

19,05

Влияние изовалентного замещения катионов на термические, калорические и магнетокалорические свойства манганитов $(\text{La}_{1-y}\text{Eu}_y)_{0.7}\text{Pb}_{0.3}\text{MnO}_3$

© А.В. Карташев^{1,2}, И.Н. Флёров^{1,3}, М.В. Горев^{1,3}, Н.В. Михашенок¹

¹ Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН — обособленное подразделение ФИЦ КНЦ СО РАН, Красноярск, Россия

² Красноярский государственный педагогический университет им. В.П. Астафьева, Красноярск, Россия

³ Институт инженерной физики и радиоэлектроники, Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия

E-mail: akartashev@yandex.ru

(Поступила в Редакцию 25 июля 2018 г.)

Выращены кристаллические образцы твердых растворов манганитов $(\text{La}_{1-y}\text{Eu}_y)_{0.7}\text{Pb}_{0.3}\text{MnO}_3$ (y : 0, 0.2, 0.4, 0.5, 0.6, 0.8). Исследованы температурные зависимости теплоемкости, теплового расширения и интенсивного магнетокалорического эффекта. Выполнен сравнительный анализ влияния изовалентного катионного замещения на термические и калорические параметры ферромагнитного фазового перехода. Увеличение концентрации атомов Eu приводит к уменьшению энтропии фазового перехода и росту барического коэффициента dT/dp . Определены полевые и температурные зависимости магнетокалорического эффекта (МСЕ). Показано, что варьирование соотношения катионов позволяет получить твердые растворы с максимальной величиной МСЕ в полях до 6 кОе в широкой области температур 90–340 К. В соответствии с близкими значениями приведенной относительной мощности охлаждения, исследованные твердые растворы могут служить в качестве модельных твердотельных хладагентов при проектировании каскадного охлаждения.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, Правительства Красноярского края, Красноярского краевого фонда науки в рамках научного проекта № 17-42-240076 „Комплексный подход к поиску и разработке перспективных ферроидных твердотельных хладагентов на основе моно- и мульти-калорических эффектов“.

DOI: 10.21883/FTT.2019.01.46914.221

1. Введение

В последнее время нарастает потребность в новых эффективных охлаждающих устройствах, конкурентоспособных по отношению к давно и широко используемым газомоторным холодильным установкам. Среди прочих причин, объясняющих этот интерес, можно назвать экологические проблемы, связанные с использованием фреонов, потребность в миниатюризации рефрижераторов, необходимость увеличения удельной энергетической экономичности и холодопроизводительности и пр. Одним из наиболее перспективных и многообещающих является направление, связанное с разработкой рефрижераторов, в основе которых лежит использование калорических эффектов (электро-, баро- и магнетокалорического) в твердых телах, выражающихся в изменении температуры или энтропии материала при наложении/снятии внешнего поля — электрического, механических напряжений, магнитного [1–8]. Величины экстенсивного ΔS_{CE} и интенсивного ΔT_{AD} калорических эффектов пропорциональны температурным производным параметра порядка (поляризации, деформации, намагниченности) [1] и в связи с этим достигают максимальных величин в области фазовых переходов, имеющих место в ферроидных и мультиферроидных материалах.

Твердотельные хладагенты по сравнению с газовыми обладают рядом важных преимуществ: малым удельным объемом, более высокой экологической толерантностью и значительной энергетической эффективностью [1,9].

При исследовании калорических эффектов разной физической природы в твердых телах наибольшее внимание уделяется магнетокалорическому эффекту (МСЕ), что, скорее всего, обусловлено богатым разнообразием материалов магнитной природы и сравнительно легким их дизайном [10]. Наряду с созданием новых эффективных твердотельных хладагентов на основе МСЕ, до сих пор не снижается интерес к исследованию семейства манганитов на основе LaMnO_3 , имеющего перовскитоподобную структуру. Обычно твердые растворы манганитов со смешанной валентностью катионов синтезируются путем гетеровалентного замещения катиона La^{3+} на Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+} [11–15] и Na^+ , Ag^+ , K^+ [16–18]. Вследствие наличия в структуре двухвалентного/одновалентного катиона трехвалентное состояние части ионов Mn^{3+} изменяется на четырех/пятивалентное, что, согласно последним модельным представлениям [19] приводит, в свою очередь, к появлению ферромагнитного состояния. Известные к настоящему времени манганиты уступают соединениям на основе Gd и сплавам типа $\text{Gd}_5(\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x})_4$

и $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Si}_{1-x})$ [20] в плане максимальных величин калорических эффектов ΔS_{MCE} и ΔT_{AD} . Но, во-первых, они характеризуются сравнимой относительной мощностью охлаждения (RCP) за счет широкого интервала температур, в котором наблюдается значительный MCE и, во-вторых, являются более дешевыми.

Увеличение концентрации замещающего катиона приводит к повышению устойчивости ферромагнитной фазы, в частности, это ярко проявляется в системе твердых растворов $\text{La}_{1-x}\text{Pb}_x\text{MnO}_3$ ($T_C \approx 170$ и 350 К соответственно при $y = 0.1$ и 0.3) [21]. Исследования влияния изовалентного замещения La^{3+} редкоземельными катионами на свойства манганитов $(\text{La}_{1-y}\text{Me}_{3+y})_{0.7}\text{Me}_{0.3}^{2+}\text{MnO}_3$, выполненные в ряде работ [22–24], показали, что при этом происходит сильная дестабилизация ферромагнитной фазы, а степень понижения температуры перехода T_C зависит от разра катиона-заместителя. Например, в соединениях $(\text{La}_{1-y}\text{Eu}_y)_{0.7}\text{Pb}_{0.3}\text{MnO}_3$ (LEPM) T_C понижается от 340 до 120 К при изменении концентрации катиона Eu^{3+} от 0 до 60% [22]. Столь широкий интервал температур, в котором происходят фазовые переходы в твердых растворах LEPM, позволяет рассматривать их в качестве модельных твердотельных хладагентов, перспективных для использования в циклах каскадного охлаждения.

Необходимо отметить, что соединения LEPM испытывают фазовые переходы второго рода в отличие от родственных манганитов $(\text{La}_{1-y}\text{Me}_y^{3+})_{0.7}\text{Me}_{0.3}^{2+}\text{MnO}_3$ (Me^{3+} : Pr, Nd, Gd, Dy, Tb; Me^{2+} : Ca^{2+} , Ba^{2+}) [15,24] и многих другого сорта магнитных материалов [20] и, таким образом, удовлетворяют одному из базовых требований, предъявляемых к твердотельным хладагентам, связанным с отсутствием гистерезиса температуры перехода [25].

В настоящей работе исследован характер влияния соотношения концентраций катионов Eu^{3+} и La^{3+} на магнитно-тепловые свойства системы твердых растворов $(\text{La}_{1-y}\text{Eu}_y)_{0.7}\text{Pb}_{0.3}\text{MnO}_3$ (y : 0, 0.2, 0.4, 0.5, 0.6, 0.8) путем прямых измерений теплоемкости, теплового расширения и магнетокалорического эффекта.

2. Образцы и методы исследований

Кристаллические образцы $(\text{La}_{1-y}\text{Eu}_y)_{0.7}\text{Pb}_{0.3}\text{MnO}_3$ выращивались методом спонтанной кристаллизации [19]. Смесь соединений PbO и PbF_2 использовалась как растворитель и одновременно обеспечивала требуемое количество атомов Pb в кристаллах. Для получения поликристаллических образцов исходные монокристаллы растирались в агатовой ступке и прессовались в виде таблеток, которые подвергались обжигу при температуре 600°C в течение 3 h. Средний размер кристаллитов составлял около $1\text{--}2\ \mu\text{m}$ согласно данным сканирующей электронной микроскопии. Состав полученных кристаллов был подтвержден рентгенофлуоресцентным анализом. Идентификация фаз и определение параметров решетки проведены с помощью рентгеновского

порошкового дифрактометра D8 ADVANCE „Brucker“. Из анализа рентгенограмм следует, что кристаллы являются однофазными. Все дифрактограммы твердых растворов с Eu^{3+} соответствуют искаженной структуре типа перовскита с пространственной группой $P4/m$, тогда как исходное соединение $\text{La}_{0.7}\text{Pb}_{0.3}\text{MnO}_3$ имеет ромбоэдрическую структуру (пр. гр. $R3c$).

Наиболее удобным инструментом для исследования теплоемкости и магнетокалорического эффекта является адиабатический калориметр, позволяющий получать информацию об этих свойствах в параллельных экспериментах на одном образце. В настоящей работе использован автоматизированный калориметр, конструкция которого подробно описана в [26].

Исследования теплоемкости $C_p(T)$ выполнены методами дискретных (с шагом $1\text{--}3$ К) и непрерывных ($dT/dt \approx 0.01\text{--}2.0$ К/min) нагревов в температурном диапазоне $90\text{--}370$ К. Погрешность определения теплоемкости не превышала $0.5\text{--}1.0\%$. Образцы помещались в измерительную ячейку, и фиксировались с помощью смазок ApiezonN и ApiezonH, обеспечивающих надежный тепловой контакт. В области температур ниже 90 К измерения теплоемкости ряда образцов проведены на универсальной установке для измерения физических свойств PPMS (Quantum design).

Исследования магнетокалорического эффекта выполнялись по ранее разработанной методике в режимах наложения и снятия магнитного поля в области температур выше и ниже температуры фазового перехода [26]. При определенной температуре адиабатический калориметр настраивался так, чтобы дрейф температуры образца был в пределах $dT/dt \leq |10^{-3}|$ К/min, как минимум, в течение часа и близким к линейному. Такое поведение температуры означало, что в криостате реализованы условия, максимально близкие к адиабатным: система стабилизирована и находится в устойчивом динамическом равновесии. В этом случае максимальная чувствительность к изменению температуры образца составляла не хуже 10^{-4} К, в то время как абсолютная погрешность измерения температуры $\pm 10^{-2}$ К была ограничена параметрами использованных в криостате платиновых термометров.

При наложении (снятии) магнитного поля в магнитном материале выделяется (поглощается) теплота, которая расходуется на изменение температуры всей системы (образец + ячейки + смазка), на которой проводятся измерения. Таким образом, в экспериментах с варьированием магнитного поля измеряется величина ΔT_{exp} , которая меньше действительной величины ΔT_{AD} , соответствующей интенсивному MCE в образце LEPM. Соотношение между этими температурными эффектами описывается следующим уравнением:

$$\Delta T_{\text{AD}} = \Delta T_{\text{exp}} \left(1 + \frac{C_{\text{cell}} + C_{\text{Ap}}}{C_{\text{sample}}} \right), \quad (1)$$

где C_{cell} , C_{Ap} и C_{sample} соответственно теплоемкости ячейки, смазки и образца.

Дилатометрические исследования проводились на поликристаллических образцах с размерами $L = 1.5-3.0$ mm на индукционном дилатометре DIL-402С фирмы NETZSCH в потоке сухого газообразного гелия. Скорости нагрева образца в интервале температур 100–500 К варьировались от 2 до 4 К/min. Эталон из плавленого кварца был использован для калибровки и учета расширения измерительной системы. Данные, полученные в нескольких сериях измерений, согласовывались между собой в пределах 2–5%.

3. Экспериментальные результаты и обсуждение

Результаты калориметрических исследований в широком интервале температур представлены в виде удельных теплоемкостей твердых растворов LERM на рис. 1, *a*, которые вне аномальных температурных областей практически совпадают.

Вследствие небольшого различия атомных масс лантана и европия отличие молярных масс твердых растворов, при варьировании y от 0 до 0.8, и соответственно молярных теплоемкостей оказывается очень небольшим $\sim 3\%$. В выбранном на рис. 1, *a* масштабе наиболее наглядно выглядят аномалии $C_p(T)$, связанные с переходом между парамагнитной и ферромагнитной фазами в соединениях $(La_{1-y}Eu_y)_{0.7}Pb_{0.3}MnO_3$ с $y = 0, 0.2, 0.5$. В такой ситуации наиболее информативными являются аномальные вклады $\Delta C_p(T)$ в теплоемкость, для выделения которых теплоемкость твердых растворов вдали от T_C рассматривается как регулярный/решеточный вклад C_{LAT} в суммарную теплоемкость $C_p(T)$. Решеточная составляющая для каждого твердого раствора была определена путем интерполяции данных в индивидуальных интервалах температур комбинацией функций Дебая и Эйнштейна. Для всех составов зависимость $C_{LAT}(T)$ была идентичной с близкими значениями температур Дебая и Эйнштейна: $\Theta_D \approx 213$ К и $\Theta_E \approx 525$ К. Выделение аномальной теплоемкости $\Delta C_p(T) = C_p(T) - C_{LAT}(T)$ (рис. 1, *b*), позволило определить для каждого из составов LERM температуры максимумов $\Delta C_p(T)$, принимаемые за температуры фазовых переходов (таблица).

Из рис. 1, *b* видно, что рост концентрации Eu^{3+} приводит к размытию пика теплоемкости и значительному уменьшению его максимальной величины: ΔC_p

Некоторые термодинамические параметры фазового перехода в твердых растворах $(La_{1-y}Eu_y)_{0.7}Pb_{0.3}MnO_3$

y	T_C , К	ΔH , J/g	dT/dp , К/kbar
0	339	4.70	0.8
0.2	287	2.60	1.0
0.5	172	0.70	1.6
0.6	120	0.63	2.3
0.8	90	0.44	—

от 90 мДж/г·К при $y = 0$ до 7 мДж/г·К — $y = 0.8$. В соответствии с этим энтальпии фазовых переходов ΔH , определенные путем интегрирования площади под пиком $\Delta C_p(T)$, также подвержены существенному уменьшению (таблица). Однако аномальные энтропии, связанные с фазовым переходом и определяемые комбинацией соотношений между теплоемкостью, энтальпией

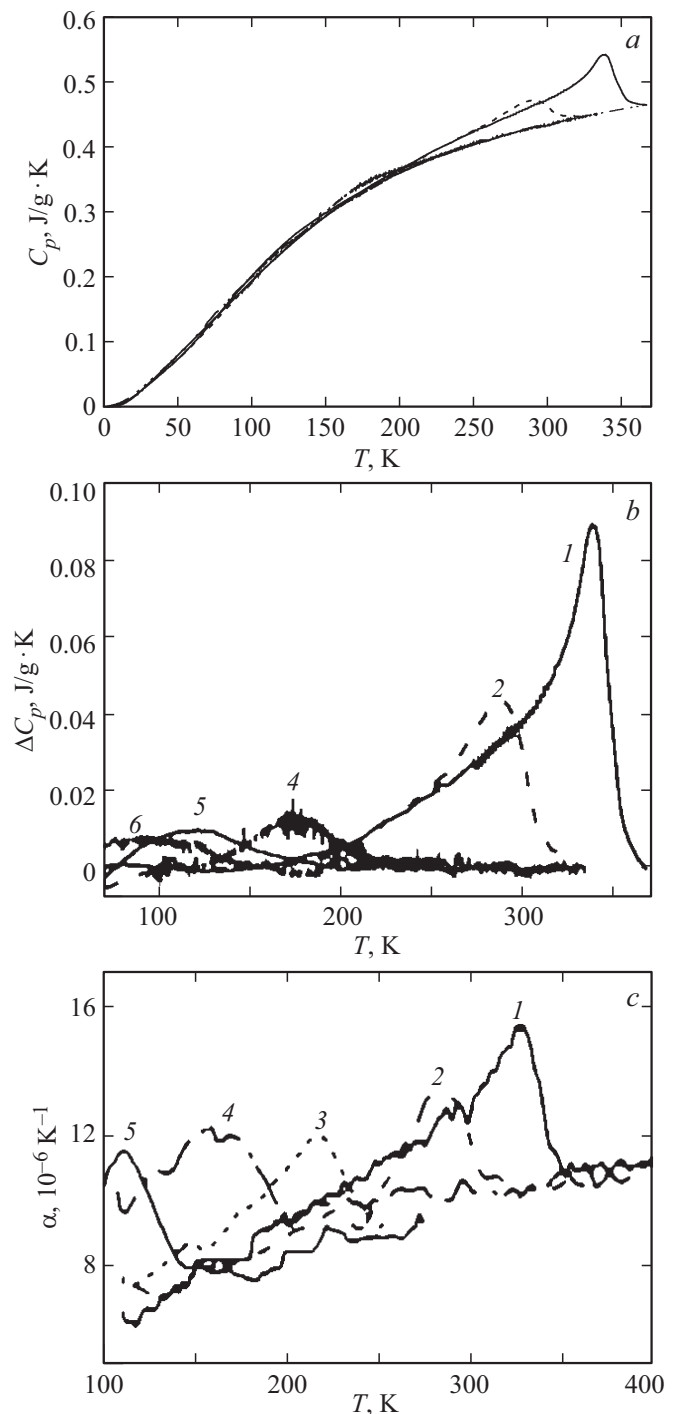


Рис. 1. Температурные зависимости удельной (*a*), аномальной (*b*) теплоемкости и коэффициента линейного теплового расширения (*c*) твердых растворов $(La_{1-y}Eu_y)_{0.7}Pb_{0.3}MnO_3$: $y = 0.0$ (1); 0.2 (2); 0.4 (3); 0.5 (4); 0.6 (5) и 0.8 (6).

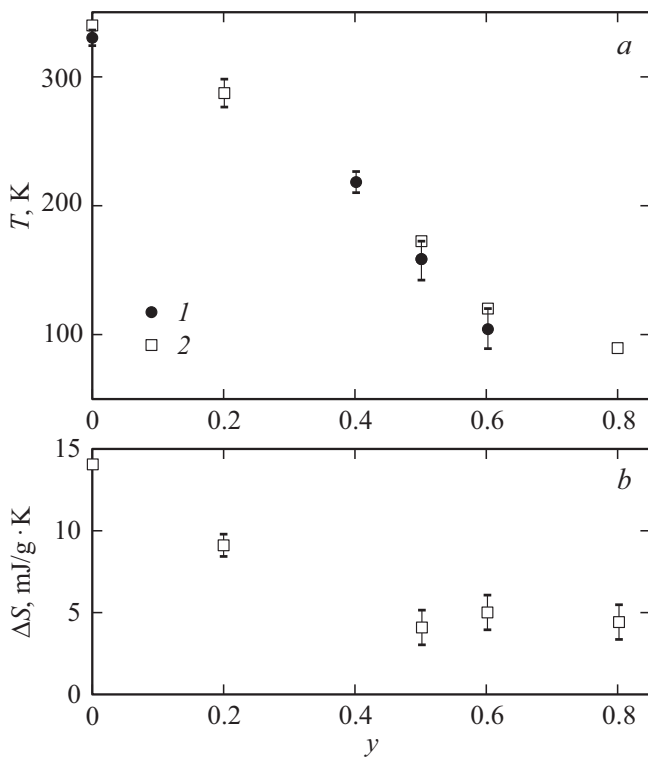


Рис. 2. Зависимости температуры (a) и энтропии (b) фазового перехода от концентрации катиона Eu^{3+} .

и температурой перехода $\Delta S = \int (\Delta C_p/T) dT \approx \Delta H/T_C$, оказались менее чувствительными к изовалентному катионному замещению. Более того, величина ΔS уменьшается в ~ 3.5 раза лишь при росте y от 0 до 0.5, а при дальнейшем увеличении концентрации Eu^{3+} остается практически постоянной в пределах погрешности ее определения. Это обстоятельство связано с резким уменьшением температуры перехода (рис. 2, a).

Уменьшение энтропии фазового перехода можно объяснить в приближении термодинамической теории [27], в соответствии с которой эта величина пропорциональна квадрату параметра порядка (намагниченности в случае LERM) $\Delta S(T) = A_T M^2(T)$. Здесь A_T — один из коэффициентов термодинамического потенциала $\Delta\Phi = A_T M^2 + B M^2 + C M^2 + \dots + HM$, определяемый производной от обратной магнитной восприимчивости $d\chi^{-1}/dT$. Согласно [19] для твердого раствора с $y = 0.6$ величина M примерно в два раза меньше по сравнению с $\text{La}_{0.7}\text{Pb}_{0.3}\text{ZMnO}_3$, что должно привести к уменьшению энтропии в четыре раза, которое близко к наблюдавшемуся нами изменению ΔS (рис. 2, b).

Температурные зависимости коэффициента линейного теплового расширения твердых растворов $\alpha(T)$ представлены на рис. 1, c. Из-за малых линейных размеров образцов ошибка измерений оказалась довольно большой 5–10%. Для каждого из составов LERM обнаружена одна небольшая аномалия $\alpha(T)$, температура максимума которой, принимаемая за температуру фазового

перехода, уменьшается при увеличении y . В соответствии с концентрационной фазовой диаграммой характер зависимостей $T_C(y)$, определенных в калориметрических и дилатометрических экспериментах, полностью идентичен (рис. 1, c), что свидетельствует о высокой надежности данных, полученных разными методами.

Из зависимостей $\alpha(T)$ (рис. 1, c) следует, что в отличие от теплоемкости ΔC_p , величины аномалий коэффициента теплового расширения весьма мало меняются с изменением соотношения между концентрациями лантана и европия. Положительный знак аномалий α свидетельствует о том, что при переходе в парамагнитную фазу объем увеличивается.

Фазовый переход в твердых растворах LERM является типичным превращением второго рода. В связи с этим, используя уравнение Эренфеста $dT_C/dp = T_C(\Delta\beta/\Delta C_p)$, подробные калориметрические и дилатометрические данные, а также принимая, что $\Delta\beta = 3\Delta\alpha$, можно получить информацию о восприимчивости соединений к внешнему гидростатическому давлению. Рассчитанные величины начального сдвига температуры фазового перехода под гидростатическим давлением, представленные в таблице, свидетельствуют об увеличении барического коэффициента с ростом концентрации Eu^{3+} .

Результаты одной из серий измерений интенсивного МСЕ, выполненных в парамагнитной фазе в окрестности 290 К на образце с $y = 0.2$ в магнитных полях от 1 до 6 кОе, показаны на рис. 3, a. Средняя скорость изменения температуры, связанного с собственным температурным

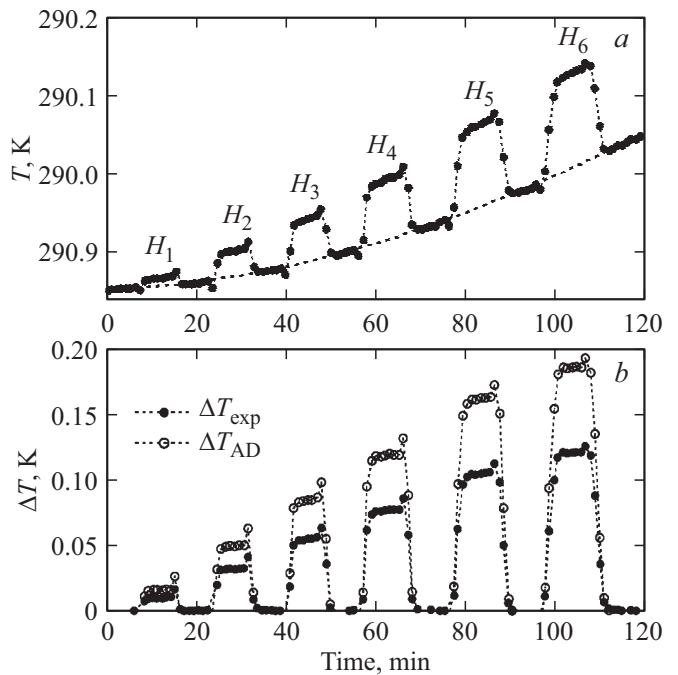


Рис. 3. Зависимость температуры образца $(\text{La}_{0.8}\text{Eu}_{0.2})_{0.7}\text{Pb}_{0.3}\text{MnO}_3$ (a) и интенсивного магнетокалорического эффекта ΔT_{AD} (b) от времени при включении и выключении магнитного поля: $H_1 = 1.2$ кОе, $H_2 = 2.2$ кОе, $H_3 = 3.3$ кОе, $H_4 = 4.1$ кОе, $H_5 = 5.4$ кОе, $H_6 = 6.0$ кОе.

ходом калориметра, за время эксперимента (120 min), составляла $dT/dt \approx 7 \cdot 10^{-4}$ K/min.

Очевидно, что исследуемому твердому раствору свойственен заметный интенсивный магнетокалорический эффект — включение (выключение) магнитного поля сопровождается надежно регистрируемым увеличением (уменьшением) температуры системы образец + ячейка + смазка. Степень обратимости МСЕ оказалась весьма высокой — после выключения магнитного поля температура системы возвращается на ожидаемый уровень, получаемый экстраполяцией температурного хода dT/dt из области температур, предшествующей включению поля.

В момент включения и выключения магнитного поля наблюдаются резкие скачкообразные изменения („всплески“) температуры, имеющие обратный знак по отношению к знаку МСЕ и связанные с наводками ЭДС-индукции на высокочувствительный усилитель сигнала терморпары в цепи терморегулирования. Постоянство величины температурного хода dT/dt в условиях $H = 0$ и $H \neq 0$ свидетельствует о том, что этот эффект ни в коей мере не оказывает влияния на надежность регулирования адиабатических условий. Эксперименты, выполненные при этих же температурах в магнитных полях противоположного направления, показали неизменность знака и величины как интенсивного МСЕ, так и температурных „всплесков“, что подтверждает их нефизическую природу.

Рис. 3, *b* демонстрирует соотношение между экспериментально зафиксированными изменениями температуры (ΔT_{exp}) и скорректированными с учетом соотношения (1) величинами МСЕ (ΔT_{AD}).

Аналогичным образом были выполнены измерения интенсивного МСЕ для других составов ЛЕРМ в окрестностях индивидуальных фазовых переходов. Температурные зависимости ΔT_{AD} в магнитных полях 3.2, 4.1 и 4.8 кОе для исследованных твердых растворов показаны на рис. 4.

Следует отметить своеобразный характер изменения ΔT_{AD} при увеличении концентрации Eu^{3+} . За резким уменьшением максимального интенсивного МСЕ в соединении с $y = 0.2$ по сравнению с $\text{La}_{0.7}\text{Pb}_{0.3}\text{MnO}_3$ следует незначительное изменение его величины в других твердых растворах. Однако для твердого раствора с $y = 0.8$ величина $\Delta T_{\text{AD}}^{\text{MAX}}$ оказалась на $\sim 20\%$ больше, чем для состава с $y = 0.6$, и наблюдалась в более узком интервале температур (рис. 4). Причина наблюдаемых особенностей может быть связана с тем, что интенсивный МСЕ определяется соотношением между температурой, теплоемкостью и температурной производной намагниченности [1]

$$\Delta T_{\text{AD}} = -\frac{T}{C_p} \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H dH. \quad (2)$$

Очевидно, что на комбинацию этих величин может оказывать существенное влияние качество образцов, которое в случае твердых растворов в значительной мере

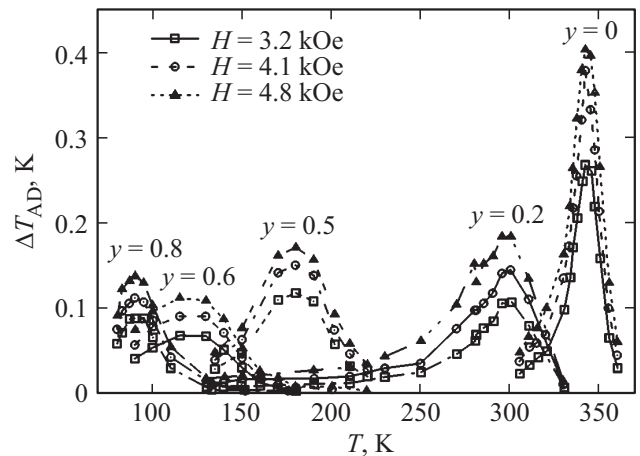


Рис. 4. Температурные зависимости интенсивного магнетокалорического эффекта ΔT_{AD} в манганитах $(\text{La}_{1-y}\text{Eu}_y)_{0.7}\text{Pb}_{0.3}\text{MnO}_3$ при различных напряженностях магнитного поля.

определяется однородностью упорядочения замещающего катиона Eu^{3+} в кристаллической решетке манганита. Из уравнения (2) также следует, что при определенных условиях зависимость $\Delta T_{\text{AD}}(H)$ может быть близка к линейной, что видно на рис. 5, *a*.

Однако более информативной является полевая зависимость приведенной величины $(\Delta T_{\text{AD}}/H)(H)$ (рис. 5, *b*). Видно, что влияние коэрцитивного поля значительно уменьшается в твердых растворах (~ 1 кОе) по сравнению с $\text{La}_{0.7}\text{Pb}_{0.3}\text{MnO}_3$ (3 кОе).

Эффективность магнитного хладагента определяется не только величиной абсолютного МСЕ, но и температурными интервалами, в которых присутствуют сравнительно большие величины ΔT_{AD} и ΔS_{MCE} . В связи с этим наиболее объективными параметрами для сравнения эффективности различных магнетокалорических материалов являются интегральные характеристики — относительные мощности охлаждения (RCP) [1]

$$\text{RCP}(T) = \Delta T_{\text{AD}}^{\text{max}} \delta T_{\text{FWHM}}, \quad (3)$$

$$\text{RCP}(S) = \Delta S_{\text{MCE}}^{\text{max}} \delta T_{\text{FWHM}}, \quad (4)$$

где $\Delta T_{\text{AD}}^{\text{max}}$, $\Delta S_{\text{MCE}}^{\text{max}}$ максимальные величины интенсивного и экстенсивного МСЕ, а δT_{FWHM} — полная ширина на половине высоты $\Delta T_{\text{AD}}^{\text{max}}(T)$ и $\Delta S_{\text{MCE}}^{\text{max}}(T)$.

Полевые зависимости относительных мощностей охлаждения, отнесенных к величине поля $\text{RCP}(T)/H$ и $\text{RCP}(S)/H$, приведены на рис. 5, *c* и 5, *d*. Наиболее эффективным хладагентом оказался твердый раствор с $y = 0.5$, для которого параметры RCP/H на 30% выше по сравнению с $\text{La}_{0.7}\text{Pb}_{0.3}\text{MnO}_3$ и твердыми растворами с $y = 0.2$ и 0.6. Благодаря широкому интервалу температур, в котором существуют близкие по значениям величины $\Delta T_{\text{AD}}^{\text{max}}$, и небольшим напряженностям магнитного поля, приводящим к практически постоянным значениям $\text{RCP}(T)/H$ и $\text{RCP}(S)/H$, система твердых растворов

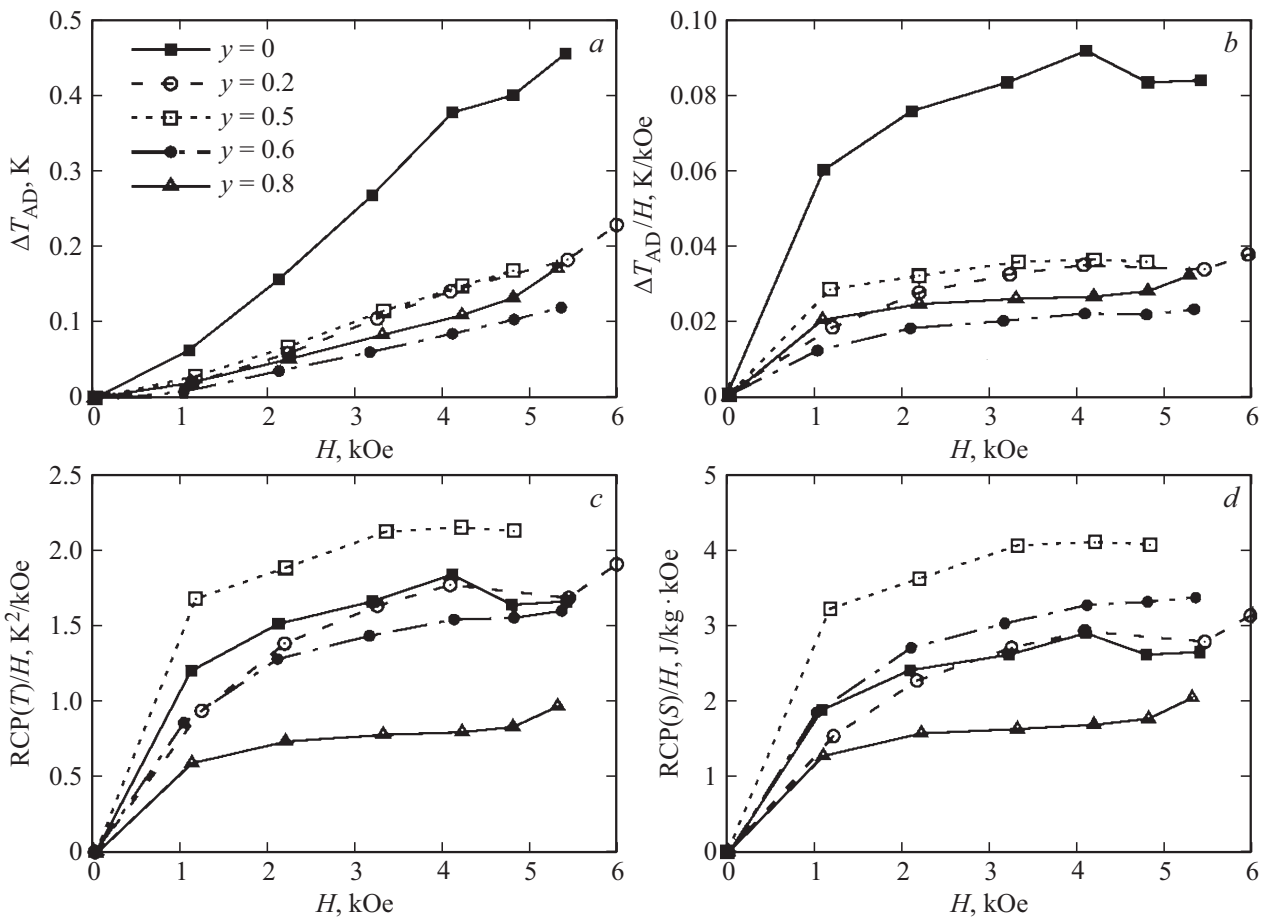


Рис. 5. Зависимости от магнитного поля абсолютных и приведенных величин: интенсивного ΔT_{AD} (a) и $\Delta T_{AD}/H$ (b) магнетокалорического эффекта и приведенной относительной мощности охлаждения $RCP(T)/H$ (c) и $RCP(S)/H$ (d).

$(La_{1-y}Eu_y)_{0.7}Pb_{0.3}MnO_3$ может рассматриваться в качестве модельной при проектировании циклов каскадного охлаждения на основе твердотельных хладагентов.

4. Заключение

Выполнены исследования влияния изовалентного катионного замещения на теплоемкость, тепловое расширение, МСЕ и RCP твердых растворов манганитов $(La_{1-y}Eu_y)_{0.7}Pb_{0.3}MnO_3$ (y : 0, 0.2, 0.4, 0.5, 0.6, 0.8).

Обнаружено значительное снижение температуры ферромагнитного фазового перехода и существенное уменьшение максимумов аномалий теплоемкости при увеличении концентрации катиона Eu^{3+} . Аномалии коэффициента теплового расширения меняются в значительно меньшей степени, что в соответствии с уравнением Эренфеста приводит к росту восприимчивости твердых растворов к гидростатическому давлению.

Несмотря на значительное уменьшение энтальпии фазового перехода при изменении y от 0 до 0.8, энтропия твердых растворов оказалась менее чувствительной к катионному замещению и при $y \geq 0.5$ остается практиче-

ски неизменной, что обусловлено резким уменьшением температуры перехода.

Варьирование соотношения катионов Eu^{3+}/La^{3+} от 0 до 0.8 позволяет получить твердые растворы с максимальной величиной МСЕ в очень широкой области температур — от 340 К до 90 К.

В соответствии с близкими значениями абсолютных величин ΔT_{AD}^{max} при одном и том же поле для твердых растворов с $y = 0.2-0.8$ и постоянными значениями $RCP(T)/H$ и $RCP(S)/H$, реализуемыми при невысоких полях, система твердотельных хладагентов $(La_{1-y}Eu_y)_{0.7}Pb_{0.3}MnO_3$ может быть рекомендована в качестве исходной для моделирования циклов каскадного охлаждения.

Авторы признательны М.С. Молокееву за структурную характеристику образцов.

Список литературы

[1] A.M. Tishin, Y.I. Spichkin. The Magnetocaloric Effect and its Applications. Institute of Physics Publishing, Bristol and Philadelphia (2003). 475 p.

- [2] L. Mañosa, A. Planes, M. Acet. *J. Mater. Chem. A* **1**, 4925 (2013).
- [3] P. Blumenthal, C. Molin, S. Gebhardt, A. Raatz. *Ferroelectrics* **497**, 1 (2016).
- [4] M. Ožbolt, A. Kitanovski, J. Tušek, A. Poredoš. *Int. J. Refrigeration* **37**, 16 (2014).
- [5] M. Ožbolt, A. Kitanovski, J. Tušek, A. Poredoš. *Int. J. Refrigeration* **40**, 174 (2014).
- [6] G. Suchanec, G. Gerlach. *Phase Transitions* **88**, 333 (2015).
- [7] S. Qian, Y. Geng, Y. Wang, J. Ling, Y. Hwang, R. Radermacher, I. Takeuchi, J. Cui. *Int. J. Refrigeration*. **64**, 1 (2016).
- [8] L. Mañosa, A. Planes. *Adv. Mater.* **29**, 1603607 (2017).
- [9] K.A. Gschneider, V.K. Pecharsky. *Ann. Rev. Mater. Sci.* **30**, 387 (2000).
- [10] N.A. Zarkevich, D.D. Johnson, V.K. Pecharsky. *J. Phys. D* **51**, 024002 (2018).
- [11] J. Gutiérrez, J.R. Fernández, J.M. Barandiarán, I. Orúe, L. Righi. *Sensors Actuators A* **142**, 549 (2007).
- [12] M.A. Hamad. *J. Therm Anal Calorim.* **111**:1251 (2013).
- [13] M.H. Phan, S.C. Yu. *J. Magn. Magn. Mater.* **308**, 325 (2007).
- [14] X. Moya, L.E. Hoes, F. Maccherozzi, A.I. Tovstolytkin, D.I. Podyalovskii, C. Ducati, L.C. Phillips, M. Ghidini, O. Hovorka, A. Berger, M.E. Vickers, E. Defay, S.S. Dhessi, N.D. Mathur. *Nature Mater.* **12**, 52 (2013).
- [15] R. Cherif, E.K. Hlil, M. Ellouze, F. Elhalouani, S. Obbade. *J. Mater. Sci.* **49**, 8244 (2014).
- [16] W. Chen, W. Zhong, D.L. Hou, R.W. Gao, W.C. Feng, M.G. Zhu, Y.W. Du. *J. Phys.: Condens. Matter.* **14** 11889 (2002).
- [17] Z.M. Wang, T. Tang, Y.P. Wang, S.Y. Zhang, Y.W. Du. *J. Magn. Magn. Mater.* **246**, 254 (2002).
- [18] А.Г. Гамзатов, А.М. Алиев, И.К. Камиллов, А.Р. Кауль. *ФТТ* **58**, 1303 (2016).
- [19] N. Volkov, G. Petrakovskii, P. Böni, E. Clementyev, K. Patrin, K. Sablina, D. Velikanov, A. Vasiliev. *J. Magn. Magn. Mater.* **309**, 1 (2007).
- [20] K.A. Gschneidner Jr., V.K. Pecharsky, A.O. Tsokol. *Rep. Prog. Phys.* **68**, 1479 (2005).
- [21] S.G. Min, K.S. Kim, S.C. Yu, H.S. Suh, S.W. Lee. *IEEE Transact. Magn.* **40**, 2760 (2005).
- [22] N. Volkov, G. Petrakovskii, K. Patrin, K. Sablina, E. Eremin, V. Vasiliev, A. Vasiliev, M. Molokeev, P. Böni, E. Clementyev. *Phys. Rev. B* **73**, 104401 (2006).
- [23] Z.M. Wang, G. Ni, Q.Y. Xu, H. Sang, Y.W. Du. *J. Appl. Phys.* **90**, 5689 (2003).
- [24] H. Chen, Ch. Lin, D. Dai. *J. Magn. Magn. Mater.* **257**, 254 (2003).
- [25] G.L. Liu, D.A. Zhao, H.Y. Bai, W.H. Wang, M.X. Pan. *J. Phys. D* **49**, 055004 (2016).
- [26] А.В. Карташев, И.Н. Флёров, Н.В. Волков, К.А. Саблина. *ФТТ* **50**, 2027 (2008).
- [27] Л.Д. Ланлдау, Е.М. Лифшиц. *Статистическая физика. Наука, М.* (1964). 567 с.

Редактор Т.Н. Василевская