

## Магнитокалорические свойства манганитов $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ с изотопическим замещением $^{16}\text{O} \rightarrow ^{18}\text{O}$

© А.М. Алиев<sup>1</sup>, А.Г. Гамзатов<sup>1</sup>, И.К. Камиллов<sup>1</sup>, А.Р. Кауль<sup>2</sup>, В.С. Калитка<sup>2</sup>, Н.А. Бабушкина<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Институт физики им. Х.И. Амирханова ДагНЦ РАН, Махачкала, Россия

<sup>2</sup> Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

<sup>3</sup> РНЦ „Курчатовский институт“, Москва, Россия

E-mail: gamzatov\_adler@mail.ru

(Поступила в Редакцию 19 ноября 2012 г.)

Приведены результаты исследования влияния изотопического замещения кислорода  $^{16}\text{O} \rightarrow ^{18}\text{O}$  на теплоемкость и магнитокалорические свойства манганита  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ . Прямые измерения магнитокалорического эффекта показали, что в  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  он достигает значительной величины, но при этом температурная ширина эффекта довольно мала. Изотопическое замещение  $^{16}\text{O} \rightarrow ^{18}\text{O}$  сдвигает максимум эффекта в сторону низких температур, практически не меняя его значение. Прямым методом измерен магнитокалорический эффект в сэндвич-структуре  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}^{16}\text{O}_3 + \text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}^{18}\text{O}_3$ . Показано, что изготовление сэндвича из материалов с близко расположенными температурами максимумов магнитокалорического эффекта позволяет увеличить эффективность магнитного охлаждения (RCP) по сравнению с исходными материалами.

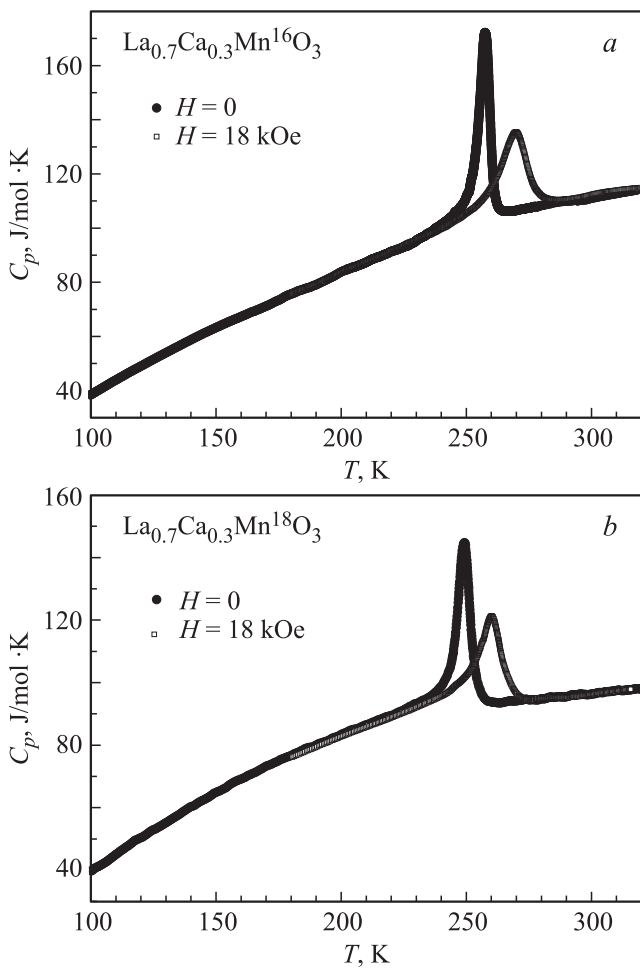
Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научных проектов № 11-02-01124-а, 12-02-96506-р-юг-а, 12-02-31171-мол\_а и при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации по ГК № 16.552.11.7092 и по ГК № 16.523.11.3008, а также при финансовой поддержке программы ОФН РАН „Сильно коррелированные электроны в твердых телах и структурах“.

Магнитокалорический эффект (МКЭ) в области фазовых переходов второго рода обычно наблюдается в широкой области температур выше и ниже точки перехода, но при этом величина эффекта для большинства веществ, за исключением Gd, недостаточна для практического применения в магнитном охлаждении. Материалы, в которых происходят связанные магнито-структурные фазовые переходы первого рода, считаются более перспективными в технологии магнитного охлаждения [1–3]. Из-за скачкообразного изменения параметров решетки в области таких переходов наблюдается резкое изменение намагниченности. Из соотношения Максвелла вытекает, что в области таких переходов величина МКЭ может достигать огромных значений. В дополнение к этому, вклад в общий магнитокалорический эффект может дать изменение энтропии, связанное с самим структурным переходом. Но при этом температурная ширина области, где величина МКЭ достигает существенных значений, довольно мала. Кроме того, эффективность этих материалов в качестве рабочего тела магнитных холодильников может уменьшиться также из-за характерных для фазовых переходов первого рода температурных гистерезисов. К материалам, обладающим большими значениями МКЭ, относятся и перовскитные манганиты [4–8]. Одним из таких перспективных с прикладной точки зрения материалов является состав  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ . Для этого состава фазовый переход

наблюдается вблизи комнатных температур, а значения МКЭ достигают существенных значений [9–12].

О типе фазового перехода в  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  в литературе имеются противоречивые данные: часть авторов относят этот переход к переходам первого рода, некоторые — к переходам второго рода [13]. Известно, что косвенные методы оценки МКЭ (посредством измерения намагниченности или теплоемкости) в области фазовых переходов первого рода часто дают неправильные, чаще всего завышенные, значения МКЭ. Поэтому для однозначного определения магнитокалорических свойств этих материалов необходимы прямые измерения МКЭ.

В настоящей работе исследовано влияние изотопического замещения  $^{16}\text{O} \rightarrow ^{18}\text{O}$  на теплоемкость и магнитокалорический эффект поликристаллических образцов  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}^{16}\text{O}_3$  и  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}^{18}\text{O}_3$ . Метод замещения кислорода  $^{16}\text{O}$  на  $^{18}\text{O}$  подробно описан в работе Бабушкиной и др. [14]. Образцы для исследований представляли собой пластинки размерами  $\sim 3 \times 3 \times 0.3 \text{ mm}^3$ . Прямые измерения  $\Delta T$  проводились как классическим методом, когда регистрируется изменение температуры образца при изменении внешнего магнитного поля, так и модуляционным методом [15]. В последнем случае к образцу прикладывается переменное магнитное поле, которое благодаря магнитокалорическому эффекту индуцирует периодическое изменение температуры образца. Это изменение температуры посредством дифференциальной термопары, один спай которой приклеен



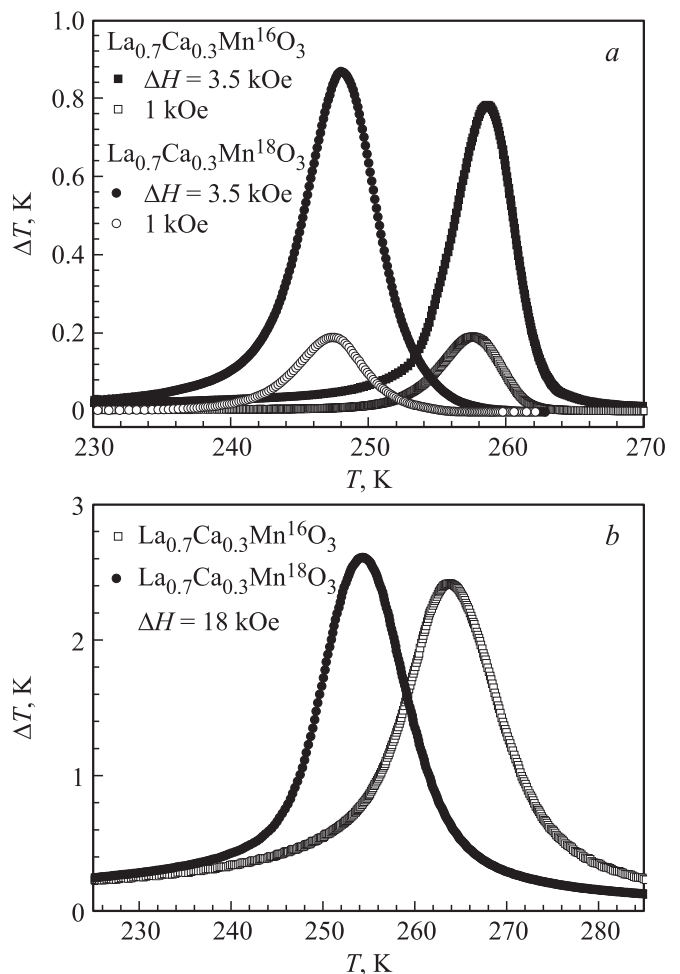
**Рис. 1.** Температурная зависимость теплоемкости в магнитном поле  $H = 0$  и  $H = 18 \text{ kOe}$  для  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}^{16}\text{O}_3$  (a) и для  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}^{18}\text{O}_3$  (b).

к исследуемому образцу, регистрируется синхронным детектором. Частота переменного магнитного поля в эксперименте составляла 0.3 Hz. Переменное магнитное поле амплитудой до 4 kOe генерировалось с помощью электромагнита и блока питания с внешним управлением. Управляющее переменное напряжение на блок питания подавался с выхода синхронного усилителя (Lock-in) SR 830. Переменное магнитное поле 18 kOe создавалось источником постоянного магнитного поля регулируемой напряженности производства фирмы AMT&C LLC. Для сравнения с данными прямых измерений из данных по теплоемкости в поле и без поля было вычислено изотермическое изменение магнитной энтропии  $\Delta S_m$ . Теплоемкость измерялась методом аскалориметрии. Теплоемкость и МКЭ измерялись на одних тех же образцах, при одном и том же монтаже.

На рис. 1, a, b приведены температурные зависимости теплоемкости  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}^{16}\text{O}_3$  и  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}^{18}\text{O}_3$  без поля и в магнитном поле 18 kOe, на которых хорошо проявляются аномалии, обусловленные переходом парамагнетик-ферромагнетик. Максимумы ано-

малий в нулевом поле наблюдаются при температурах  $T_C = 257.3$  и  $249.1 \text{ K}$  для  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}^{16}\text{O}_3$  и  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}^{18}\text{O}_3$  соответственно. Внешнее магнитное поле  $H = 18 \text{ kOe}$  существенно подавляет аномалии и сдвигает температуры их максимумов до  $270.3$  и  $259.7 \text{ K}$  соответственно. Величины аномалий теплоемкости в нулевом поле достигают существенных значений, а температурные ширины переходов довольно малы. Такое поведение теплоемкости характерно для фазовых переходов первого рода, что подтверждается и результатами большинства других исследований [10,16,17]. Энтропии переходов для  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}^{16}\text{O}_3$  и  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}^{18}\text{O}_3$  равны  $2.31$  и  $2.36 \text{ J/molK}$  соответственно, т.е. фактически равны друг другу в пределах ошибки эксперимента. Как видно, влияние изотопического замещения  $^{16}\text{O} \rightarrow ^{18}\text{O}$  на теплоемкость  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  заключается только в уменьшении критической температуры  $T_C$  на  $\sim 8 \text{ K}$ .

На рис. 2, a, b приведены результаты прямых измерений адиабатического изменения температуры  $\Delta T$ . Максимальная величина эффекта при  $\Delta H = 1 \text{ kOe}$  для обоих образцов примерно одинаковая и состав-



**Рис. 2.** Температурная зависимость адиабатического изменения температуры  $\Delta T$ . a — при  $\Delta H = 1$  и  $3.5 \text{ kOe}$ ; b — при  $\Delta H = 18 \text{ kOe}$ .

ляет  $\Delta T \approx 0.19$  К при  $T = 257.6$  К и  $247.5$  К для  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}^{16}\text{O}_3$  и  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}^{18}\text{O}_3$  соответственно (рис. 2, а). При  $\Delta H = 3.5$  кОе величина МКЭ существенно больше и составляет  $\Delta T \approx 0.78$  К и  $0.87$  К для  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}^{16}\text{O}_3$  и  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}^{18}\text{O}_3$  соответственно. Температуры максимумов эффекта при этом увеличиваются примерно на 1 К. Эти результаты показывают, что влияние изотопического замещения  $^{16}\text{O} \rightarrow ^{18}\text{O}$  на магнитокалорические свойства  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ , как и в случае теплоемкости, заключается только в смещении температуры аномалии, в данном случае — МКЭ, в сторону низких температур. Существенной разницы ни в величине, ни в характере поведения  $\Delta T(T)$  не наблюдается. Необходимо отметить, что значение МКЭ для  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}^{18}\text{O}_3$  в слабых полях довольно значительное и при  $H = 3.5$  кОе всего лишь в 1.5 раза меньше значения  $\Delta T$  в гадолинии при таком же изменении магнитного поля.

Значения  $\Delta T$  при изменении магнитного поля  $\Delta H = 18$  кОе существенно больше (рис. 2, б), максимальные значения составляют  $\Delta T = 2.41$  К и  $2.60$  К для  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}^{16}\text{O}_3$  и  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}^{18}\text{O}_3$  соответственно. Температуры максимумов эффекта при этом существенно сдвигаются в сторону высоких температур:  $T_{\max} = 263.7$  и  $254.3$  К для  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}^{16}\text{O}_3$  и  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}^{18}\text{O}_3$  соответственно. Значения МКЭ, полученные в данной работе, являются одними из самых больших для манганитов. В литературе есть довольно много результатов, близких или даже превышающих эти значения, но почти все они получены или косвенными методами, или экстраполяцией слабых полевых данных [9]. Важное для использования в технологии магнитного охлаждения свойство — симметрия кривой МКЭ выше и ниже температуры максимума эффекта. Для исследованных образцов такая симметрия почти идеальная как в слабых, так и в средних магнитных полях. Но на фоне таких преимуществ этих материалов нужно отметить, что ширина полумаксимума эффекта очень маленькая и составляет около 15 К для обоих образцов. Соответственно, небольшим будет и величина эффективности магнитного охлаждения RCP.

На рис. 3 приведены результаты вычисления изменения магнитной энтропии из данных по теплоемкости с помощью формулы  $\Delta S_m = \int_{T_1}^{T_2} (C_p(T, H_0) - C_p(T, H_1))/T_{P,H} dT$ . Поведение  $\Delta S_m$  аналогично поведению  $\Delta T$ . Максимальные значения изменения магнитной энтропии равны  $\Delta S_m = 5.91$  и  $6.05$  Дж/кг·К при температурах  $T_{\max} = 261$  и  $253.2$  К для  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}^{16}\text{O}_3$  и  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}^{18}\text{O}_3$  соответственно. Для сравнения на этом же рисунке приведены кривые  $\Delta S_m(T)$ , вычисленные из данных по теплоемкости  $C_p(H)$  и  $\Delta T$  в поле 18 кОе с помощью формулы. Как видно, полученные разными методами значения  $\Delta S_m$  довольно хорошо согласуются, за исключением сдвига температур максимумов эффекта. Максимумы  $\Delta S_m$  наблюдаются в точке пересечения кривых теплоемкости в поле и без

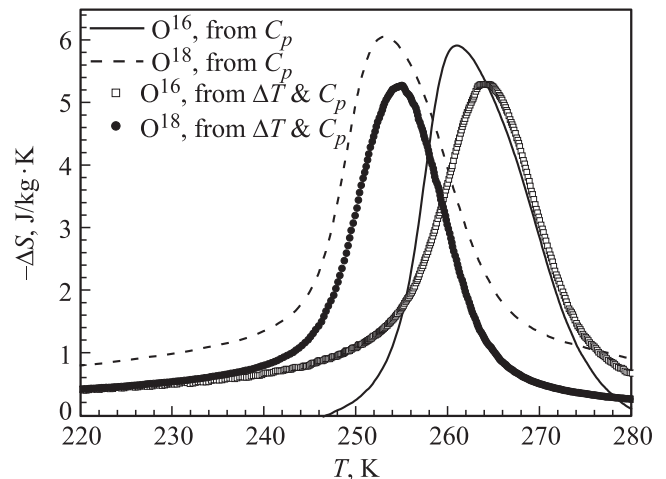
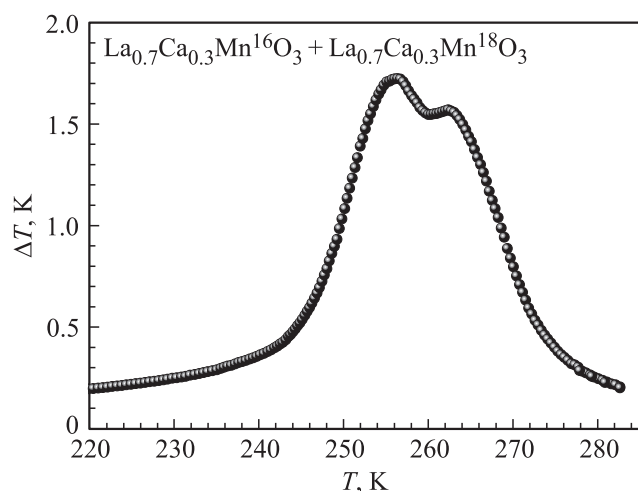


Рис. 3. Температурные зависимости изменения магнитной энтропии  $\Delta S$  при  $\Delta H = 18$  кОе для  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}^{16}\text{O}_3$  и  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}^{18}\text{O}_3$ .

поля. Из рис. 2 и 3 следует, что максимумы  $\Delta T$  сдвинуты в сторону более высоких температур по сравнению с максимумами  $\Delta S_m$  (по данным  $C_p$  в поле и без поля). Обычно максимум МКЭ слабо зависит от магнитного поля. В данном случае же мы видим, что в поле 18 кОе сдвиг температуры максимума эффекта относительно  $T_C$  (за которую приближенно можно взять температуру максимума теплоемкости в нулевом магнитном поле) составляет около 6 К для обоих образцов. Этот сдвиг температур может быть следствием того, что при измерении МКЭ модуляционным методом используется переменное магнитное поле синусоидальной формы  $H = H_{\max} \sin(\omega t)$ . Можно считать, что на образец действует некоторое эффективное поле, создаваемое переменным магнитным полем. В данном случае это поле равно  $H_{\text{eff}} = \frac{H_{\max}}{\sqrt{2}} = 13$  кОе. Это поле поддерживает магнитоупорядоченное состояние до более высоких температур и соответственно сдвигает температуры максимумов аномалий, в том числе и МКЭ. Так как в реальных магнитных холодильниках рабочее тело будет вращаться в магнитном поле, т. е. фактически подвергаться воздействию переменного магнитного поля, при конструировании холодильников необходимо будет учитывать такой сдвиг температуры максимума МКЭ.

Хотя значения  $\Delta T$  и  $\Delta S_m$  в средних магнитных полях 18 кОе довольно велики, с точки зрения практического применения в технологии магнитного охлаждения эти материалы нельзя считать перспективными, так как температурная ширина полумаксимума эффекта довольно мала (около 15 К), соответственно мало и значение RCP. В поле 18 кОе значения RCP равны 61 и 70 Дж/кг для  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}^{16}\text{O}_3$  и  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}^{18}\text{O}_3$  соответственно. По сравнению с классическими магнитокалорическими материалами эти значения значительно меньше. Следует также отметить, что на величину МКЭ для керамических образцов сильно влияют условия синтеза, чем и объяс-



**Рис. 4.** Температурная зависимость адиабатического изменения температуры  $\Delta T$  для структуры  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}^{16}\text{O}_3 + \text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}^{18}\text{O}_3$  в магнитном поле  $\Delta H = 18 \text{ kOe}$ .

няется такой разброс в максимальной величине МКЭ у разных авторов [9–12,18,19]. Но можно повысить магнитокалорическую эффективность этих материалов, изготовив сэндвичи из  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}^{16}\text{O}_3$  и  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}^{18}\text{O}_3$ . Магнитокалорические свойства этих материалов почти идентичны, за исключением температур максимумов эффекта, но эти температуры тоже довольно близки друг к другу и расположены чуть ниже комнатных.

Для прямого измерения адиабатического изменения температуры  $\Delta T$  из образцов  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}^{16}\text{O}_3$  и  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}^{18}\text{O}_3$  был изготовлен сэндвич. Образцы одинаковых размеров были склеены друг с другом клеем БФ-2, а спай хромельконстантановой дифференциальной термпары помещался между образцами. В остальном схема эксперимента аналогична прямым измерениям МКЭ модуляционным методом. На рис. 4 приведена экспериментальная кривая  $\Delta T$  для полученного сэндвича. Массы исследуемых образцов были одинаковыми. Видно, что максимальные значения  $\Delta T$  для сэндвича меньше, чем для отдельных образцов  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}^{16}\text{O}_3$  или  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}^{18}\text{O}_3$ , но при этом ширина эффекта увеличивается. Наши оценки показывают, что эффективность магнитного охлаждения RCP, определяемая как произведение максимума МКЭ на ширину в полумаксимуме, для такой сэндвич-структуры на 20% больше, чем для отдельно взятых манганитов  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}^{16}\text{O}_3$  или  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}^{18}\text{O}_3$ .

Таким образом, использование сэндвичей из материалов с близкими магнитокалорическими свойствами повышает RCP примерно на 20%. Этот способ является одним из методов повышения эффективности магнитных холодильников на базе уже существующих материалов, наряду с повышением частоты процессов намагничивания-размагничивания рабочего тела.

В заключение нужно отметить, что прямые измерения МКЭ показали, что его величина в  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$

значительна, но при этом температурная ширина довольно мала. Изотопическое замещение  $^{16}\text{O} \rightarrow ^{18}\text{O}$  сдвигает температуру максимума эффекта в сторону низких температур, практически не меняя значение МКЭ. Изготовление сэндвича из материалов с близко расположенными температурами максимумов МКЭ позволяет увеличить RCP по сравнению с исходными материалами.

## Список литературы

- [1] V.K. Pecharsky, K.A. Gschneidner. *Phys. Rev. Lett.* **78**, 4494 (1997).
- [2] V. Franco, J.S. Blazquez, B. Ingale, A. Conde. *Annu. Rev. Mater. Res.* **42**, 305 (2012).
- [3] K.G. Sandeman. *Scripta Materialia* **67**, 566 (2012).
- [4] M.-H. Phan, S.-C. Yu. *J. Magn. Magn. Mater.* **308**, 325 (2007).
- [5] A.M. Aliev, A.G. Gamzatov, A.B. Batdalov, A.S. Mankevich, I.E. Korsakov, *Physica B* **406**, 885 (2011).
- [6] A.M. Aliev, A.G. Gamzatov, A.B. Batdalov, V.S. Kalitka, A.R. Kaul. *J. Alloys Comp.* **509**, 165 (2011).
- [7] И.К. Камилов, А.Г. Гамзатов, А.Б. Батдалов, А.С. Манкевич, Е.И. Корсаков. *ФТТ* **52**, 735 (2010).
- [8] I.K. Kamilov, A.G. Gamzatov, A.M. Aliev, A.B. Batdalov, A.A. Aliverdiev, Sh.B. Abdulvagidov, O.V. Melnikov, O.Y. Gorbenko, A.R. Kaul. *J. Phys. D* **40**, 4413 (2007).
- [9] A.N. Ulyanov, J.S. Kim, G.M. Shin, Y.M. Kang, S.I. Yoo. *J. Phys. D* **40**, 123 (2007).
- [10] M.-H. Phan, S.-C. Yu, N.H. Hur, Y.-H. Jeong. *J. Appl. Phys.* **96**, 1154 (2004).
- [11] Z.M. Wang, G. Ni, Q.Y. Xu, H. Sang, Y.W. Du. *J. Appl. Phys.* **90**, 5689 (2001).
- [12] W. Tang, W. Lu, X. Luo, B. Wang, X. Zhu, W. Song, Z. Yang, Y. Sun. *J. Magn. Magn. Mater.* **322**, 2360 (2010).
- [13] J.A. Souza, Yi-Kuo Yu, J.J. Neumeier, H. Terashita, R.F. Jardim. *Phys. Rev. Lett.* **94**, 207 209 (2005).
- [14] N.A. Babushkina, L.M. Belova, V.I. Ozhogin, O.Yu. Gorbenko, A.R. Kaul, A.A. Bosak, D.I. Khomskii, K.I. Kugel. *J. Appl. Phys.* **83**, 11 (1998).
- [15] А.М. Алиев, А.Б. Батдалов, В.С. Калитка. *Письма в ЖЭТФ* **90**, 736 (2009).
- [16] P. Lin, S.H. Chun, M.B. Slamon, Y. Tomioka, Y. Tokura. *J. Appl. Phys.* **87**, 5825 (2000).
- [17] S. Hyun Park, Y.-H. Jeong, K.-B. Lee, S.J. Kwon. *Phys. Rev. B* **56**, 67 (1997).
- [18] M. Pekała, M. Drozd, J.F. Fagnard, P. Vanderbenden, M. Ausloos. *Appl. Phys. A* **90**, 237 (2008).
- [19] R. Szymczak, R. Kolano, A. Kolano-Burian, J. Pietosa, H. Szymczak. *J. Magn. Magn. Mater.* **322**, 1589 (2010).