

05

Магнитокалорический эффект в сэндвич-структурах манганитов $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{MnO}_3$

© А.Г. Гамзатов¹, А.М. Алиев¹, И.К. Камиллов¹, А.Р. Кауль²

¹ Институт физики им. Х.И. Амирханова ДагНЦ РАН, Махачкала, Россия

² Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

E-mail: gamzatov_adler@mail.ru

(Поступила в Редакцию 22 декабря 2015 г.)

Представлены результаты исследования магнитокалорических свойств сэндвич-структур манганитов $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{MnO}_3$ с $x = 0.11$ (LKM11), 0.13 (LKM13), 0.15 (LKM15) в магнитных полях до 18 кОе. Результаты анализа полевых и температурных зависимостей магнитокалорического эффекта в структурах LKM11 + LKM13 и LKM13 + LKM15 показали, что использование сэндвичей увеличивает эффективность магнитного охлаждения в магнитном поле 18 кОе на 45%.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 14-02-01177) с использованием оборудования Аналитического центра коллективного пользования ДагНЦ РАН.

Поиск и исследование материалов, в которых наблюдаются большие значения магнитокалорического эффекта (МКЭ), остаются одной из актуальных и перспективных задач физики твердого тела как с фундаментальной, так и с прикладной точки зрения. Манганиты долгое время считались перспективными магнитокалорическими материалами [1–3]. Исследования последних лет показали, что, несмотря на довольно высокие значения МКЭ в манганитах, перспективность этих материалов в качестве магнитных хладагентов в промышленных магнитно-охлаждающих устройствах выглядит сомнительной [4,5]. Это в первую очередь связано с недостаточно высокой величиной МКЭ и малыми значениями эффективности магнитного охлаждения. Несмотря на это, поток работ, посвященных исследованию магнитокалорических свойств манганитов, не ослабевает (по данным Web of Science около ста работ в год). В последние годы большой интерес вызывают манганиты со смешанным замещением, т. е. рассматриваются образцы с частичным замещением как в подрешетке Ln , так и в подрешетке Mn ($Ln_{1-x}A_x-yB_yMn_{1-z}C_zO_3$, $Ln = \text{La, Pr, Nd, } \dots$; $A, B = \text{Sr, Ca, K, Na, } \dots$; $C = \text{Fe, Cr, } \dots$). Как показывают проведенные в последнее время исследования, смешанное замещение приводит к смещению температуры Кюри T_C , но существенных улучшений магнитокалорических характеристик не дает. Также имеются работы [6–10], в которых предлагаются различные решения для улучшения эффективности магнитного охлаждения манганитов. Эффективность магнитного охлаждения (RCP) магнитокалорического материала может быть увеличена путем создания многофазных или композитных материалов, которые расширяют диапазон температур, в котором наблюдается значительное изменение магнитной энтропии [6]. Еще одним простым способом, позволяющим увеличить эффективность магнитно-

го охлаждения манганитов, является создание из манганитов сэндвич-структур [8]. Ранее в работах [8,9] было показано, что если сделать из двух магнитных материалов с близкими T_C сэндвич-структуру, то эффективность магнитного охлаждения может быть увеличена до 30%.

В настоящей работе приводятся результаты исследования магнитокалорических свойств сэндвич-структур манганитов $\text{La}_{0.89}\text{K}_{0.11}\text{MnO}_3$ (LKM11), $\text{La}_{0.87}\text{K}_{0.13}\text{MnO}_3$ (LKM13) и $\text{La}_{0.85}\text{K}_{0.15}\text{MnO}_3$ (LKM15) в магнитных полях до 18 кОе. Результаты исследования МКЭ в составах $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{MnO}_3$ показывают, что величина эффекта достигает довольно больших значений и максимумы эффекта приходятся на область комнатных температур [11–13], что немаловажно с точки зрения прикладных аспектов.

Образцы для исследований представляли собой пластинки размером около $3 \times 3 \times 0.3$ мм. Прямые измерения величины МКЭ ΔT проводились модуляционным методом [14]. К образцу прикладывалось переменное магнитное поле, которое благодаря магнитокалорическому эффекту индуцировало периодическое изменение температуры образца. Это изменение температуры посредством дифференциальной термодомы, один спай которой приклеен к исследуемому образцу, регистрировалось синхронным детектором. Частота переменного магнитного поля в данном эксперименте составляла 0.3 Hz. Переменное магнитное поле амплитудой до 4 кОе генерировалось с помощью электромагнита и блока питания с внешним управлением. Управляющее переменное напряжение подавалось на блок питания с выхода синхронного усилителя SR 830. Переменное магнитное поле 18 кОе создавалось источником постоянного магнитного поля регулируемой напряженности производства фирмы AMT&CLLC.

Результаты исследования МКЭ отдельных образцов LKM11, LKM13 и LKM15 в магнитном поле 18 кОе

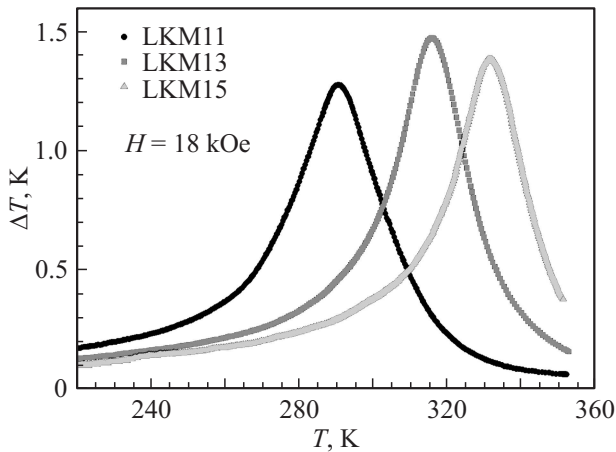


Рис. 1. Температурные зависимости магнитокалорического эффекта для образцов LKM11, LKM13 и LKM15 в магнитном поле 18 кОе.

приведены на рис. 1. Как видно из рис. 1, максимальные значения ΔT в магнитном поле 18 кОе для всех образцов имеют примерно одинаковые величины и расположены в довольно широком интервале температур (280–340 К). С точки зрения практического применения в технологии магнитного охлаждения эти образцы по отдельности нельзя считать перспективными, так как RCP, определяемая как произведение максимума МКЭ на ширину на полувысоте максимума, не так уж велика. В поле 18 кОе значения RCP равны 41.79, 39.25 и 36.68 J/kg для LKM11, LKM13 и LKM15 соответственно. По сравнению с характерными для классических магнитокалорических материалов эти значения существенно меньше. Подробные исследования магнитокалорических свойств манганитов $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{MnO}_3$ в малых магнитных полях приведены в работе [13].

Чтобы повысить магнитокалорическую эффективность рассматриваемых материалов, мы изготовили из этих соединений сэндвич-структуры, представляющие собой два образца одинаковых размеров, склеенных друг с другом клеем БФ-2, а спай хромель-константановой дифференциальной термопары помещался между образцами. Таким образом были изготовлены две конфигурации сэндвичей: LKM11 + LKM13 и LKM13 + LKM15. В остальном схема эксперимента аналогична прямым измерениям МКЭ модуляционным методом. Измерения для сэндвич-структур проводились в магнитных полях от 1 до 18 кОе.

На рис. 2, *a, b* представлены результаты измерения МКЭ в структурах LKM11 + LKM13 и LKM13 + LKM15 в магнитных полях 1, 2 и 3 кОе. Видно, что для обеих структур наблюдается схожее поведение $\Delta T(T)$, которое характеризуется двумя максимумами при температурах, соответствующих температурам Кюри. Кроме максимумов обращает на себя внимание глубокий минимум на зависимости $\Delta T(T)$ для обеих структур (рис. 2, *a, b*). С ростом магнитного

поля глубина минимума уменьшается, при этом растет и величина МКЭ в максимумах. Из рис. 2 и 3 видно, что полевые зависимости МКЭ в точках минимумов для

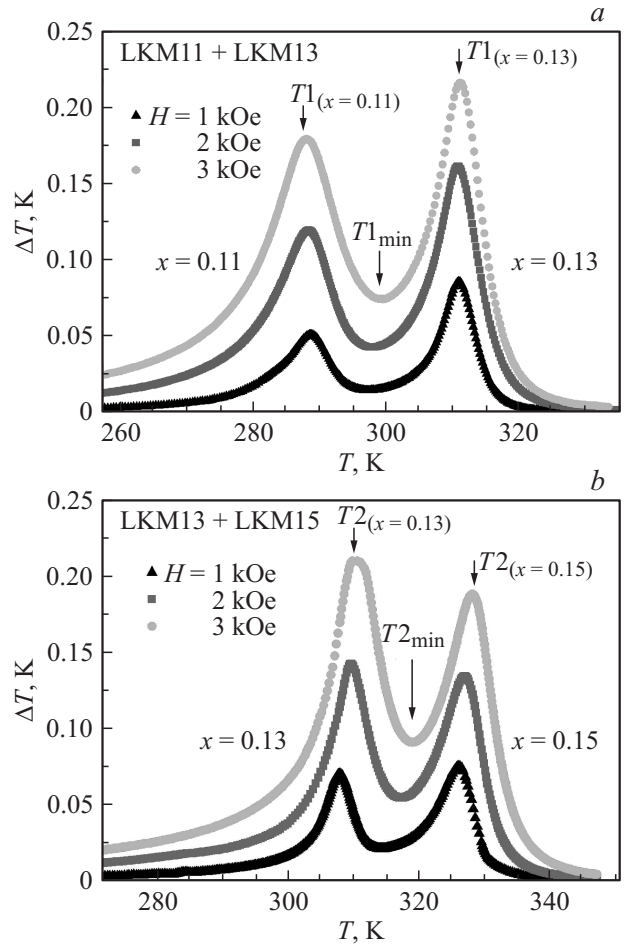


Рис. 2. Температурные зависимости МКЭ сэндвич-структур LKM11 + LKM13 (*a*) и LKM13 + LKM15 (*b*) в магнитных полях 1, 2 и 3 кОе.

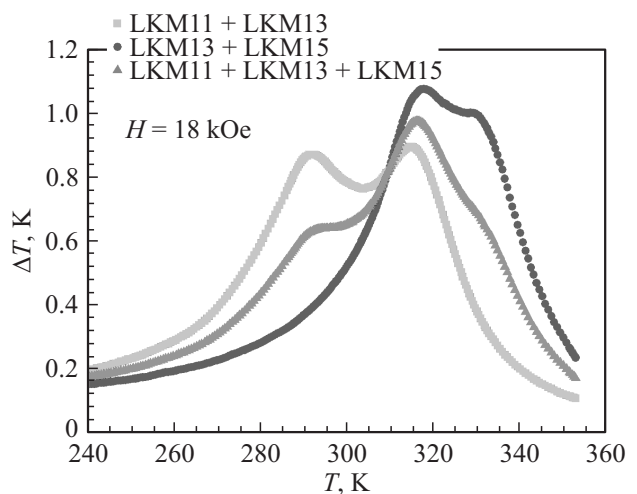


Рис. 3. Температурная зависимость МКЭ сэндвич-структур LKM11 + LKM13, LKM13 + LKM15 и LKM11 + LKM13 + LKM15 в магнитном поле 18 кОе.

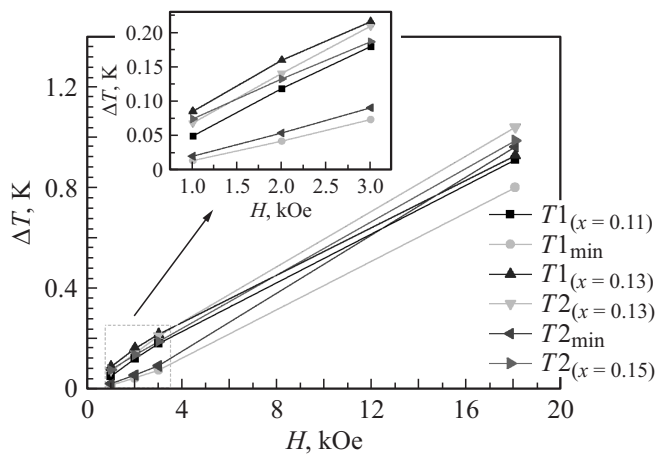


Рис. 4. Зависимость ΔT от магнитного поля в точках максимумов и в точках минимума МКЭ в сандвич-структурах (см. рис. 2).

двух сандвич-структур несколько различаются. Глубина наблюдаемых минимумов и динамика их изменения в магнитном поле будут определяться максимальными величинами МКЭ, шириной МКЭ на полувысоте, а также близостью T_C рассматриваемых образцов.

На рис. 3 приведены зависимости МКЭ двойных структур LKM11 + LKM13 и LKM13 + LKM15, а также тройной структуры LKM11 + LKM13 + LKM15 от температуры в магнитном поле 18 кОе. Видно, что максимальные значения ΔT сандвич-структур меньше, чем ΔT для отдельных образцов (рис. 1), но при этом ширина эффекта увеличивается. Оценки показывают, что в магнитном поле 18 кОе RCP равна 49 J/kg для LKM11 + LKM13, 45 J/kg для LKM13 + LKM15 и 54 J/kg для LKM11 + LKM13 + LKM15, что на 19–45% больше, чем для отдельно взятых манганитов LKM11, LKM13 и LKM15.

На рис. 4 приведены полевые зависимости МКЭ при температурах, соответствующих максимумам и минимумам в структурах LKM11 + LKM13 и LKM13 + LKM15. Видно, что если в малых магнитных полях (до 3 кОе) полевые зависимости МКЭ при рассматриваемых температурах заметно разнятся, то в больших полях имеют практически одинаковый полевой ход. Рис. 4 показывает, что для того, чтобы эффект усиления достиг максимальных значений, необходимы оптимальные значения магнитного поля. Выбор максимального магнитного поля и близость T_C образцов, входящих в структуру сандвича, играют немаловажную роль. Дело в том, что слишком малые магнитные поля приведут к образованию промежуточного минимума (рис. 2). Слишком далеко расположенные T_C требуют более сильных магнитных полей, чтобы промежуточный минимум на зависимости $\Delta T(T)$ был полностью подавлен. Слишком близкие величины T_C приведут к небольшому увеличению ширины температурного интервала, в котором наблюдается значительное изменение ΔT . Поэтому для практической

реализации сандвич-структур в качестве рабочего тела в магнитных охлаждающих устройствах необходимо учесть такие параметры материалов, входящих в структуру сандвича, как T_C и ΔT_{\max} .

Таким образом, результаты исследования магнитокалорических свойств сандвич-структур манганитов $La_{1-x}K_xMnO_3$ ($x = 0.11, 0.13, 0.15$) показывают, что использование сандвичей из материалов с близкими магнитокалорическими свойствами и близкими значениями T_C повышает RCP примерно на 19–45%.

Список литературы

- [1] М.-Н. Phan, S.-C. Yu. *J. Magn. Magn. Mater.* **308**, 325 (2007).
- [2] K.A. Gschneidner, jr., V.K. Pecharsky. *Ann. Rev. Mater. Sci.* **30**, 387 (2000).
- [3] V. Markovich, A. Wisniewski, H. Szymczak. *Handbook of magnetic materials* **22**, 1 (2014).
- [4] K.G. Sandeman. *Scripta Mater.* **67**, 566 (2012).
- [5] A.G. Gamzatov, A.B. Batdalov. *Physica B* **406**, 1902 (2011).
- [6] R. Caballero-Flores, V. Franco, A. Conde, K.E. Knippling, M.A. Willard. *Appl. Phys. Lett.* **98**, 102 505 (2011).
- [7] M. Pekala, K. Pekala, V. Drozd, K. Staszkievicz, J.-F. Fagnard, P. Vanderbemden. *J. Appl. Phys.* **112**, 023 906 (2012).
- [8] A.M. Aliev, A.G. Gamzatov, K.I. Kamilov, A.R. Kaul, N.A. Babushkina. *Appl. Phys. Lett.* **101**, 172 401 (2012).
- [9] А.М. Алиев, А.Г. Гамзатов, И.К. Камилов, А.Р. Кауль, В.С. Калитка, Н.А. Бабушкина. *ФТТ* **55**, 1084 (2013).
- [10] A.G. Gamzatov, A.B. Batdalov, G.G. Ramazanova, L.G. Nevruzova. *Phase Trans.* **87**, 305 (2014).
- [11] И.К. Камилов, А.Г. Гамзатов, А.Б. Батдалов, А.С. Манкевич, И.Е. Корсаков. *ФТТ* **52**, 735 (2010).
- [12] А.М. Алиев, А.Г. Гамзатов, А.Б. Батдалов, А.С. Манкевич, И.Е. Корсаков. *Physica B* **406**, 885 (2011).
- [13] А.М. Алиев, А.Г. Гамзатов, А.Б. Батдалов, А.С. Манкевич, И.Е. Корсаков. *ЖЭТФ* **139**, 529 (2011).
- [14] А.М. Алиев, А.Б. Батдалов, В.С. Калитка. *Письма в ЖЭТФ* **90**, 736 (2009).