УДК 536.6

А. В. Карташев, Е. В. Богданов, Е. И. Погорельцев, Ю. В. Герасимова

## ТЕПЛОВЫЕ СВОЙСТВА, МАГНЕТО- И БАРОКАЛОРИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТЫ В КРИСТАЛЛЕ La<sub>0,7</sub>Pb<sub>0,3</sub>MnO<sub>3</sub>\*

Исследованы теплоемкости теплового расширения интенсивного магнетокалорического эффекта, а также исследованы восприимчивость к внешнему гидростатическому давлению кристалла La<sub>0,7</sub>Pb<sub>0,3</sub>MnO<sub>3</sub>. Экспериментальные результаты проанализированы в рамках мегнетокалорической и барокалорической эффективности манганитов в окрестности ферромагнитного фазового перехода.

Ключевые слова: манганиты, магнитные фазовые переходы, теплоемкость, тепловое расширение, магнетокалорические и барокалорические эффекты.

Среди магнитных веществ семейство манганитов является одним из самых популярных объектов для исследований фазовых переходов, магнитоэлектрического взаимодействия, магнетокалорического эффекта (МКЭ) и других интересных и важных физических явлений. Тепловые свойства манганитов не были изучены так интенсивно. Например, нам не известны данные о тепловом расширении и фазовой диаграмме температуры-давления. Однако много работ посвящено исследованиям МКЭ [1–3]. Как правило, вместо прямых измерений, значения экстенсивного  $\Delta S_{MKЭ}$  и интенсивного  $\Delta T^{MKЭ}_{AD}$  МКЭ были определены из анализа температурной зависимости намагниченности M(T) [1; 4]:

$$\Delta S_{\text{MCE}} = \int_{0}^{H} \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{p,H} dH; \qquad (1)$$
$$\Delta T_{\text{AD}}^{\text{MCE}} = -\frac{T}{C_{p,H}} \int_{0}^{H} \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{p,H} dH. \qquad (2)$$

Прямые измерения интенсивного МКЭ проводились очень редко [5; 6], хотя известно, что наиболее правильным и надежным способом определения реальных значений интенсивного теплового эффекта является проведение прямых измерений  $\Delta T_{AD}$  с помощью адиабатического калориметра. Недавно нами были успешно выполнены такие исследования на некоторых сегнетоэлектриках [7; 8] и довольно сложных твердых растворах (La<sub>1-y</sub>Eu<sub>y</sub>)<sub>0,7</sub>Pb<sub>0,3</sub>MnO<sub>3</sub> (у: 0,2; 0,6) [9; 10].

Особый интерес представляет изучение различных калорических эффектов и повышение эффективности материала путем одновременного использования различных внешних полей. Лишь несколько работ посвящено одновременному изучению барокалорического эффекта (БКЭ) и МКЭ в одном и том же магнитном материале, в частности Ni-Mn-In, испытывающем ферромагнитный фазовый переход в узком диапазоне температур [11; 12].

Несмотря на то, что многие из твердых растворов были созданы на основе La<sub>0,7</sub>Me<sub>0,3</sub>MnO<sub>3</sub> (Me: Pb, Ca, Sr), информации об их теплофизических свойствах недостаточно. По данным рентгеновского исследования, при комнатной температуре [13], La<sub>0,7</sub>Pb<sub>0,3</sub>MnO<sub>3</sub>

(LPM) характеризуется ромбоэдрической симметрией (пр. гр. R-3с). Фазовый переход между парамагнитной и ферромагнитной фазой был обнаружен при  $T_0 = 353$  К. Ранее,  $\Delta S_{\rm MKO}$  и  $\Delta T^{\rm MKO}$  в La<sub>1-x</sub>Pb<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> (x: 0,1, 0,2, 0,3) были оценены на порошковых образцах [5].

В работе выполнены калориметрические, дилатометрические исследования и дифференциально термический анализ (ДТА) под давлением на монокристаллических образцах LPM. На основании анализа экспериментальных данных об энтропии и фазовой диаграмме был определен БКЭ и сопоставлен с МКЭ.

Исследования теплоемкости кристаллов LPM в широком диапазоне температур от 2 до 800 К проводились двумя калориметрическими методами. Низкотемпературные исследования в области между 2 и 370 К были выполнены на PPMS. В области от 370 до 800 К теплоемкость измерялась на дифференциальном сканирующем калориметре.

Для изучения интенсивного МКЭ мы провели прямые измерения температуры при изменении магнитного поля, используя адиабатический калориметр [9]. Образец LPM, состоящий из нескольких кусочков монокристаллов, с общей массой 1,05 г, был помещен в нагреватель, который состоит из полированного алюминиевого контейнера с константановым проводом, помещенным на его внутренней поверхности. Платиновый термометр сопротивления позволял с высокой точностью отслеживать температуру системы образец-нагреватель. Разница температур между термометром и образцом контролировалась двойной медь-константановой термопарой.

Измерения интенсивного МКЭ были проведены в соответствии со следующей процедурой: сначала образец охлаждался (или нагревался) до некоторой начальной температуры. Чтобы добиться оптимального значения  $|dT/dt| \leq 3 \times 10^{-3}$  К/мин регулировалась температура образца. Включение магнитного поля H ведет к резкому росту температуры системы образец+нагреватель  $\Delta T^{\rm ON}_{\rm EXP}$ . Затем достигается такая же температура, какая была до включения поля. Отключение магнитного поля сопровождается уменьшением температуры  $\Delta T^{\rm OFF}_{\rm EXP}$  до  $\Delta T^{\rm ON}_{\rm EXP}$ .

<sup>&</sup>lt;sup>\*</sup>Работа выполнена при финансовой поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 гг., № 8379.



Рис. 1. Влияние гидростатического давления на фазовый переход LPM: *а* – теплоемкость LPM как функция от температуры (штриховой линией показан решеточный вклад); *б* – поведение энтропии фазового перехода

Температура в системе образец+нагреватель  $\Delta T_{\rm EXP}$ , полученная в экспериментах с магнитным полем, оказалось меньше, чем величина настоящего интенсивного МКЭ ( $\Delta T^{\rm MK9}_{\rm AD}$ ). Причина в том, что изменение энергии образца, связанное с МКЭ, под воздействием магнитного поля в адиабатических условиях приводит к увеличению (или уменьшению) температуры как образца, так и нагревателя. Используя данные теплоемкости нагревателя Ch(T), можно определить теплоемкость образца C<sub>S</sub>(T). Оба значения C<sub>h</sub>(T) и CS(T), а также  $\Delta T_{\rm EXP}$  и  $\Delta T^{\rm MK9}_{\rm AD}$  связанны следующим соотношением [9; 10]:

$$\Delta T_{\rm AD}^{\rm MCE} = \Delta T_{\rm EXP} \left( 1 + \frac{C_h}{C_S} \right), \tag{3}$$

которое позволяет нам получить информацию о действительном изменении температуры LPM при адиабатическом включении и выключении магнитного поля.

Измерения теплового расширения были проведены в температурном интервале 100–900 К, при помощи дилатометра NETZSCH DIL-402 С. Керамический образец в форме цилиндра (4 мм в диаметре и 5,17 мм в длину) был приготовлен из измельченных монокристаллов.

Влияние гидростатического давления на фазовый переход в LPM изучали на таком же образце, который ранее использовали для калориметрических исследований. Определяли температуру, связанную с аномалией теплоемкости, применяя дифференциальный термический анализ (ДТА). Монокристальный образец массой 0,234 г помещался в маленький медный контейнер, к которому приклеивался один из спаев медь-германиевой термопары. Второй спай приклеивался к кварцевому образцу, используемому в качестве эталонного вещества. Система помещалась во внутрь сосуда типа «пистон и цилиндр», соединенный с мультипликатором. Давление до 0,35 ГПа создавалось с помощью силиконового масла, употребляемого в качестве среды, передающей давление. Чтобы обеспечить достоверность результатов, измерения производились в циклах повышения и снижения давления (рис. 1).

Пик теплоемкости  $C_p(T)$ , обнаруженный при  $T_0 = 338.8 \pm 0.5$  K, согласуется с парамагнитнымферромагнитным фазовым переходом (рис. 1, *a*).

Суммарная энтропия, связанная с ферромагнитным фазовым переходом, определена по выражению  $S_0 = \int (\Delta C p(T) / T) dT = 3.7 \pm 0.3 \ Дж/моль K$ . Ее температурная зависимость показана на рис. 1,  $\delta$ .

Соотношение между  $\Delta T^{MK3}_{AD}$  и  $\Delta T_{EXP}$ , описанное при помощи формулы (3), сохранялось при 2,1 для всех изученных полей (рис. 2). При изменениях магнитного поля от 1,1 до 5,4 kOe, во всех случаях максимальное значение  $\Delta T^{\rm MK3}{}_{\rm AD}$  было получено при  $T_{\rm MAX} \approx 342$  К (рис. 2, *a*). Соотношение (2) для интенсивного МКЭ показывает, что полученное несогласие может быть объяснено различными экстремумами функций  $C_{p,H}(T)$  и  $(\partial M/\partial T)_{p,H}$  [1]. Как было отмечено выше, измерения зависимости  $\Delta T^{\text{EXP}}_{\text{AD}}(H)$  сопровождались сравнительно небольшим температурным дрифтом. Действительно, изменение температуры образца было меньше 0,07 К за 80 мин. Следовательно, можно рассматривать зависимости  $\Delta T^{\text{MKO}}_{\text{AD}}(H)$  как изотермы (рис. 2, б). Никаких доказательств насыщения величины  $\Delta T^{MK9}_{AD}$  от поля, по крайней мере в области изученных полей, нет.

БКЭ – наиболее частая эффективная характеристика всех термодинамических систем, включая твердые тела. Он определяется как адиабатное изменение температуры  $\Delta T^{BCE}_{\ AD}$  или изотермическое изменение энтропии  $\Delta S_{BCE}$  при увеличении и уменьшении давления:

$$\Delta S_{\rm BCE} = -\int_0^p \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p,H} dp; \tag{6}$$

$$\Delta T_{\rm AD}^{\rm BCE} = -\frac{T}{C_p, H} \int_0^p \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p, H} dp.$$
(7)

Согласно формулам (6) и (7) оба значения зависят от теплового расширения материала и могут быть прямыми ( $\Delta S_{\rm БK\Im} < 0$ ,  $\Delta T^{\rm 5K\Im}{}_{\rm AD} > 0$ ) или обратными ( $\Delta S_{\rm EK\Im} > 0$ ,  $\Delta T^{\rm 5K\Im}{}_{\rm AD} < 0$ ) при dp > 0 в соответствии с положительным или отрицательным изменением объема вблизи точки фазового перехода.

Фазовая диаграмма давления-температуры для LPM была построена по результатам экспериментов в ДТА под давлением, которые обнаруживали аномалии теплоемкости, связанные фазовым переходом. Граница между парамагнитной и ферромагнитной фазазами описывается барическимо коэффициентом:

## $dT_0/dp = 1,75 \pm 0,25$ К/кбар.

Принимая во внимание зависимости  $C_p(T)$  и  $T_0(p)$ , мы проанализировали БКЭ в LPM, используя подход, полученный в [14; 15], и успешно примененный для ферроэлектрических фазовых переходов второго рода [7; 8].

Основная идея этого метода в том, что на графике полной энтропии от температуры S(T) аномальная энтропия  $\Delta S$  смещается вдоль решеточной энтропии  $S_{\rm L}$  с увеличением давления, на величину барического коэффициента  $dT_0/dp$ . Различие между температурами  $\Delta T^{\rm EK9}{}_{\rm AD} = T_{p\neq0} - T_{p=0}$  и энтропиями  $\Delta S_{\rm EK9} = S_{p\neq0} - S_{p=0}$  под давлением и при p = 0, а также постоянной энтропии и давлении – это и есть, соответственно, интенсивный и экстенсивный БКЭ. Температурная зависимость  $\Delta T^{\rm EK9}{}_{\rm AD}$  для LPM представлена на рис. 3, *a*.

Зависимость  $\Delta T^{\text{БКЭ}}_{\text{AD}}$  под давлением T = const оказалась линейной (рис. 3,  $\delta$ ). Так же, как и в случае  $\Delta T^{\text{МКЭ}}_{\text{AD}}$  (рис. 2,  $\delta$ ) интенсивный БКЭ не доходит до насыщения при увеличении внешнего давления, по крайней мере в области исследованных давлений.

Таким образом, кристаллы La<sub>0.7</sub>Pb<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub>, а также интенсивные МКЭ исследовали калориметрическими, дилатометрическими и ДТА-методами под давлением. Получена информация об энтропии фазового перехода и построена фазовая диаграмма темературыдавления. Интенсивные магнетокалорический и барокалорический эффекты линейно возрастают при увеличении магнитного поля и давления. LPM можно использовать как эффективный твердотельный хладагент в установках смешанного цикла на основе МКЭ и БКЭ.



Рис. 2. Температурная зависимость интенсивного МКЭ: a – для постоянных полей;  $\delta$  – максимальные значения  $\Delta T_{ad}^{MK\Im}$  как функция поля для различных температур



Рис. 3. Температурная зависимость интенсивного БКЭ: a – для постоянных полей;  $\delta$  – максимальные значения  $\Delta T^{\rm 6K9}_{\rm AD}$  как функция давления для различных температур

## Библиографические ссылки

1. Tishin A. M., Spichkin Y. I. The Magnetocaloric Effect and its Applications. Bristol and Philadelphia: Institute of Physics Publishing, 2003.

2. Large magnetocaloric effect in a  $La_{0,7}Ca_{0,3}MnO_3$  single crystal / M. H. Phan, S. C. Yu, N. H. Hur et al. // Appl. Phys. 2004. V. 96. P. 1154–1159.

3. Tuning of magnetocaloric effect in a  $La_{0,69}Ca_{0,31}MnO_3$  single crystal by pressure / Y. Sun, J. Kamarad, Z. Arnold et. al. // Appl. Phys. Lett. 2006. Vol. 88. P. 102505–102508.

5. Magnetocaloric properties of  $La_{1-x}Pb_xMnO_3$  (x = 0,1, 0,2, 0,3) compounds / S. G. Min, K. S. Kim, S. C. Yu et al // IEEE Trans. Magn. 2005. Vol. 41. P. 2760–2762.

6. Dinesen A. R., Linderoth S., Mørup S. Direct and indirect measurement of the magneto-caloric effect in  $La_{0,67}Ca_{0,33-x}Sr_xMnO_{3 \pm \delta}$  // Phys.: Condens. Matter. 2005. Vol. 17. P. 6257–6260.

7. Flerov I. N., Mikhaleva E. A. Electrocaloric Effect and Anomalous Conductivity of the Ferroelectric  $NH_4HSO_4$ . // Phys. Solid State. 2008. Vol. 50. P. 478–484.

8. Фазовые переходы и калорические эффекты в сегнетоэлектрических твердых растворах гидросульфатов аммония и рубидия / Е. А. Михалева, И. Н. Флеров, В. С. Бондарев и др. // Физика твердого тела. 2011. Т. 53. С. 478–484. 9. Adiabatic calorimetric study of the intense magnetocaloric effect and the heat capacity of  $(La_{0,4}Eu_{0,6})_{0,7}Pb_{0,3}MnO_3 / A. V. Kartashev, I. N. Flerov, N. V. Volkov, K. A. Sablina // Phys. Solid State. 2008. Vol. 50. P. 2115–2120.$ 

10. Heat capacity and magnetocaloric effect in manganites  $(La_{1-y}Euy)_{0,7}Pb_{0,3}MnO_3$  (y: 0,2; 0,6) / A. V. Kartashev, I. N. Flerov, N. V. Volkov, K. A. Sablina // J. of Magnetism and Magnetic Materials. 2010. Vol. 322. P. 622–627.

11. Medeiros L. G., Oliveira N. A., Troper A. Barocaloric and magnetocaloric effects in  $La(Fe_{0.89}Si_{0.11})_{13}$ . // Appl. Phys. 2008. Vol. 103 P. 113909–113914.

12. Giant solid-state barocaloric effect in the Ni-Mn-In magnetic shape-memory alloy / L. Ma<sup>\*</sup>nosa,
D. Gonz'alez-Alons, A. Planes // Nat. Mater. 2010.
Vol. 9. P. 478–481.

13. Intrinsic magnetic inhomogeneity of Eu substituted  $La_{0,7}Pb_{0,3}MnO_3$  single crystals / N. Volkov, G. Petrakovskii, P. Boni et al. // Magnetism and Magnetic Materials. 2007. Vol. 309, Vol. 1. P. 1–6.

14. Barocaloric effect: The use of pressure for magnetic cooling in  $Ce_3Pd_{20}Ge_6$  / Th. Str<sup>-</sup>assle, A. Furrer, A. Donni, T. Komatsubara // Appl. Phys. 2002. Vol. 91. P. 8543–8546.

15. Barocaloric effect near the structural phase transition in the  $Rb_2KTiOF_5$  oxyfluoride / M. V. Gorev, I. N. Flerov, E. V. Bogdanov et al. // Phys. Solid State. 2010. Vol. 52. P. 377–383.

A. V. Kartashev, E. V. Bogdanov, E. I. Pogoreltsev, Yu. V. Gerasimova

## THERMAL PROPERTIES, MAGNETO- AND BAROCALORIC EFFECTS IN La<sub>0.7</sub>Pb<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub> SINGLE CRYSTAL

The authors present results of investigations of heat capacity, thermal dilatation, intensive magnetocaloric effect and susceptibility to hydrostatic pressure of  $La_{0.7}Pb_{0.3}MnO_3$  single crystal. Experimental data were analyzed within the frame of the magnetocaloric and barocaloric efficiency of manganites in the vicinity of ferromagnetic phase transition.

*Keywords:* manganites, magnetic phase transition, heat capacity, thermal expansion, magnetocaloric and barocaloric effects.

© Карташев А. В., Богданов Е. В., Погорельцев Е. И., Герасимова Ю. В., 2012