

УДК 536.6

**ТЕПЛОЕМКОСТЬ, ТЕПЛОВОЕ РАСШИРЕНИЕ И КАЛОРИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ
В КОМПОЗИТЕ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИК-ФЕРРОМАГНЕТИК $0,82(\text{PbTiO}_3) - 0,18(\text{La}_{0,7}\text{Pb}_{0,3}\text{MnO}_3)^*$**

Е. А. Михалёва, Н. В. Михашенок, М. С. Молокеев, И. Н. Флёров, М. В. Горев

Институт физики имени Л. В. Киренского
Россия, 660036 г. Красноярск, Академгородок, 50, стр. 38. E-mail: katerina@iph.krasn.ru

Выполнены измерения теплоемкости и теплового расширения керамического композита $0,82(\text{PbTiO}_3) - 0,18(\text{La}_{0,7}\text{Pb}_{0,3}\text{MnO}_3)$ в широком интервале температур. Исследовано взаимное влияние сегнетоэлектрического и ферромагнитного компонентов на электро-, магнето- и барокалорическую эффективность материала в области фазовых переходов.

Ключевые слова: теплоемкость, тепловое расширение, фазовые переходы, электро-, магнето- и барокалорический эффекты.

**HEAT CAPACITY, THERMAL EXPANSION AND CALORIC EFFECTS
IN FERROELECTRIC-FERROMAGNETIC COMPOSITE $0,82(\text{PbTiO}_3) - 0,18(\text{La}_{0,7}\text{Pb}_{0,3}\text{MnO}_3)$**

E. A. Mikhaleva, N. V. Mikhashenok, M. S. Molokeev, I. N. Flerov, M. V. Gorev

Kirenskiy Institute of Physics
50 Akademgorodok, building 38, Krasnoyarsk, 660036 Russia. E-mail: katerina@iph.krasn.ru

Heat capacity and thermal expansion measurements on ceramic composite $0,82(\text{PbTiO}_3) - 0,18(\text{La}_{0,7}\text{Pb}_{0,3}\text{MnO}_3)$ were performed at a wide temperature range. The cross impact of ferroelectric and ferromagnetic components on electro-, magneto- and barocaloric efficiency of the material was studied in phase transition regions.

Keywords: heat capacity, thermal expansion, phase transitions, electro-, magneto- and barocaloric effects.

В последнее время интенсифицировались поиски принципиально новых высокоэффективных, технологичных и экологически безопасных способов охлаждения на самых разных уровнях температур – от криогенных до комнатных. В частности, это касается области использования радиоэлектронных устройств, работающих при низких температурах, с целью уменьшения тепловых шумов и использования специфических свойств твердых тел при этих температурах. С другой стороны, в связи с быстрым развитием микроэлектро-механических систем (MEMS) и информационных технологий, MEMS оборудование, такое как микросенсоры и актюаторы, портативные интегральные системы (ноутбук РС, персональный стереопроектор и т. д.) становятся все в более возрастающей степени миниатюрными и многофункциональными. При этом неизбежно происходит рост плотности тока в интегральных схемах. Во всех случаях возникают более высокие требования к охлаждающим системам (миниатюрность, длительный срок службы и надежность), которые не могут быть удовлетворены исключительно посредством находящихся в настоящее время в широком обращении устройств.

Использование в качестве альтернативных охлаждающих устройств компактных систем на основе эффекта Пельтье оказалось непродуктивным ввиду их низкой

эффективности. Более технологичными и эффективными в последнее время считаются методы охлаждения, основанные на использовании калорических эффектов (КЭ) в твердых телах (хладагентах) – магнетиках и диэлектриках, в частности, претерпевающих фазовые переходы [1; 2]. В общем виде КЭ связаны с обратимым изменением энтропии или температуры термодинамической системы при изменении обобщенных внешних полей (электрического, магнитного, механических напряжений) соответственно в изотермическом или адиабатном процессах. Эффект охлаждения возникает за счет взаимодействия внешнего поля с микроструктурными составляющими твердого тела: доменами, ионами, ядрами. Благодаря высокой плотности твердых тел рефрижераторы на их основе могут быть более компактными по сравнению с традиционными холодильными установками, а в случае необходимости – действительно миниатюрными. И тогда использование твердых тел в качестве хладагента в криогенных устройствах становится не только целесообразным, но и предпочтительным [2; 3]. Пик калорической эффективности наблюдается в области фазовых переходов различной физической природы. Если же материал испытывает ряд превращений разной природы то, благодаря одновременному или последовательному приложению соответствующих внешних полей, калорическая эффективность может возрастать. Одно из направлений

* Работа выполнена при финансовой поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013г. (№ 8379) и РФФИ (грант 12-02-31253 мол_а_2012).

поиска подобных твердотельных хладагентов связано с исследованием твердых растворов и композитных материалов. Так обнаружено, что при добавлении классического сегнетоэлектрика PbTiO_3 к релаксорным системам можно получить материалы, обладающие очень высокими значениями пьезоэлектрических коэффициентов [4] и значительной электрокалорической эффективностью [5]. Недавно показано [6], что природа последнего явления может быть связана с высокой электрокалорической эффективностью PbTiO_3 .

В настоящей работе определены параметры электро- (ЭКЭ), магнито- (МКЭ) и баро- (БКЭ) калорических эффектов в объемном композите $0,82(\text{PbTiO}_3) - 0,18(\text{La}_{0,7}\text{Pb}_{0,3}\text{MnO}_3)$ посредством прямых измерений и путем анализа теплоемкости и теплового расширения, измеренных в широком интервале температур. Материал приготовлен на основе титаната свинца и манганита лантана-свинца, испытывающих соответственно сегнетоэлектрический и ферромагнитный фазовые переходы [6; 7].

Образцы приготовлены по традиционной керамической технологии из исходных соединений PbTiO_3 и $\text{La}_{0,7}\text{Pb}_{0,3}\text{MnO}_3$, которые смешивались в пропорции 82:18. Измерения теплоемкости $C_p(T)$ от 350 до 970 К проведены на синхронном термоанализаторе STA 449 C Jupiter, а в низкотемпературной области (100–350 К) с помощью адиабатического калориметра. Тепловое расширение исследовалось на dilatометре NETZSCH DIL-402C в температурном диапазоне 270–950 К.

Результаты калориметрических измерений представлены на рис. 1, а. Аномалия теплоемкости, связанная с фазовым переходом в сегнетоэлектрическом компоненте, обнаружена при $T_0^{\text{FE}} = 766$ К, что значительно отличается от $T_0^{\text{FE}} = 763$ К в чистом PbTiO_3 [6]. С другой стороны, переход в ферромагнитную фазу реализуется при значительно более низкой температуре $T_0^{\text{FM}} = 316$ К, чем в $\text{La}_{0,7}\text{Pb}_{0,3}\text{MnO}_3$ [7]. Для определения интегральных характеристик фазовых переходов выполнено разделение теплоемкости на регулярную составляющую (решеточную теплоемкость) C_L и аномальные вклады ΔC_p , связанные с возникновением поляризации и намагниченности соответственно при T_0^{FE} и T_0^{FM} . С этой целью экспериментальные данные $C_p(T)$ вдали от T_0^{FE} и T_0^{FM} были аппроксимированы уравнением, содержащим функции Дебая и Эйнштейна и полином второй степени, учитывающий разность $C_p - C_v$. Зависимость $C_L(T)$ показана штриховой линией на рис. 1, а. Связанные с фазовыми переходами изменения энтропии $\Delta S_0 = (\Delta C_p/T)dT$ составили $\Delta S_0^{\text{FE}} = 5,5 \pm 0,5$ Дж/моль·К и $\Delta S_0^{\text{FM}} = 2,0 \pm 0,3$ Дж/моль·К.

Температурная зависимость коэффициента линейного теплового расширения α композита, измеренная в режимах нагрева и охлаждения, показана на рис. 2, а. Видно, что, как и для теплоемкости, аномальное поведение α , связанное с сегнетоэлектрическим фазовым переходом, наблюдается в широкой области температур. Температура минимума коэффициента расширения $T_{\text{min}} = 764$ К и величина температурного гистерезиса $\delta T_0 = 15$ К согласуются с параметрами, определенными в калориметрических измерениях. В то же

время переход в ферромагнитную фазу в dilatометрических экспериментах зарегистрировать не удалось.

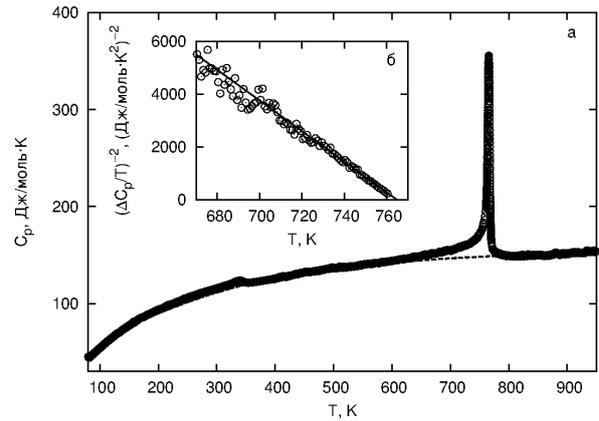


Рис. 1. Температурная зависимость молярной теплоемкости $0,82(\text{PbTiO}_3) - 0,18(\text{La}_{0,7}\text{Pb}_{0,3}\text{MnO}_3)$, штриховая линия – решеточная теплоемкость (а).

Поведение аномальной теплоемкости ниже T_0^{FE} в рамках термодинамической теории (б)

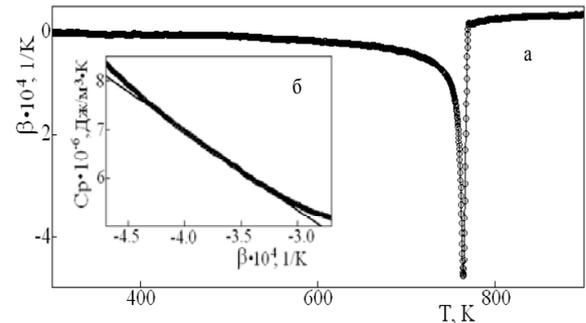


Рис. 2. Температурная зависимость коэффициента линейного теплового расширения (а); соотношение между C_p и β ниже T_0^{FE} в соответствии с уравнением Пиппарда (б)

Анализ зависимостей $C_p(T)$ и $\alpha(T)$ позволил определить начальный наклон линии фазового перехода $Pm-3m \rightarrow P4mm$ (в компоненте PbTiO_3) на диаграмме $T-p$, характеризуемый барическим коэффициентом $(dT_0/dp)_{p=0}$. В соответствии с уравнением Пиппарда [8] соотношение между $C_p(T)$ и $\beta(T)$ удовлетворительно описывается линейной зависимостью $C_p = \beta VT_0/(dT_0/dp)_{p=0} + \text{const}$. Здесь $\beta = 3\alpha$ – коэффициент объемного теплового расширения. Из рис. 2, б видно, что ожидаемая зависимость между C_p и β выполняется при $T < T_0^{\text{FE}}$ в интервале 750–761 К и соответствует величине барического коэффициента $(dT_0^{\text{FE}}/dp)_{p=0} = -4,7$ К/кбар.

Несомненный интерес представляет определение калорических эффектов разной физической природы в композите сегнетоэлектрик-ферромагнетик и сравнение их с ранее полученными нами сведениями о ЭКЭ и БКЭ в PbTiO_3 [6]. Такого рода сведения позволяют установить характер взаимного влияния сегнетоэлектрического и ферромагнитного компонентов.

Как и в случае PbTiO_3 [6], ЭКЭ в композите был определен с использованием электрического уравнения состояния. Анализ калориметрических дан-

ных в рамках термодинамического потенциала [9], $\Delta\Phi = A_T(T - T_C)P^2 + BP^4 + CP^6$ (P – спонтанная поляризация), показал, что аномальная теплоёмкость $\Delta C_p/T(T)$ композита при $T < T_0^{FE}$ удовлетворительно описывается уравнением $(\Delta C_p/T)^{-2} = (2\sqrt{B^2 - 3A_T C/A_T^2})^2 + 12C(T_0 - T)/A_T^3$, являющимся одним из следствий теории [10]. Квадрат обратной относительной избыточной теплоемкости оказался линейной функцией температуры в весьма широком интервале температур 675–755 К (рис. 1, б). Данные о зависимости $(\Delta C_p/T)^{-2}(T)$ и константе Кюри–Вейсса $C_{К-В} = 5,7 \cdot 10^5$ К позволили определить коэффициенты потенциала: $A_T = 1,1 \cdot 10^{-5} \text{ К}^{-1}$, $B = -2,2 \cdot 10^{-8} \text{ (Дж/моль)}^{-1}$, $C = 8,5 \cdot 10^{-13} \text{ (Дж/моль)}^{-2}$. На основе анализа полученных сведений в рамках электрического уравнения состояния $-E = 2A_T(T - T_C)P + 4BP^3 + 6CP^5$ построена термодинамическая поверхность P - E - T . Интенсивный ΔT_{AD}^{ECE} ЭКЭ, представляющий собой обратимое изменение температуры сегнетоэлектрика при наложении/снятии внешнего электрического поля в адиабатных условиях, можно определить путем анализа этой поверхности в соответствии с уравнением $\Delta T_{AD}^{ECE} = -(T/C_{p,E})(\partial P/\partial T)_{p,E} dE$ [2]. Из рис. 3 следует, что максимальная величина интенсивного ЭКЭ ΔT_{AD}^{ECE} в композите хоть и уменьшилась по сравнению с PbTiO_3 , но осталась достойной внимания и превосходящей соответствующие величины в других сегнетоэлектриках [1; 6]. Характер поведения ЭКЭ в зависимости от напряженности электрического поля при постоянной температуре остался неизменным – с ростом E величина $(\Delta T_{AD}^{ECE})_{MAX}$, по-видимому, стремится к насыщению.

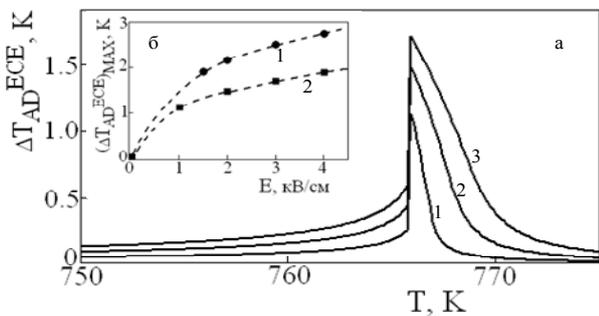


Рис. 3. Температурная зависимость интенсивного ЭКЭ для композита в электрических полях (а) 1 (1), 2 (2), 3 (3) кВ/см. Влияние электрического поля на $(\Delta T_{AD}^{ECE})_{MAX}$ в PbTiO_3 (1) и композите (2) (б)

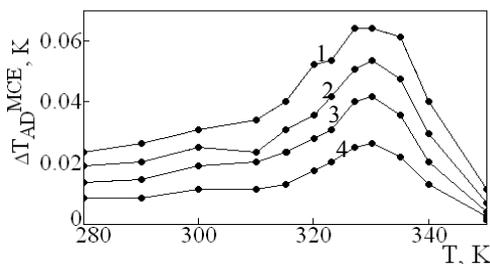


Рис. 4. Результаты исследования интенсивного МКЭ для композита в магнитных полях $H = 5,3$ (1); $4,2$ (2), $3,3$ (3); $2,2$ (4) кЭ

Несмотря на небольшое содержание магнитного компонента, мы выполнили прямые измерения интенсивного МКЭ на композите в области магнитного фазового перехода. Результаты исследований в интервале 280–350 К для нескольких магнитных полей представлены на рис. 4. Максимальная величина эффекта ΔT_{AD}^{MCE} в поле 5,3 кЭ невелика, но следует обратить внимание, что она медленно уменьшается с понижением температуры в широком интервале. Последнее обстоятельство свидетельствует о довольно высокой интегральной магнетокалорической интенсивности материала, определяемой площадью под пиком $\Delta T_{AD}^{MCE}(T)$.

Ввиду незначительной аномалии теплоемкости и соответствующего изменения энтропии ΔS_0^{FM} при переходе в ферромагнитную фазу барокалорическая эффективность композита $0,82(\text{PbTiO}_3) - 0,18(\text{La}_{0,7}\text{Pb}_{0,3}\text{MnO}_3)$ исследована только в области сегнетоэлектрического перехода. Интенсивный и экстенсивный БКЭ представляют собой обратимые изменения температуры ΔT_{AD}^{BCE} (при $S = \text{const}$) и энтропии ΔS^{BCE} (при $T = \text{const}$) под влиянием гидростатического давления. Определение БКЭ выполнено на основе подхода, использованного в [6], который основан на анализе диаграммы «энтропия – температура – давление S - T - p », построенной с учетом данных о барическом коэффициенте $(dT_0/dp)_{p=0}$ и полной энтропии композита $S(T) = \int C_p(T)dT$.

В соответствии со знаком $dT_0^{FE}/dp < 0$ БКЭ в $0,82(\text{PbTiO}_3) - 0,18(\text{La}_{0,7}\text{Pb}_{0,3}\text{MnO}_3)$, также как и в PbTiO_3 [6], является обратным – с ростом давления температура понижается, а энтропия растет. На рис. 5 а, б показано изменение с температурой величин ΔT_{AD}^{BCE} и ΔS^{BCE} для композита и керамики PbTiO_3 .

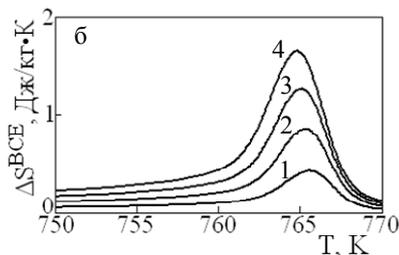
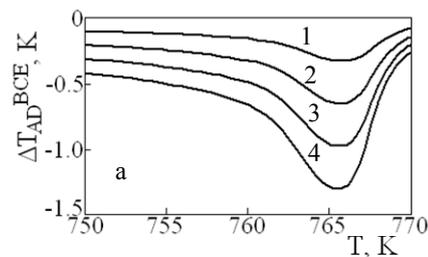


Рис. 5. БКЭ в области сегнетоэлектрического фазового перехода в композите при давлении $p = 100$ (1); 200 (2), 300 (3); 400 (4) бар

Видно, что в композите почти вдвое уменьшился интенсивный эффект, но при этом увеличился экстенсивный параметр на ~ 20 %. Несмотря на это, барока-

лорическую эффективность композита можно уверенно считать высокой, так как давление для реализации изменения температуры на 1 К остается очень низким ~ 350 бар.

Сопоставление характеристик фазовых переходов T_0 и $(dT_0/dp)_{p=0}$ позволяет считать, что наиболее сильное влияние оказывает сегнетоэлектрическое состояние компонента PbTiO_3 на переход в ферромагнитную фазу в компоненте $\text{La}_{0,7}\text{Pb}_{0,3}\text{MnO}_3$ при T_0^{FM} . Это выражается также в увеличении экстенсивного МКЭ и в значительном подавлении аномалии коэффициента теплового расширения, которую не удалось зарегистрировать. Наличие в композите парамагнитной фазы способствует росту восприимчивости к давлению температуры T_0^{FE} . Таким образом, одним из наиболее важных результатов исследований связан с установлением возможности реализации в объемном композите $0,82(\text{PbTiO}_3) - 0,18(\text{La}_{0,7}\text{Pb}_{0,3}\text{MnO}_3)$ заметных калорических эффектов разной физической природы при довольно низких полях (электрическом, магнитном, механических напряжений).

Библиографические ссылки

1. Синяевский Ю. В. Электрокалорические рефрижераторы – перспективная альтернатива современным низкотемпературным установкам // Химическое и нефтяное машиностроение. 1995. № 6. С. 5–12.
2. Tishin A. M., Spichkin Y. I. The Magnetocaloric Effect and its Applications. Bristol and Philadelphia: Institute of Physics Publishing, 2003.
3. Radebaugh R., Lawless W. N., Siegwath J. D.,

Morrow A. J. Feasibility of electrocaloric refrigeration for the 4–15 K temperature range // Cryogenics. 1979. № 4. P. 187–208/

4. Park S. E., Shrout T. R. Ultrahigh strain and piezoelectric behavior in relaxor based ferroelectric single crystals // J. Appl. Phys. 1997. Vol. 82. P. 1804–1811.

5. Valant M, Dunne L. J., Axelsson A. K., Alford N. M., Manos G., Perantie J., Hagberg J., Jantunen H., Dabkowski A. Electrocaloric effect in a ferroelectric $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ single crystal. // Phys. Rev. B 2010. Vol. 81. P. 214110 (5pp).

6. Калорические характеристики PbTiO_3 в области сегнетоэлектрического фазового перехода / Е. А. Михалёва, И. Н. Флёров, М. В. Горев и др. // ФТТ. 2012. Т. 54. С. 1719–726.

7. Volkov N., Petrakovskii G., Böni P., Clementyev E., Patrin K., Sablina K., Velikanov D., Vasiliev A. Intrinsic magnetic inhomogeneity of Eu substituted $\text{La}_{0,7}\text{Pb}_{0,3}\text{MnO}_3$ single crystals // JMMM. 2007. Vol. 309. P. 1–6.

8. Парсонидж Н., Л. Стейвли Л. Беспорядок в кристаллах. М.: Мир, 1982.

9. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Статистическая физика. М.: Наука, 1964.

10. Александров К. С., Флёров И. Н. Области применимости термодинамической теории для структурных фазовых переходов близких к трикритической точке. // ФТТ. 1979. Т. 21. С. 327–336.

© Михалёва Е. А., Михашенок Н. В., Молокеев М. С., Флёров И. Н., Горев М. В., 2013

УДК 549:548.4

АНТАГОНИЗМ ФАЗ В МНОГОКОМПОНЕНТНОЙ СМЕСИ

В. В. Онуфриенко

Сибирский федеральный университет
Россия, 660074, Красноярск, ул. Киренского, 28. E-mail: VOnufriynok@yandex.ru

Анализируется фазовый состав многокомпонентных систем. При их исследовании обнаружен эффект фазового антагонизма, проявляющийся в виде корреляции между процентным содержанием отдельных фаз в многокомпонентной смеси, при этом процентное содержание других фаз оставалось практически неизменным. Примером таких фаз в многокомпонентной фазовой смеси являются, на основе экспериментальных исследований, пары моноклинный пирротин – сомолюнокит, гетит – троилит, гексагональный пирротин различного состава – моноклинный пирротин.

Ключевые слова: фазовый состав, рентгеновская дифрактограмма, фазовая диаграмма, антагонизм фаз, пирротин, сомолюнокит.

ANTAGONISM OF PHASES IN MULTI-COMPONENT MIXTURES

V. V. Onufrienok

Siberian Federal University
28 Kirenskiy street, Krasnoyarsk, 660074, Russia. E-mail: VOnufriynok@yandex.ru

The phase composition of multi-component systems is analyzed. In the process of the study the effect of phase antagonism was observed, the effect revealed itself in the form of correlation between the percentage composition of