

Влияние размера гранул на магнитокалорические свойства манганита $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$

© А.Г. Гамзатов¹, А.Б. Батдалов¹, А.М. Алиев¹, Р. Amirzadeh², Р. Kameli², Н. Ahmadvand², Н. Salamati²

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

² Department of Physics, Isfahan University of Technology, Isfahan, Iran

E-mail: gamzatov_adler@mail.ru

(Поступила в Редакцию 7 августа 2012 г.)

Исследовано влияние размера гранул на магнитные и магнитокалорические свойства керамических образцов манганита $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$. На температурной зависимости магнитокалорического эффекта обнаружены аномалии, свидетельствующие о сосуществовании ферромагнитной металлической и антиферромагнитной зарядово-упорядоченной фаз ниже T_C . Показано, что уменьшение размера гранул до 90 nm приводит к полному подавлению антиферромагнитной зарядово-упорядоченной фазы.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научных проектов № 11-02-01124-а, 12-02-96506-р-юг-а, 12-02-31171-мол_а и при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации по ГК № 16.552.11.7092, а так же при финансовой поддержке программы ОФН РАН „Сильно коррелированные электроны в твердых телах и структурах“.

1. Манганиты семейства $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ вблизи узкой области допирования $x = 0.5$ вызывают живой интерес у исследователей как пограничный состав между ферромагнитной металлической ($x < 0.5$) и антиферромагнитной диэлектрической ($x > 0.5$) фазами со сложным характером взаимодействий. Такой состав предполагает, кроме того, равенство количества разновалентных ионов марганца Mn^{3+} и Mn^{4+} и предрасположен к проявлению зарядового упорядочения с антиферромагнитным характером магнитного взаимодействия.

При понижении температуры в образцах $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ сначала наблюдается фазовый переход парамагнетик–ферромагнетик, который, согласно литературным данным, охватывает интервал от 225 до 265 К. При дальнейшем понижении температуры в проводящей ферромагнитной матрице появляются зарядово-упорядоченные области с локализованными носителями и антиферромагнитным характером магнитного упорядочения ($T_N = 155\text{--}225\text{ К}$), причем вплоть до самых низких температур образец полностью не переходит в зарядово-упорядоченное состояние, т.е. фактически наблюдается фазовое расслоение.

Это удивительное явление, когда в химически и кристаллографически однородном образце сосуществуют две фазы с разным типом магнитного упорядочения и разными макроскопическими свойствами, заслуживает подробного исследования.

Результаты исследований магнитно-двухфазного состояния моно- и поликристаллических образцов $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ приведены в работах [1–6], а изучению электрических, магнитных и теплофизических свойств наноструктурированных образцов посвящены работы [7–11]. Общим для этих публикаций является установление закономерности, согласно которой умень-

шение размера гранул исследованных образцов сопровождается радикальным изменением их физических свойств. Понятно, что в основе такого явления лежит тот непреложный факт, что структура и свойства поверхностного слоя и сердцевины гранул резко отличаются друг от друга.

Среди интересных явлений, связанных с влиянием размера гранул на физические свойства манганитов, следует выделить подавление зарядового упорядочения при уменьшении размера гранул.

Исследуя намагниченность керамических образцов $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$, авторы [7] обнаружили, что уменьшение размеров гранул от $d = 1300$ до $d = 180\text{ nm}$ приводит к полному подавлению зарядово-упорядоченной антиферромагнитной (AFM) фазы в образце, и связали это с химической неоднородностью поверхностного слоя и деформациями, возникающими в нем. Чем больше доля объема, занимаемая поверхностными слоями (чем меньше размер гранул), тем больше становится объем ферромагнитной (FM) фазы в образце.

Для наглядного представления наблюдаемых размерных эффектов в $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ можно привлечь модель, согласно которой гранула рассматривается как магнитно-неоднородное образование, состоящее из сердцевины с AFM-порядком и тонкого поверхностного слоя, в котором AFM-корреляции либо частично подавлены, либо отсутствуют вовсе [7,9]. В том случае, когда доля объема, занимаемая сердцевинной гранул, превышает суммарный объем поверхностных слоев, образец ведет себя как объемный антиферромагнетик. В противном случае роль поверхности становится доминирующей, и образец проявляет свойства приповерхностного слоя. Таким образом, существует некоторый интервал значений d , выше которого образец антиферромагнитен, ни-

Характеристики исследованных образцов

Номер образца	$T_{\text{ann}}, ^\circ\text{C}$	$\langle d \rangle, \text{nm}$	$\Delta T_{\text{FM}}^{\text{max}}, \text{K}$	$\Delta T_{\text{AFM}}^{\text{max}}, \text{K}$	$ \Delta T_{\text{FM}}^{\text{max}} / \Delta T_{\text{AFM}}^{\text{max}} $
1	800	80–100	0.101	–	–
2	1000	300–400	0.090	–0.0121	7.44
3	1200	900–1500	0.150	–0.0353	4.25
4	1350	2000–3000	0.061	–0.0254	2.40

же — ферромагнитен, а внутри этого интервала наблюдается сосуществование двух фаз. О наличии подобного рода порога свидетельствуют и результаты работы [12], согласно которым резкое убывание намагниченности в зависимости от размера гранул в $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ начинается от $d = 200 \text{ nm}$. Хотя в последнем случае основное магнитное состояние ферромагнитное, этот пример подчеркивает общность характера обсуждаемых явлений.

Очевидно, что и магнитокалорические свойства манганитов должны зависеть от размеров гранул. Действительно, сравнительный анализ поведения магнитокалорического эффекта (МКЭ) в нано- и поликристаллических образцах $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ показал, что уменьшение размера гранул до 23 nm приводит к более чем четырехкратному уменьшению величины МКЭ в поле 2 T , причем наблюдается сильное размытие эффекта [13].

Значительное уменьшение величины намагниченности и МКЭ при уменьшении размера гранул от 7600 до 50 nm обнаружено и в манганите $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.2}\text{Ba}_{0.1}\text{MnO}_3$ [14]. В данном случае уменьшение размера гранул привело к десятикратному уменьшению МКЭ в магнитном поле 2 T .

Перечисленные примеры показывают, что в магнитно-однородных манганитах уменьшение размеров гранул до нанометрового масштаба сопровождается значительным (в разы) уменьшением намагниченности и МКЭ. Причины такого поведения следует искать в характере намагничивания поли- и нанокристаллов. В поликристаллах намагничивание происходит в основном за счет смещения стенок доменов, в то время как в наноструктурированных образцах каждой наночастице можно сопоставить отдельный домен, намагничивание которого осуществляется путем поворота магнитного момента целого домена, для чего требуются значительно более сильные магнитные поля. Поэтому одному и тому же магнитному полю соответствуют разные значения МКЭ для поли- и нанокристаллических образцов одинакового химического состава.

Совершенно другую картину — полное подавление зарядово-упорядоченной АФМ-фазы, рост намагниченности и МКЭ при уменьшении размера гранул до 50 nm — обнаружили авторы [15] в образцах $\text{La}_{0.35}\text{Pr}_{0.275}\text{Ca}_{0.375}\text{MnO}_3$. Более того, авторы этой работы предлагают использовать данное явление для усиления МКЭ в манганитах.

Необходимо отметить и тот факт, что на зарядово-упорядоченное состояние керамических образцов

$\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ значительное влияние может оказывать нестехиометрия по кислороду: не изменяя кристаллическую структуру, дефицит кислорода приводит к сильным возмущениям смешанного магнитно-двухфазного состояния [9,10,16,17].

2. Целью настоящей работы является исследование влияния размеров гранул на магнитно-двухфазное состояние керамических образцов $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$. Для этого были измерены теплоемкость, восприимчивость и МКЭ в образцах с разными размерами гранул. Теплоемкость измерялась методом ас-калориметрии [18]. МКЭ в манганитах чаще всего оценивается на основе данных по намагниченности $M(T, H)$ с использованием соотношения Максвелла. Однако этот метод является косвенным и дает большие погрешности (особенно в области фазовых переходов первого рода) в определении МКЭ, что не позволяет выявить тонкие особенности, связанные с сосуществованием различных магнитных фаз. Поэтому для измерения МКЭ мы применили метод модуляции магнитного поля, позволяющий прямо измерить ΔT с точностью не хуже 10^{-3} K [19,20]. Эта методика является достаточно надежным индикатором типа магнитного упорядочения и фазовой однородности исследуемых образцов: при ферромагнитном упорядочении наблюдается прямой МКЭ ($\Delta T > 0, \Delta S < 0$), а при антиферромагнитном — обратный эффект ($\Delta T < 0, \Delta S > 0$). В случае сосуществования FM- и AFM-фаз МКЭ является разностным эффектом, и знак МКЭ может указать на появление или исчезновение какой-либо из фаз. Если же одна из фаз составляет незначительную долю от второй, то она проявит себя как некая аномалия на кривой $\Delta T(T)$.

Образцы были получены по керамической технологии и отжигались при различных температурах ($T_{\text{ann}} = 800, 1000, 1200$ и 1350°C). Полученные образцы имели однофазную кристаллическую структуру (пространственная группа $Pnma$.) Средний размер гранул образцов менялся от $\sim 90 \text{ nm}$ для образца, отожженного при $T_{\text{ann}} = 800^\circ\text{C}$, и до $\sim 3 \mu\text{m}$ для образца с $T_{\text{ann}} = 1350^\circ\text{C}$ (рис. 1, *a-d*). Некоторые характеристики исследованных образцов приведены в таблице.

На рис. 2 приведена температурная зависимость удельной теплоемкости исследованных образцов. Для наглядности кривые смещены относительно зависимости для образца № 1 с шагом $30 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$. Из рис. 2 видно, что для всех образцов в области фазового перехода ферромагнетик–парамагнетик наблюдаются незна-

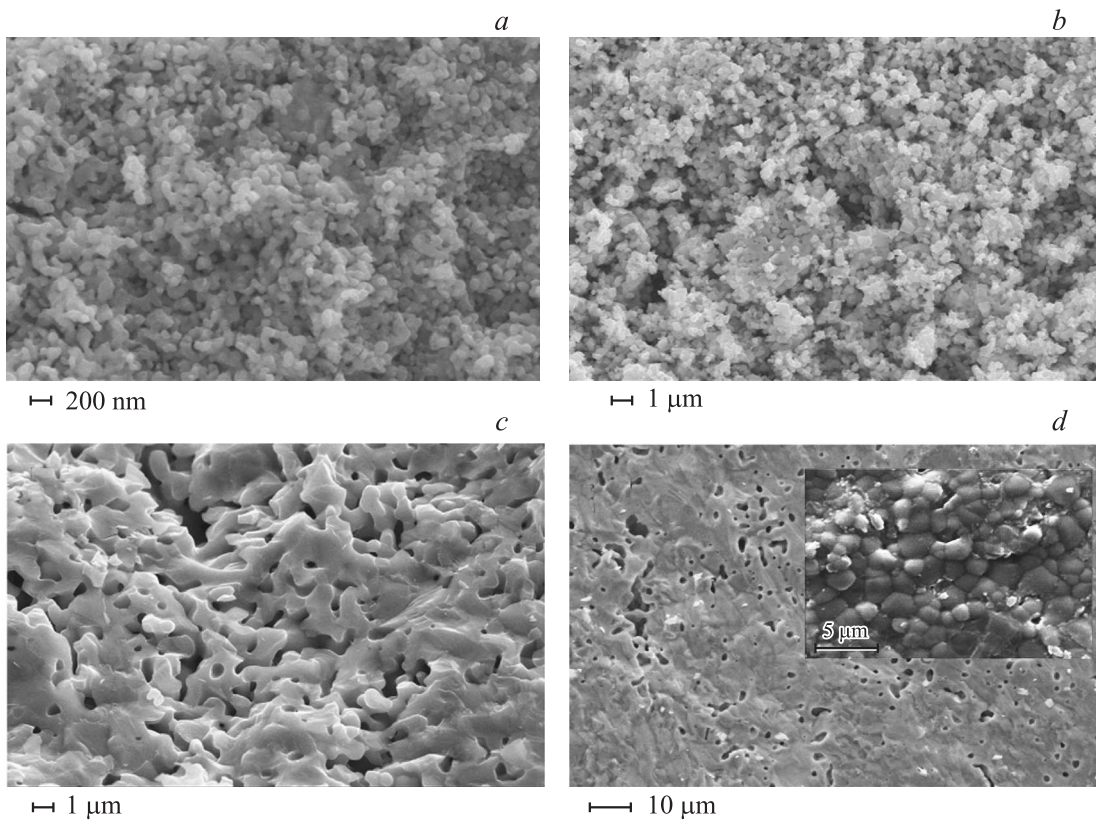


Рис. 1. Фотографии поверхности образцов $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$, полученные с помощью сканирующего электронного микроскопа. Образцы получены при $T_{\text{анн}} = 800$ (a), 1000 (b), 1200 (c) и 1350°C (d).

чительные аномалии, размытые по температуре, тогда как вблизи температуры зарядового упорядочения значимых аномалий мы не наблюдаем. Небольшие аномалии теплоемкости вблизи температуры фазового перехода ферромагнетик–парамагнетик для этого состава наблюдались и другими авторами [21–23]. Еще одной

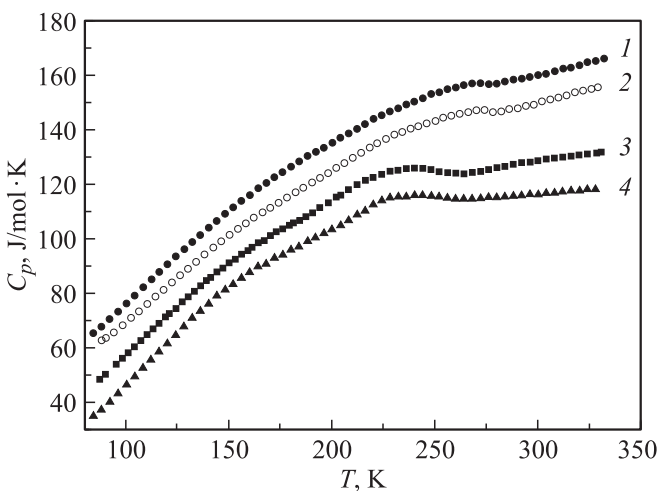


Рис. 2. Температурная зависимость теплоемкости образцов $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$. $T_{\text{анн}}$, °C: 1 — 800, 2 — 1000, 3 — 1200, 4 — 1350.

особенностью, на которую следует обратить внимание, является то, что при температурах выше 300 К для мелкозернистых образцов наблюдается рост теплоемкости с температурой, что косвенно свидетельствует о росте температуры Дебая с уменьшением размера гранул.

Температурные зависимости восприимчивости, измеренные в режимах нагрева и охлаждения в поле 10 Ое, показаны на рис. 3. Восприимчивость в максимуме растет по мере уменьшения размера гранул, а при понижении температуры наблюдается температурный гистерезис, что указывает на переход некоторых образцов в магнитно-двухфазное зарядово-упорядоченное состояние. Ширина петель температурного гистерезиса, наблюдаемого на образцах с большим размером гранул, свидетельствует о том, что магнитно-двухфазное состояние сохраняется в широкой области температур (100–220 К).

На рис. 4 приведена зависимость МКЭ от температуры исследованных образцов в поле 18 кОе. Прямой связи между температурой отжига и МКЭ не прослеживается. Как и в работах [7,24], наши исследования МКЭ показывают, что при размерах гранул меньше 150 нм состояние с зарядовым упорядочением исчезает. Однако общая картина изменения МКЭ в зависимости как от размера гранул, так и от температуры существенно отличается от приведенных в литературе данных для $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$.

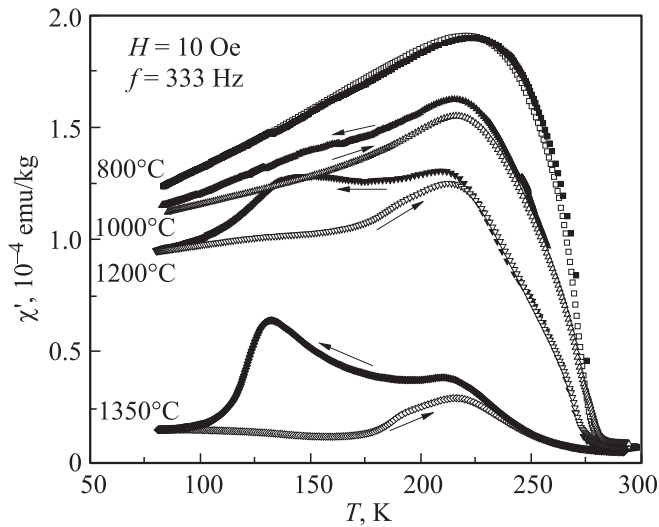


Рис. 3. Температурная зависимость восприимчивости в режимах нагрева и охлаждения.

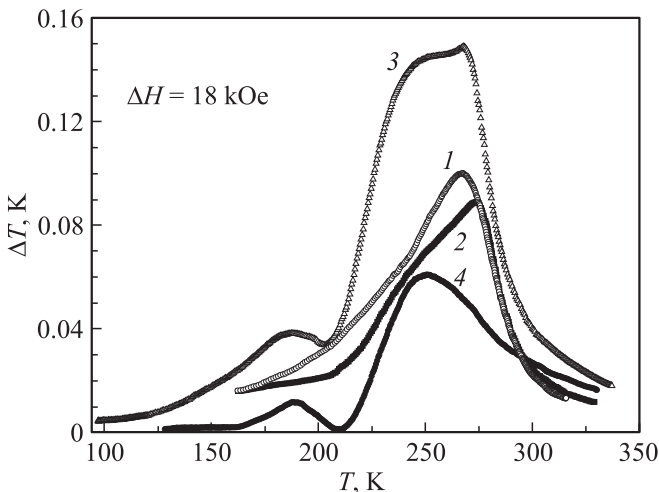


Рис. 4. Адиабатическое изменение температуры образцов $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ в поле 18 кОе. $T_{\text{ann}}, ^\circ\text{C}$: 1 — 800, 2 — 1000, 3 — 1200, 4 — 1350.

В работе [24] приводятся результаты исследования магнитных и магнитокалорических свойств поли- и нанокристаллического манганита $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ с размерами гранул 100 и 8.3 нм. Величина прямого МКЭ, наблюдаемого вблизи T_C в магнитном поле 2 Т, уменьшается примерно в 3.5 раза при уменьшении размера гранул от 100 до 8.3 нм, при этом МКЭ сильно размывается по температуре. Никаких признаков обратного МКЭ, связанного с AFM-фазой, авторы [24] не обнаружили. Скорее всего, это обусловлено тем, что при таких размерах гранул зарядово-упорядоченная AFM-фаза полностью подавлена [7]. В то же время прямой и обратный МКЭ в массивном образце $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ удалось измерить авторам [25], причем обратный МКЭ в 2 раза больше прямого.

Рассмотрим более подробно поведение МКЭ для каждого образца отдельно. Как видно из рис. 4, для образца с $T_{\text{ann}} = 800^\circ\text{C}$ наблюдается типичный для ферромагнетиков характер МКЭ: рост величины эффекта при понижении температуры с максимумом вблизи $T_C = 267$ К и дальнейший плавный спад. Аналогичная картина имеет место для образца с $T_{\text{ann}} = 1000^\circ\text{C}$, с той лишь разницей, что при температурах ниже 240 К на температурной зависимости МКЭ наблюдается излом. Наблюдаемый излом на зависимости $\Delta T(T)$ свидетельствует о появлении слабого антиферромагнитного упорядочения в объеме образца, связанного с переходом системы в состояние с зарядовым упорядочением. Максимальная величина МКЭ в поле 18 кОе составляет $\Delta T_{\text{max}} \approx 0.09$ К вблизи $T_C = 274$ К. Дальнейший рост температуры отжига (образцы с $T_{\text{ann}} = 1200$ и $T_{\text{ann}} = 1350^\circ\text{C}$), который сопровождается ростом среднего размера гранул, приводит к росту объемной доли антиферромагнитной фазы и более яркой картине конкуренции между AFM- и FM-фазами [7,9]. Как видно на рис. 4, для образцов с $T_{\text{ann}} = 1200$ и $T_{\text{ann}} = 1350^\circ\text{C}$ наблюдаются две ярко выраженные аномалии на температурной зависимости МКЭ. Высокотемпературная (~ 250 К) аномалия связана с переходом парамагнетик-ферромагнетик, а аномалия, наблюдаемая вблизи температур ~ 210 К, связана с фазовым переходом в зарядово-упорядоченное AFM-состояние. Все это находит объяснение в рамках результатов работ [7,9], согласно которым основное магнитное состояние в $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$, характеризующее сосуществованием ферромагнитной и антиферромагнитной зарядово-упорядоченной фаз, является нестабильным, и уменьшение размеров гранул до определенного уровня приводит к стабилизации FM-фазы и подавлению AFM-фазы. В то же время следует отметить, что в явном виде обратного МКЭ, связанного с AFM-характером магнитного упорядочения, мы не наблюдаем, что может указывать как на незначительную долю AFM-фазы в образцах, так и на размытость фазового перехода.

Для более наглядной демонстрации AFM-вклада в МКЭ проведем процедуру разделения AFM- и FM-составляющих МКЭ. Процедура разделения приведена на примере образца с $T_{\text{ann}} = 1200^\circ\text{C}$ на рис. 5, а. Левую часть температурной зависимости МКЭ аппроксимируем полиномом третьей степени (ΔT_{FM}) таким образом, чтобы она полностью повторяла кривую МКЭ без учета каких-либо аномалий. Заштрихованная область между полиномом и экспериментальной кривой как раз и есть доля антиферромагнитного вклада (ΔT_{AFM}). А вся заштрихованная область под экспериментальной кривой представляет собой долю FM-вклада в МКЭ. Таким образом, для выделения AFM-вклада в МКЭ имеем

$$\Delta T_{\text{AFM}} = \Delta T_{\text{FM}} - \Delta T_{\text{exp}} (T < T_C),$$

где $\Delta T_{\text{FM}} = A_0 + A_1T + A_2T^2 + A_3T^3$ (значения коэффициентов аппроксимации для образца с $T_{\text{ann}} = 1200^\circ\text{C}$

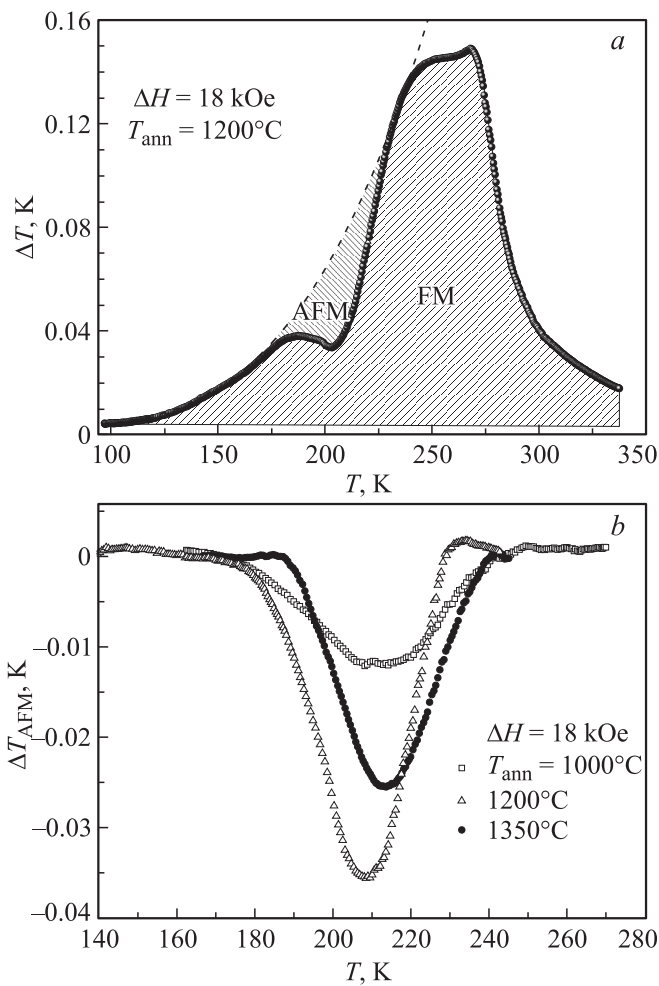


Рис. 5. *a*) — Зависимость МКЭ от температуры для образца, отожженного при $T_{\text{ann}} = 1200^\circ\text{C}$. Штриховая линия — аппроксимация с помощью полинома третьей степени (см. текст). *b*) — AFM-вклад в МКЭ для образцов № 2–4 (см. таблицу) в магнитном поле 18 kOe.

равны $A_0 = -0.013 \text{ K}$, $A_1 = 5.6225 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-4}$, $A_2 = 6.85389 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-6}$, $A_3 = 2.98507 \cdot 10^{-8} \text{ K}^{-8}$, ΔT_{exp} — экспериментально измеренные данные (рис. 4). Полученные результаты абсолютных значений антиферромагнитного вклада в МКЭ для трех образцов приведены на рис. 5, *b*, а некоторые характеристики исследованных образцов представлены в таблице. Как видно из таблицы, с увеличением размера гранул наблюдается уменьшение отношения $|\Delta T_{\text{FM}}^{\text{max}} / \Delta T_{\text{AFM}}^{\text{max}}|$, что, вероятно, свидетельствует о росте объемной доли AFM-фазы.

З. В заключение отметим, что полученные экспериментальные результаты указывают на значительную роль размеров гранул при формировании магнитного состояния нанокристаллических образцов $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$. С уменьшением размеров гранул происходит уменьшение объемной доли антиферромагнитной фазы и при размерах гранул меньше некоторой критической величины (в нашем случае меньше 100 nm) антиферромагнитный порядок полностью исчезает и система ведет себя во

всем температурном интервале ниже T_C как объемный ферромагнетик.

Авторы выражают благодарность А.Ш. Асварову за снимки поверхности образцов.

Список литературы

- [1] P.G. Radaelli, D.E. Cox, M. Marezio, S.-W. Cheong. Phys. Rev. B **55**, 3015 (1997).
- [2] P. Schiffer, A.P. Ramirez, W. Bao, S.-W. Cheong. Phys. Rev. Lett. **75**, 3336 (1995).
- [3] S. Mori, C.H. Chen, S.-W. Cheong. Phys. Rev. Lett. **81**, 3972 (1998).
- [4] S.Y. Park, Y.H. Hyun, Y.P. Lee, V.L. Svetchnikov, K.W. Kim, V.G. Prokhorov. Appl. Phys. Lett. **89**, 052 502 (2006).
- [5] M. Pissas, G. Kallias. Phys. Rev. B **68**, 134 414 (2003).
- [6] 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).
- [7] F. Parisi, P. Levy, G. Polla, D. Vega, G. Leyva, H. Lanza, R.S. Freitas, L. Ghivelder. J. Magn. Magn. Mater. **226–230**, 1901 (2001).
- [8] Z. Jirak, E. Hadova, O. Kaman, K. Knižek, M. Maryško, E. Pollert. Phys. Rev. B **81**, 024403 (2010).
- [9] E. Rozenberg, M.I. Tsindlekht, I. Felner, E. Sominski, A. Gedanken, Ya.M. Mukovskii, C.E. Lee. IEEE Trans. Magn. **45**, 2576 (2009).
- [10] E. Rozenberg, A.I. Shames, M. Auslender. Nanosci. Nanotechnol. Lett. **3**, 531 (2011).
- [11] L. Liu, J.J. Zheng, S.L. Yuan, Z.M. Tian, C.H. Wang, J. Nanopart. Res. **13**, 2305 (2011).
- [12] L.I. Balcells, J. Fontcuberta, B. Martínez, X. Obradors. Phys. Rev. B **58**, R14 697 (1998).
- [13] M. Pekała, V. Drozd. J. Non-Cryst. Solids **354**, 5308 (2008).
- [14] W. Tang, W.J. Lu, X. Luo, B.S. Wang, X.B. Zhu, W.H. Song, Z.R. Yang, Y.P. Sun. Physica B **405**, 2733 (2010).
- [15] M.H. Phan, S. Chandra, N.S. Bingham, H. Srikanth, C.L. Zhang, S.W. Cheong, T.D. Hoang, H.D. Chinh. Appl. Phys. Lett. **97**, 242 506 (2010).
- [16] J.M. Gonzalez-Calbet, E. Herrero, N. Rangavittal, J.M. Alonso, A.J.L. Martinez, M. Vallet-Regii. J. Solid State Chem. **148**, 158 (1999).
- [17] W. Schuddinck, G. Van Tendeloo, C. Martin, M. Hervieu, B. Raveau. J. Alloys Comp. **333**, 13 (2002).
- [18] P.F. Sullivan, G. Seidel. Phys. Rev. **173**, 679 (1968).
- [19] A.M. Алиев, А.Б. Батдалов, В.С. Калитка. Письма в ЖЭТФ **90**, 736 (2009).
- [20] A.M. Алиев, А.Г. Гамзатов, А.Б. Батдалов, А.С. Манкевич, И.Е. Корсаков. ЖЭТФ **139**, 529 (2011).
- [21] V.N. Smolyaninova, K. Ghosh, R.L. Greene. Phys. Rev. B **58**, R14 725 (1998).
- [22] K.F. Wang, Q. Xiao, H. Yu, M. Zeng, M.F. Zhang, J.-M. Liu. J. Magn. Magn. Mater. **285**, 130 (2005).
- [23] Cao Xian-Sheng, Chen Chang-Le, Wei Tong-Li, Gao Guo-Mian. J. Appl. Phys. **106**, 033 707 (2009).
- [24] M. Pekała, V. Drozd, J.F. Fagnard, Ph. Vanderbenden. J. Alloys Comp. **507**, 350 (2010).
- [25] C. Krishnamoorthi, S.K. Barik, Z. Siu, R. Mahendiran. Solid State Commun. **150**, 1670 (2010).