle r_A \rangle$  и  $\sigma^2$  для исследованных составов, которые приведены в таблице. В таблице также представлены и другие характеристики исследованных образцов.

Некоторые характеристики исследованных образцов. ( $T_{\max}(\Delta T)$  — температура максимума прямого МКЭ,  $T_N$  — температура антиферромагнитного упорядочения, оцененная по данным магнитной восприимчивости и обратного МКЭ, а также литературные данные [1,7] для  $T_N$ )

x	$\langle r_A \rangle, \text{Å}$	$\sigma^2, \text{Å}^2$	$T_{\max}(\Delta T), \text{K}$	$T_N, \text{K}$	
				Данные наст. раб.	Лит. данные
0	1.198	0.0029	250	—	150 [1]
0.1	1.211	0.170	243	190	190 [7]
0.2	1.224	0.210	269	212	220 [7]
0.3	1.237	0.230	291	188	150 [7]
0.4	1.250	0.248	340	—	—

Из таблицы видно, что рост  $x$  сопровождается ростом как  $\langle r_A \rangle$ , так и  $\sigma^2$ , что вполне ожидаемо.

Известно, что температура максимума МКЭ близка или равна  $T_C$  ( $T_C \leq T_{\max}$ ), а при  $H \rightarrow 0$   $T_{\max} \rightarrow T_C$  [10,11], что дает основание оперировать  $T_{\max}(\Delta T)$  как  $T_C$ . Как видно из таблицы, замещение иона  $\text{Ca}^{2+}$  ионом большого радиуса  $\text{Sr}^{2+}$  приводит к росту  $T_{\max}(\Delta T)$  (это находится в полном согласии с тем, что такие замещения вызывают увеличение угла связи  $\text{Mn}-\text{O}-\text{Mn}$  и сопровождаются усилением интенсивности обменных взаимодействий между разновалентно заряженными ионами марганца  $\text{Mn}^{4+}$  и  $\text{Mn}^{3+}$ ) и, как следствие, к росту  $T_C$  [12]. В то же время локальные искажения кристаллической решетки, вызванные разбросом в радиусах А-катионов и характеризуемые как  $\sigma^2$ , влияют на  $T_C$  через увеличение длин связей  $\text{Mn}-\text{O}$ , вызывая тем самым увеличение объема элементарной ячейки и уменьшение  $T_C$  [13]. Таким образом, замещение ионов  $\text{Ca}^{2+}$  ионами  $\text{Sr}^{2+}$  сопровождается двумя конкурирующими механизмами, один из которых приводит к росту  $T_C$ , а другой, наоборот, к понижению  $T_C$ , и наблюдаемое экспериментальное поведение  $T_C(x)$  указывает на преобладание первого механизма над вторым.

Ранее при исследовании магнитных свойств и структуры системы  $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  было показано [7], что рост  $x$  сопровождается монотонным ростом  $T_C$  и рядом структурных переходов (составы с  $x = 0$  и 0.1 соответствуют орторомбической перовскитной структуре, а с  $x = 0.2, 0.3$  и 0.4 — моноклинной), причем температура перехода в зарядово-упорядоченное антиферромагнитное состояние  $T_N$  зависит от  $x$  немонотонно: сначала растет (при  $x = 0.1$  и 0.2), затем падает (при  $x = 0.3$ ), а при дальнейшем увеличении количества  $\text{Sr}^{2+}$  (при  $x = 0.4$ ) зарядово-упорядоченная фаза вовсе не наблюдается, что, по мнению авторов [7], связано с возможным изменением типа магнитной структуры антиферромагнитного состояния. На это же указывают и результаты [8], согласно которым состав с  $x \leq 0.3$  является антиферромагнетиком SE-типа, в то время как фаза с  $x = 0.4$  соответствует антиферромагнитное упорядочение А-типа, а при  $x = 0.5$  наблюдается полное

подавление антиферромагнитной зарядово-упорядоченной фазы.

Аналогичные выводы можно сделать на основе анализа кривых температурной зависимости восприимчивости, приведенных на рис. 1: с ростом  $x$  температура перехода в зарядово-упорядоченную антиферромагнитную фазу  $T_N$  сначала растет от 190 К ( $x = 0.1$ ) до 212 К ( $x = 0.2$ ), а затем падает до 188 К ( $x = 0.3$ ). Максимум обратного МКЭ для состава с  $x = 0.3$  также приходится на  $T \approx 180$  К (рис. 2), что укладывается в рамки приведенных выше рассуждений.

Наблюдаемые расхождения между критическими температурами и фазовым составом исследованных нами образцов и литературными данными [7,9] можно объяснить керамической природой образцов: трудно, а порой и невозможно получить совершенно одинаковые керамические образцы одного и того же состава в разных лабораториях.

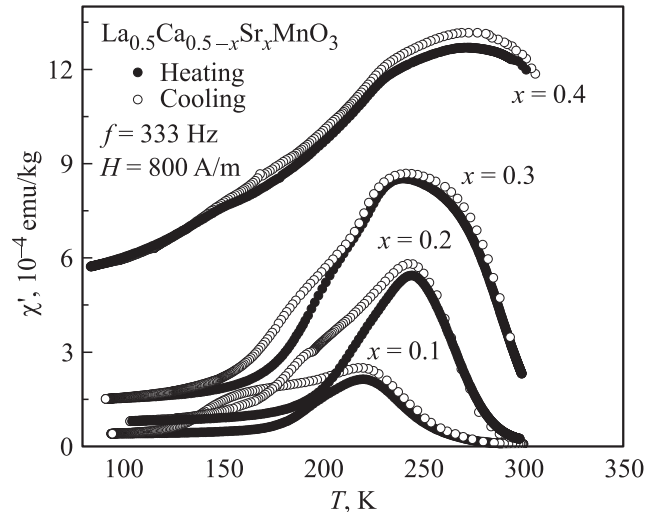


Рис. 1. Температурная зависимость действительной части восприимчивости.

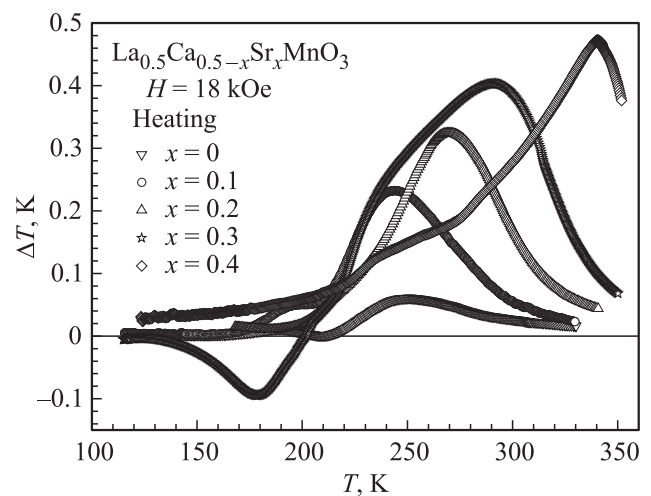


Рис. 2. Температурная зависимость магнитокалорического эффекта.

Точные измерения МКЭ позволяют не только оценить магнитокалорическую перспективу магнитоупорядоченных материалов, но и выполнить некоторые диагностические функции. Вследствие того что МКЭ для ферромагнетиков положительный (образец нагревается при включении магнитного поля, т.е.  $\Delta T > 0$ ), а для антиферромагнетиков — отрицательный (обратный эффект), а в области сосуществования обеих фаз МКЭ представляет собой разностный эффект, по виду зависимости  $\Delta T(T)$  можно судить как о типе магнитного упорядочения, так и о фазовом составе и динамике его изменения с температурой.

На рис. 2 представлены температурные зависимости МКЭ исследованных образцов. Магнитокалорический эффект измерялся методом модуляции магнитного поля, основанным на прямом измерении изменения температуры образца при приложении внешнего переменного магнитного поля [14]. Главным достоинством данного метода является высокая точность измерения  $\Delta T$ , достигающая  $\sim 10^{-3}$  К, что позволяет исследовать тонкие особенности в поведении  $\Delta T(T, H)$ . Из рисунка видно, что по мере роста  $x$  увеличиваются как температура максимума МКЭ, так и сама величина эффекта, наибольшее значение  $\Delta T = 0.47$  К достигается для  $x = 0.4$ . Это подтверждает предположение о том, что и при постоянном отношении  $Mn^{4+}/Mn^{3+} = 1$  рост  $\langle r_A \rangle$  приводит к усилению обменных взаимодействий и росту  $T_C$ .

Обращает на себя внимание температурный ход кривых  $\Delta T(T)$  слева от максимума, где наблюдаются особенности в виде изгибов на кривых ( $x = 0.1$  и  $0.2$ ) либо отрицательный МКЭ с четко выраженным максимумом ( $x = 0.3$ ).

Эти особенности связаны с проявлением зарядовоупорядоченной антиферромагнитной фазы. В [15] нами была проведена процедура разделения вкладов от FM- и AFM-фаз в измеряемый МКЭ в образце  $La_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$  исходя из условий  $\Delta T_{\text{exp}} = \Delta T_{\text{FM}} - \Delta T_{\text{AFM}}$ .

Проводя аналогичную процедуру, мы смогли оценить значения  $T_N$  для наших образцов, которые приблизительно совпадают с данными измерений восприимчивости, что подтверждает предположение о смене типа антиферромагнитного упорядочения в процессе замещения  $Ca^{2+} \rightarrow Sr^{2+}$ .

Магнитокалорический эффект для состава с  $x = 0.15$  в поле 20 кОе был оценен в [9] путем измерения полевой зависимости намагниченности при различных температурах с помощью соотношения Максвелла

$$-\Delta S = \int \frac{\partial M}{\partial T} dH.$$

Максимум эффекта наблюдается при  $T = 266$  К и равен  $\Delta S = -0.62$  Дж/кг · К. Для сравнения результатов наших измерений с данными [9] мы воспользовались соотношением, связывающим адиабатическое изменение температуры  $\Delta T$  с изотермическим изменением магнитной энтропии  $\Delta S$  [11]:  $\Delta S = -(C_P(H)/T)\Delta T$ . Это выражение справедливо

вблизи  $T_C$ , если зависимостью  $C_P$  от  $T$  можно пренебречь. Используя наши экспериментальные данные для близкого состава с  $x = 0.2$  ( $C_{P,H} = 112$  Дж/моль · К,  $\Delta T_{\text{max}} = 0.38$  К,  $H = 18$  кОе,  $T_{\text{max}} = 270$  К), мы получили  $\Delta S = -0.71$  Дж/кг · К, что приемлемо согласуется с данными [9].

## 4. Заключение

Таким образом, проведены исследования влияния среднего ионного радиуса  $A$ -катионов на магнитную восприимчивость и магнитокалорический эффект зарядовоупорядоченного манганита  $La_{0.5}Ca_{0.5-x}Sr_xMnO_3$ . Показано, что рост  $\langle r_A \rangle$  сопровождается подавлением зарядовоупорядоченной антиферромагнитной фазы и усилением ферромагнитных корреляций. Для измеренных коэффициентов обнаружены аномалии, связанные с фазовыми переходами антиферромагнетик–ферромагнетик и ферромагнетик–парамагнетик. Обнаруженный немонотонный характер зависимости  $T_N(x)$  связывается с изменением типа антиферромагнитного упорядочения.

## Список литературы

- [1] P. Schiffer, A.P. Ramirez, W. Bao, S.-W. Cheong. Phys. Rev. Lett. **75**, 3336 (1995).
- [2] P.G. Radaelli, D.E. Cox, M. Marezio, S.-W. Cheong. Phys. Rev. B **55**, 3015 (1997).
- [3] Q. Huang, J.W. Lynn, R.W. Erwin, A. Santoro, D.C. Dender, V.N. Smolyaninova, K. Ghosh, R.L. Greene. Phys. Rev. B **61**, 8895 (2000).
- [4] V.N. Smolyaninova, K. Ghosh, R.L. Greene. Phys. Rev. B **58**, R14 725 (1998).
- [5] Z. Jiráček, E. Hadová, O. Kaman, K. Knížek, M. Maryško, E. Pollert, M. Dlouhá, S. Vratilav. Phys. Rev. B **81**, 024 403 (2010).
- [6] X.-S. Cao, C.-L. Chen, T.-L. Wei, G.-M. Gao. J. Appl. Phys. **106**, 033 707 (2009).
- [7] A. Sundaresan, P.L. Paulose, R. Mallik, E.V. Sampathkumaran. Phys. Rev. B **57**, 2690 (1998).
- [8] I. Dhiman, A. Das, P.K. Mishra, L. Panicker. AIP Conf. Proc. **1003**, 169 (2008).
- [9] M. Bejar, R. Dhahri, F. El Halouani, E. Dhahri. J. Alloys Comp. **414**, 31 (2006).
- [10] А.М. Алиев, А.Г. Гамзатов, А.Б. Батдалов, А.С. Манкевич, И.Е. Корсаков. ЖЭТФ **139**, 529 (2011).
- [11] А.М. Тишин, К.А. Гшнейдер, В.К. Печарский. Phys. Rev. B **59**, 503 (1999).
- [12] C. Martin, A. Maignan, M. Hervieu, B. Raveau. Phys. Rev. B **60**, 12 191 (1999).
- [13] L.M. Rodriguez-Martinez, J.P. Attfield. Phys. Rev. B **54**, R15 622(R) (1996).
- [14] А.М. Алиев, А.Б. Батдалов, В.С. Калитка. Письма в ЖЭТФ **90**, 736 (2009).
- [15] А.Г. Гамзатов, А.Б. Батдалов, А.М. Алиев, Р. Amirzadeh, Р. Kameli, Н. Ahmadvand, Н. Salamati. ФТТ **55**, 3, 455 (2013).