Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Балтийский федеральный университет имени Иммануила Канта» Образовательно-научный кластер «Институт высоких технологий»

На правах рукописи

Амиров Абдулкарим Абдулнатипович

Калорические эффекты в мультиферроиках

Специальность 1.3.12 Физика магнитных явлений

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

доктора физико-математических наук

Научный консультант: д.ф.-м.н., профессор Тишин Александр Метталинович

Калининград – 2025

Оглавление

Введение	4
Глава 1. Мультикалорические материалы и эффекты (литературный обзор)	19
 1.1. Мультикалорический эффект: определение и термодинамические соотношени 1.2. Мультикалорические эффекты в природных мультиферроиках	я19 25 25 28
1.2.3. Материалы со структурными фазовыми переходами: сплавы Гейслера,	22
1.3. Мультикалорические эффекты в композитных мультиферроиках	32 34
1.4 Прикладные аспекты мультикалорических материалов	37
1.5. Выводы к Главе 1	46
Глава 2. Экспериментальные методы исследований калорических и мультикалоричес эффектов	ских 48
2.1. Постановка залачи	48
2.2. Косвенные методы оценки калорических и мультикалорических эффектов	49
2.3. Методы прямых измерений калорических и мультикалорических эффектов 2.3.1. Контактные методы	51
2.3.2. Бесконтактные методы	56
2.4. Технологические основы получения мультикалорических материалов	64
2.5. Выводы к Главе 2	70
висмута BiFeO ₃	72
3.1. Постановка залачи	72
3.2. Магнитокалорический эффект в BiFeO ₃ замещенном редкоземельными элемен	тами Тами
3.3. Магнитокалоринеский эффект в ВіБеОг замешенных Zn	74
3.4. Магнитокалорический и электрокалорический эффекты в BiFeO ₃	96
3.4. Выводы к Главе 3	100
Глава 4. Калорические и мультикалорические эффекты в сплавах на основе FeRh	102
4.1. Постановка задачи	102
изотропного сжатия	103
4.3. Калорические и мультикалорические эффекты в Fe48Rh52 под действием магни	ітного
поля и одноосного растяжения	115
4.4. Быводы к главе 4 Глава 5. Калорические и мультикалорические эффекты в мультикалорических компо	127 Эзитах
с типом связности 0-3	129
5.1. Постановка задачи	129
5.2. Керамические мультикалорические композиты с типом связности 0-3	130
5.3. Полимерные мультикалорические композиты с типом связности 0-3	150
Глава 6. Калорические и мультикалорические эффекты в мультикалорических компо	103 Эзитах
с типом связности 2-2	166
6.1. Постановка задачи	166
6.2. Управление намагниченностью через электрическое напряжение в двух- FeRh	/PZT
и трех- PZT/FeRh/PZT слойных мультикалорических композитах	169

6.3. Управляемый электрическим полем МКЭ в двухслойном композите Fe49Rh51/PZT	
	74
6.4. Выводы к Главе 61	84
Глава 7. Магнитокалорические и магнитоэлектрические эффекты в мультикалорических	
композитах с типом связности 1-31	86
7.1. Постановка задачи	86
7.2. Управление магнитокалорическим эффектом через электрическое поле в	
керамических магнитоэлектрических композитах MnAs/PZT типа связности 1-31	88
7.3. Магнитокалорический и магнитоэлектрические эффекты в полимерных композита	ıΧ
на основе магнитных микропроводов из сплавов Гейслера типа связности 1-319	96
7.4. Выводы к Главе7	02
Глава 8. Приложения на основе мультикалорических материалов	04
8.1. Постановка задачи	04
8.2. Лабораторный прототип демонстратора калорических и мультикалорических	
эффектов20	05
8.3. «Умный» композит на основе мультикалорического материала FeRh и	
термочувствительного полимера для приложений магнитоуправляемой тераностики.22	22
8.4. Управление спин-волновым транспортом в композитных структурах на основе	10
железо-иттриевого граната и сплава FeRh	40
8.4. Выводы к I лаве 8	40
Основные результаты и выводы24	48
Список авторских публикаций по теме диссертации	51
Список литературы	65
Благодарности	99

Введение

На сегодняшний день, интерес к разработке новых систем охлаждения, как энергоэффективной и экологически безопасной альтернативы традиционным системам, попрежнему актуален и востребован среди исследователей. Известно, что одним из перспективных подходов для решения данной проблемы является твердотельное охлаждение, основанное на использовании в качестве рабочего тела твердотельные соединения. В контексте твердотельного охлаждения, использование в качестве рабочих тел материалов с «гигантскими» калорическими эффектами (КЭ) различной природы в последние десятилетия рассматривается перспективным и к исследованию таких материалов сохраняется повышенный интерес [1–3] (Рисунок 1).



Рисунок 1. Диаграмма количества научных публикаций по годам, полученных из поисковых запросов в наукометрической базе данных Web of Science (paнee -Web of Knowledge); запросы выполнены по ключевым словам: «magnetocaloric», «electrocaloric», «barocaloric», «elastocaloric» и «multicaloric» [4*].

Известны магнитокалорический (МКЭ), электрокалорический (ЭКЭ) И механокалорический (MexKЭ) эффекты, природа которых заключается в изменении температуры (или энтропии) при изменении приложенных внешних полей (магнитных, электрических или упругих), соответствующих каждому из КЭ [5–7]. Наиболее известными видами MexKЭ являются барокалорический (БКЭ) и эластокалорический (ЭлКЭ), природа которых связана с конкретным типом приложенного механического воздействия (изотропное или одноосное). Известны также относительно «экзотические» типы MexKЭ, такие как флексокалорический («flexocaloric») и твистокалорический («twistocaloric») эффекты, возникающие в результате приложения изгибной или скручивающей механической нагрузки, которые на сегодняшний день недостаточно изучены и слабо

распространены среди исследователей по сравнению с другими КЭ. Исследования КЭ на сегодняшний день развиваются самостоятельно как отдельные направления, и разработаны различные прототипы систем охлаждения на основе МКЭ, ЭКЭ и МехКЭ. В данном направлении относительно молодым и многообещающим является мультикалорический подход, основанный на комбинированном воздействии двух или более внешних полей различной природы. Явления, основанные на наблюдении КЭ в результате таких комбинированных воздействий, получили название мультикалорические эффекты (МультиКЭ), а материалы, в которых наблюдаются эти эффекты, называются мультикалорическими. Прикладной интерес к исследованию МультиКЭ прежде всего связан с поиском более эффективных термодинамических систем твердотельного охлаждения, в которых в качестве рабочих тел используются мультикалорические материалы [8]. Стоит отметить, что соединения, в которых наблюдаются мультикалорические эффекты (МультиКЭ) могут быть отнесены к мультиферроикам (multiferroics) – известному классу перспективных материалов. Это в первую очередь связано с тем, что наблюдение в этих материалах КЭ или МультиКЭ подразумевает соответствующего сосуществование типа известных ферроупорядочений: (ferromagnetic), (ферромагнитного сегнетоэлекрического (ferroelectric) И сегнетоэластического (ferroelastic)) [9,10]. В таком рассмотрении мультикалорические материалы или же мультикалорики могут быть отнесены к мультиферроидным системам с применением термодинамического подхода для описания КЭ, соответствующего каждому из типов ферроупорядочений.

Стоит отметить, что на сегодняшний день одиночные КЭ хорошо изучены и развиваются как самостоятельные направления: предложено большое количество прототипов различных систем охлаждения на основе этих эффектов. Тем не менее, несмотря на достаточную **разработанность** данной темы, проблема изучения природы КЭ при комбинации нескольких типов внешних воздействий, которые относятся к МультиКЭ, остается актуальной и малоизученной. Обзор работ по мультикалорическим материалам и эффектам не позволяет сделать вывод о комплексном и систематичном характере этих исследований: достаточно большая часть работ посвящена теоретическому описанию мультикалорических явлений без подтверждения с помощью экспериментов, а ряд экспериментальных работ посвящен исследованию отдельного соединения. Также можно отметить, что отсутствует комплексный подход к изучению данной проблемы с использованием определенной систематизации материалов как по составу, так и по типу взаимодействий в них. Отдельный научный интерес в исследовании мультикалорических

материалов представляет стрейнтроника – новое направление в физике, основанное на деформационной инженерии в основе которого лежит изучение физических эффектов, наведенных механическими деформациями в твердых телах [11]. Так, например, изменение параметров кристаллической структуры под действием механического напряжения может быть рассмотрено как один из параметров порядка, при этом само механическое воздействие может быть использовано для управления магнитными материалов, что находится в основании магнитной стрейнтроники. При этом связь механического воздействия с магнитными и электрическими подсистемами материала лежит в основе природы мультиферроиков и активно исследуется в настоящее время [12]. Подходы, основанные на комбинации магнитного поля и механического напряжения, имеют огромный фундаментальный научный интерес для изучения материалов с фазовыми переходами I рода, которые чувствительны к данного рода внешним воздействиям и могут быть актуальны для поиска и решения поиск способов контроля гистерезисными эффектами – одной из ключевых прикладных проблем магнетизма [13]. Резюмируя, можно отметить, что исследования калорических и мультикалорических эффектов в мультиферроидных системах имеют как фундаментальную, так и прикладную значимость.

Целью диссертационной работы является выявление новых эффектов и комплексное исследование физических механизмов, влияющих на природу калорических и мультикалорических эффектов в области температур фазовых переходов в мультиферроидных материалах под одиночным или комбинированным воздействием внешних полей различной природы (магнитное, электрическое и механическое).

Для достижения цели, поставленной в рамках диссертационного исследования, были решены следующие задачи:

1) анализ современного состояния исследований калорических И мультикалорических эффектов, а также актуализация основных трендов в ИХ исследованиях. Систематизация мультикалорических материалов и выбор стратегии комплексных исследований их свойств. Разработка новых технологических подходов получения мультикалорических материалов И экспериментальных методов ИХ исследования, а также модификация текущих;

2) разработка новых экспериментальных установок и устройств, позволяющих изучать воздействия различных внешних полей на мультикалорические материалы;

 разработка расчетных моделей, описывающих калорические и мультикалорические эффекты в однофазных оксидных мультиферроиках с

магнитоэлектрическим (МЭ) типом взаимодействия в области температур магнитного фазового перехода;

 исследование калорических и мультикалорических эффектов в «природных» мультиферроиках с ферромагнитным (ФМ) и ферроупругим упорядочениями под одиночным или комбинированным воздействием магнитного поля и механической нагрузки;

 изучение влияния магнитоэлектрического взаимодействия на калорические и мультикалорические эффекты в композитных мультиферроиках с различными типами связности компонент;

6) поиск и демонстрация прикладных возможностей материалов с калорическими и мультикалорическими эффектами для различных практических приложений.

Положения, выносимые на защиту:

- В оксидных мультиферроиках на основе BiFeO₃ в области температур магнитного фазового перехода демонстрируют максимумы не только МКЭ, но и ЭКЭ, которые связаны с магнитоэлектрическим взаимодействием в данной области.
- Постоянное гидростатическое давление до 12 кбар, приложенное к сплавуFe₄₉Rh₅₁, не способно заметно усилить МКЭ, но позволяет управлять температурой максимума МКЭ.
- 3. Комбинированное приложение магнитного поля 1 Тл и одноосного растяжения 104 МПа в сплаве Fe₄₈Rh₅₂ позволяет увеличить общий калорического эффект на ~17 % по сравнению с МКЭ при приложении только 1 Тл магнитного поля, а наблюдаемый при этом мультикалорический эффект не является математической суммой одиночных КЭ.
- 4. В керамических мультикалорических композитах смесевого типа использование микрочастиц ферромагнитных и сегнетоэлектрических компонент с близкими друг другу температурами фазовых переходов, а также комбинации магнитного и электрического полей, позволяет усилить общий КЭ на ~34 % по сравнению с МКЭ при аналогичном значении приложенного магнитного поля.
- 5. В керамических МЭ композитах цилиндрического типа MnAs/PZT электрическое поле ~0,3 кВ/мм за счет обратного пьезоэффекта способно создавать квазиизостатическое сжатие ~3 МПа и управлять величиной МКЭ MnAs в области магнитоструктурного фазового перехода ~317 К при изменении магнитного поля на 1,8 Тл.

- 6. В пьезополимерных мультикалорических композитах с типом связности 0-3 магнитокалорические и магнитоэлектрические эффекты взаимосвязаны, при этом магнитокалорический эффект имеет вклады от магнитоэлектрического и пироэлектрического эффектов, которые возникают в результате межфазного взаимодействия.
- 7. Количество теплоты поглощаемой или выделяемой в результате МКЭ при изменении магнитного поля до 8 Тл в «умных» композитах, состоящих из слоя термочувствительного полимера, поли(N-изопропилакриламид), нанесенного на подложку из магнитокалорического материала, способно индуцировать в полимерном слое толщиной ≤120 мкм фазовый переход в области ~32 °C и обратимо управлять его физико-химическими свойствами. Наблюдаемый эффект перспективен для биомедицинских приложений по магнитоуправляемому сбросу лекарственных средств.
- 8. Комбинация снятия магнитного поля 0,31 Тл и приложения одноосного механического сжатия 19 МПа в магнитном материале с ФП I рода - сплаве LaFe_{11.4}Mn_{0.3}Si_{1.3}H_{1.6} приводит к увеличению адиабатического изменения температуры на ~46 % по сравнению с использованием одиночного воздействия магнитного поля аналогичной величины.

Научная новизна

Научные результаты, полученные в ходе выполнения диссертационной работы, являются новыми:

1. Усовершенствована расчетная модель для оценки магнитокалорических параметров в области температур магнитных фазовых переходов типа «антиферромагнетик-парамагнетик» и «слабый ферромагнетик-антиферромагнетик» в оксидных мультиферроиках на основе феррита висмута *BiFeO₃*. Расчетные оценки изменения магнитной энтропии выполнены на серии образцов мультиферроиков *BiFeO₃* с различным типом замещения *Bi* на основе экспериментальных данных магнитных измерений.

2. Впервые получены и исследованы керамические мультикалорические композиты типа связности 0-3 из смесей в выбранном соотношении магнитных и сегнетоэлектрических частиц с высокими значениями калорических эффектов в области комнатной температуры. Продемонстрированы возможности взаимного управления калорическими эффектами и

наблюдения синергетического эффекта в такого типа композитах при соответствующем выборе протокола приложения магнитного и электрического полей.

3. Получены новые экспериментальные результаты по исследованию кинетики магнитного фазового перехода и мультикалорических эффектов в сплавах *FeRh* под комбинированным воздействием двух внешних полей: 1) гидростатического давления и магнитного поля и 2) одноосного растяжения и магнитного поля. В первом случае *P-T* диаграмма расширена до 12 кбар, ранее известные значения примененных для мультикалорических исследований значений давлений были ограничены 5 кбар [14]. Результаты прямых измерений мультикалорических эффектов при приложении магнитного поля и одноосного растяжения впервые. Разработанная для этих измерений экспериментальная установка является оригинальной и может быть модернизирована для прямых измерений мультикалорических эффектов на новых объектах исследования.

4. Были изготовлены и исследованы новые мультикалорические полимерные композиты двух типов: цилиндрические (тип связности 1-3) и смесевые (тип связности 0-3). Исследованные объекты получены впервые, в них в качестве магнитных компонент использованы магнитные микропровода (тип 1-3) и микрочастицы (тип 0-3) с выраженными в области комнатной температуры магнитокалорическими свойствами, а в качестве несущей матрицы использован пьезоэлектрический полимер поливинилденфоторида.

5. Впервые экспериментально в режиме *in situ* продемонстрирована возможность управления состоянием термочувствительного полимера через магнитокалорический эффект для контролируемого сброса лекарственного средства. Используя в качестве тестового образца «умный» композит, состоящий из термочувствительного полимера – поли-N-изопропилакриламид, нанесенного на подложку гадолиния *Gd*, показана возможность обратимого контроля физико-химическими свойствами полимера путем разового включения или выключения магнитного поля. Предложенная концепция может быть использована для создания новых «умных» композитных материалов путем подбора соответствующих компонент: магнитокалорического сплава и термочувствительного полимера.

В целом, полученные результаты исследований вносят значительный вклад в понимание особенностей поведения материалов под комбинацией различных внешних воздействий и могут рассматриваться как перспективное направление исследований в магнетизме и физике фазовых переходов.

Практическая значимость

Результаты, представленные в данной диссертации, определенно будут востребованы среди исследователей, занимающихся исследованием калорических и мультикалорических эффектов и материалов для твердотельных систем охлаждения, работающих на их основе. Например, полученные в параграфе 8.2 результаты могут быть актуальны для развития работ по созданию более эффективной мультикалорической системы охлаждения, призванной решить имеющие проблемы В повышении эффективности более известного магнитокалорического холодильника, такие как дороговизна постоянных магнитов, гистерезисные эффекты и др. Полученные в параграфах 8.3 И 8.4 результаты демонстрируют перспективы применения мультикалориков в нетрадиционных для этих материалов областях. Так, например, полученные параграфе 8.3 результаты будут востребованы в исследованиях по поиску новых «умных» композитных материалов, управляемых магнитным полем для различных биомедицинских приложений, а результаты, отраженные в параграфе 8.4 будут интересны для исследователей, занимающихся магноникой.

Кроме того, разработанные в ходе выполнения диссертационного исследования технологические основы получения композитов будут актуальны в области прикладного материаловедения для разработки перспективных композитных материалов для различных приложений (биомедицина, сенсорика, катализ и др.).

Достоверность результатов

Достоверность полученных экспериментальных результатов определяется использованием известных методов измерений, современного научного оборудования. Кроме того, измерения конкретного физического параметра с использованием различных экспериментальных методов, воспроизводимость результатов при повторных измерениях, использование общепринятых методов обработки данных, а также качественное совпадение наблюдаемых закономерностей с данными из литературных источников позволило оценить степень достоверности результатов. Обоснованность предложенных расчетных моделей полученных при моделировании результатов с известными расчетно-экспериментальными данными по исследуемым объектам.

Апробация работы

Основные результаты работы были представлены на 32 на всероссийских и международных конференциях и школах в виде приглашенных, устных и постерных докладов: 20th International Conference on Magnetism (ICM-2015), Барселона, Испания, 50-я Школа ПИЯФ по Физике Конденсированного Состояния, Санкт-Петербург, Зеленогорск, Россия, 2016; Joint IEEE International Symposium on the Applications of Ferroelectrics, European Conference on Applications of Polar Dielectrics & Workshop on Piezoresponse Force Microscopy (ISAF/ECAPD/PFM). Дармштадт, Германия, 2016, Moscow International Symposium on Magnetism (MISM-2017), Москва, Россия, 2017; XII (XIII) Международный семинар молодых ученых «Магнитные фазовые переходы», Махачкала, Россия, 2017; 2019; Конференция грантополучателей РНФ «Лидеры науки», Москва, Россия, 2018, 7 (9) международный молодежный симпозиум физика бессвинцовых пьезоактивных и родственных материалов Анализ современного состояния и перспективы развития (LPFM 2018, 2020) Ростов-на-Дону, Туапсе, Россия, 2018 (2020); Joint European Magnetic Symposia (JEMS 2018), Майнц, Германия, 2018; International Conference on Caloric Cooling (Thermag VIII), Дармштадт, Германия, 2018; International Baltic Conference on Magnetism (IBCM 2017, 2019, 2021), Светлогорск, Россия, 2017, 2019, 2021; Smart Composites International School (SCIS 2021,2022), Калининград, Россия, 2021, 2022; Twenty-first Materials Research Society of Serbia Annual Conference (YUCOMAT 2019), г. Херцег-Нови, Черногория, 2019; Международная конференция «Мультиферроики: получение, свойства, применение», г.Витебск, Беларусь, 2019; 5th International Conference on Nanoscience, Nanotechnology and Nanobiotechnology (3NANO 2019), г. Бразилиа, Бразилия, 2019; International Workshop on Magnetic Wires (IWMW 2019), Светлогорск, Россия, 2019; VII (VIII) Euro-Asian Symposium "Trends in Magnetism" (EASTMAG – 2019, 2022), Екатеринбург (Казань), Россия, 2019 (2022); I (II, III) Международный научный семинар по калорическим материалам «Дни калорики» (Caloric Days) (Гуниб, Челябинск, Королёв, Дербент, Уфа) Россия, 2020 (2021, 2022, 2023,2024); XXI Всероссийская школа-семинар по проблемам физики конденсированного состояния вещества (СПФКС-21), Екатеринбург, Россия, 2021; XVIII Международная научно-практическая конференция «Новые полимерные композиционные материалы. Микитаевские чтения», Нальчик, Россия, 2022; Международная конференция «Новое в магнетизме и магнитных материалах» (HMMM XXV), Москва, 2024; 10th IIR Conference on Caloric Cooling and Applications of Caloric Materials (Thermag X), Baotou, China, 2024. Основные результаты были также доложены на ежегодном заседании секции «Магнетизм» Научного совета РАН по физике конденсированного состояния в 2024 г.

Уровень признания полученных в работе результатов может быть оценен также из наукометрических показателей автора, которые на момент представления работы составляли по базам данных Scopus (*Google Scholar*): число статей – 75 (110), индекс Хирша h=15(19), число цитирований – 867 (1137).

Личный вклад автора

Личный вклад автора заключается выборе темы исследования, постановке задач, формулировании основных теоретических и экспериментальных подходов, выборе методов исследования, организации экспериментов, разработке новых экспериментальных устройств и установок, привлечении и координации работ с исследовательскими группами для совместных работ. Большая часть экспериментов, их интерпретация выполнена автором лично или совместно с руководимыми автором студентами и аспирантами. Автор также принимал участие в интерпретации и обсуждении результатов, полученных совместно с партнерскими научными группами, вклад автора по каждой работе отмечен в списке публикаций, а в конце каждого из параграфов диссертации описано с кем данные работы выполнялись. Автором самостоятельно или в соавторстве были выполнены написание и подготовка к публикации статей по результатам исследований, где в большинстве из случаев являлся основным или одним из ведущих авторов, а также ответственным за переписку с редакцией журнала (corresponding author).

Публикации

По теме диссертации опубликовано 49 работ в рецензируемых научных журналах, индексируемых в базах данных Web of Science, Scopus, RSCI, а также в изданиях, рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальности: в том числе 31 статья в зарубежных журналах, индексируемых в WoS и/или Scopus, 17 статей в российских журналах, индексируемых в RSCI и 1 глава в монографии, изданной в зарубежном издании.

По материалам диссертации также опубликованы 3 препринта и получен 1 результат интеллектуальной деятельности – свидетельство о регистрации программы ЭВМ. Кроме того, опубликована статья «Мультикалорический эффект» на научно-образовательном портале «Большая российская энциклопедия» (ISSN: 2949-2076). Полный перечень работ автора по теме диссертации приведен в списке авторских публикаций.

Работы, выполненные в рамках диссертационного исследования, частично были поддержаны из средств Российского научного фонда (проекты № 18-79-10176, № 21-72-

30032, № 22-73-10091, 18-12-00415 и 24-19-00782), Российского фонда фундаментальных исследований (мол_а № 18-32-01036, № 20-12-50347, совместной программы «Михаил Ломоносов» (линия В) Министерства образования и науки РФ и Германской службы академических обменов (DAAD) для молодых ученых, программы повышения конкурентоспособности российских университетов «5-100» и государственной программы поддержки университетов «Приоритет-2030» при Балтийском федеральном университете им. И. Канта.

Структура и объем диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, восьми глав, основных результатов, списков авторских публикаций по теме диссертации и цитируемой литературы из 396 наименований. Полный объем диссертационной работы составляет 300 страниц и включает: 144 рисунка, 62 формулы и 14 таблиц. Работы автора по теме диссертации включены в список литературы, а ссылки на работы автора в тексте диссертации и списке литературы отмечены знаком «звездочка». В списках авторских публикаций и цитируемой литературы фамилия автора выделена жирным шрифтом.

Первая глава посвящена литературному обзору работ по мультикалорическим эффектам и материалам. В параграфе 1.1. дано определение термина «мультикалорический эффект» и приведены основные термодинамические соотношения, описывающие одиночные калорические и мультикалорические эффекты. Мультикалорические материалы систематизированы на основе общепринятых и устоявшихся классификаций, в том числе применяемых к мультиферроикам и композитным материалам. Проведена систематизация мультикалориков с применением двух подходов: по виду приложенного поля и по их структуре. Сделан обзор мультикалорических эффектов как В «природных» мультикалориках (однофазных системах), которые они демонстрируют под действием внешних сил различной природы, так и в искусственно созданных композитах, состоящих из двух компонент: магнитной и сегнетоэлектрической (СЭ). При этом рассмотрены разные технологические подходы к созданию композитных мультикалориков, отличающихся типом связности их компонент, для них были описаны перспективы применения для конкретных практических задач. Представлены различные стратегии получения мультикалорических материалов и наблюдения мультикалорических эффектов в них. В параграфе 1.2. проведен обзор литературы по изучению калорических И мультикалорических эффектов в «природных» мультиферроиках. В таких материалах природа калорических и мультикалорических эффектов обусловлена преимущественно особенностями их кристаллической структуры. В параграфе 1.3. проведен анализ

литературы посвященной, исследованию мультикалорических эффектов в композитных мультиферроиках, которые в отличие от «природных», являются искусственно созданными средами с магнитоэлектрической связью, которая возникает в результате взаимодействия магнитострикционной и пьезоэлектрической компонент композита. Систематизация и анализ полученной информации подводит к **параграфу 1.4.**, где обсуждаются некоторые прикладные аспекты мультикалорических материалов и приведены наиболее интересные примеры практических приложений на их основе. Анализ литературы и систематизация материала, представленного в Главе 1, выполнен на основе обзорных работ автора [4*,15*,16*], в которых описано современное состояние науки в данной области и отмечены перспективные направления в исследованиях мультикалорических материалов, в том числе для практических приложений. Сформулированные в результате анализа литературы выводы были учтены для модернизации экспериментальных методов и подходов на следующих этапах диссертационной работы.

Вторая глава посвящена описанию экспериментальных методов для исследования КЭ и МультиКЭ, примененных в диссертационной работе. Кроме того, приведено описание экспериментальных оригинальных установок И вставок для исследования мультикалорических эффектов и демонстрации прикладных аспектов мультикалорических материалов, разработанных в процессе выполнения диссертационной работы. В частности, в параграфе 2.3 представлена оригинальная лабораторная установка для исследований одиночных и мультикалорических эффектов при приложении магнитного поля, одноосного растяжения и их комбинации. В параграфе 2.4. описаны основные технологические подходы, использованные в получении мультикалорических материалов как однофазных, так и композитных.

В третьей главе проведены расчетные оценки МКЭ и ЭКЭ в области температуры магнитного фазового перехода в серии оксидных мультикалорических материалов с МЭ взаимодействием на основе феррита висмута BiFeO₃. Комплексные исследования структуры, магнитных, диэлектрических и теплофизических свойств подтвердили выраженное МЭ взаимодействие в области температуры магнитного фазового перехода, характерной для оксидных мультиферроиков на основе BiFeO₃, результаты которых представлены в **параграфах 3.2 и 3.3**. В **параграфе 3.2**. приведена усовершенствованная модель для описания температурных зависимостей намагниченности и оценки МКЭ в области температур магнитного фазового перехода. Предложенная модель применялась для расчетов изменения магнитной энтропии в серии соединений на основе BiFeO₃, в которых катионы B^{3+} частично замещены изовалентными катионами ряда редкоземельных

элементов. Результаты оценок МКЭ в соединениях на основе BiFeO₃, в котором ионы Fe^{3+} замещены немагнитными ионами Zn^{2+} приведены в **параграфе 3.3**. В **параграфе 3.4**. представлены результаты расчетных оценок МКЭ и ЭКЭ в феррите висмута в области температуры магнитного фазового перехода на основе экспериментальных данных магнитных и диэлектрических измерений. При этом продемонстрирована возможность наблюдения максимумов МКЭ и ЭКЭ в области температуры магнитного фазового перехода.

В четвертой главе рассмотрены «природные» мультикалорические материалы с сосуществованием ферромагнитного и ферроупругого (или сегнетоэластического) упорядочений. В качестве модельного объекта рассмотрены сплавы на основе FeRh с температурами магнитных фазовых переходов в области комнатных. Реализованы два сценария комбинации внешнего воздействия: 1) магнитного поле и изотропное сжатие, 2) магнитное поле и одноосное растяжение. Так, в параграфе 4.1. изучено влияние магнитного поля и гидростатического давления на параметры фазового перехода и мультиКЭ сплава $Fe_{49}Rh_{51}$. Построены μ_0H -*T* и *P*-*T* диаграммы зависимости температуры перехода от магнитного поля и гидростатического давления и продемонстрирована возможность управления МКЭ с помощью гидростатического сжатия. Результаты экспериментов подтверждены расчетами, выполненными на основе первопринципных методов. В параграфе 4.1. исследованы калорические и мультикалорические эффекты в образце сплава Fe₄₈Rh₅₂ под действием магнитного поля, одноосного растяжения и их комбинации с использованием установки, описанной в параграфе 2.3. Главы 2. Было показано, что комбинация магнитного поля и одноосного растяжения позволяет увеличить суммарный калорический эффект по сравнению с одиночным МКЭ, что может быть прототипов использовано для разработки твердотельного мультикалорического моделирование, охлаждения. Численное проведенное В программном пакете мультифизических расчетов COMSOL. эксперименты использованием И с тензометрических датчиков, позволили оценить природу механических деформаций, которые возникают в образце под действием прикладываемых воздействий.

В пятой главе рассмотрены композитные мультикалорики с типом связности 0-3 (известны как смесевые) согласно предложенной в Главе 1 классификации. Рассмотрены два вида композитов с типом связности 0-3: керамические и полимерные. Для каждого из видов композитов разработаны технологические основы их получения на базе известных методов и проведены комплексные исследования микроструктуры и фазового состава. В параграфе 5.2. рассмотрены мультикалорические композиты керамические, получены из

смеси магнитных и СЭ микрочастиц с различным соотношением. Для этой цели реализован подход, основанный на идее подбора магнитных и СЭ компонент композита с высокими значениями МКЭ и ЭКЭ в едином узком диапазоне температур близких к комнатным для получения синергетического эффекта при комбинированном приложении магнитного и электрического полей. Для этой цели методом «холодной» прессования изготовлена серия композитов MnAs/PMN-PT из смеси микрочастиц магнитной и СЭ компонент в различных соотношениях. В качестве магнитной компоненты выбран магнитокалорический материал MnAs, а в качестве СЭ – модифицированная на керамика твердого раствора магниобата – титаната свинца PMN-PT. Проведены исследования структуры, фазового состава, магнитных, диэлектрических свойств и КЭ эффектов как исходных компонент композита, так и полученных образцов композитов. На основе полученных экспериментальных результатов предложены сценарии приложения магнитного и электрического полей, позволяющие наблюдать усиление калорического эффекта и их взаимное управление. Параграф 5.3. посвящен исследованию полимерных мультикалорических композитов, где приведены результаты по получению и исследованию структуры, магнитных и МЭ свойств гибких образцов композитов GdGeSi/PVDF, состоящих из магнитокалорических микрочастиц Gd5Ge1.6Si2.4 встроенных пьезоэлектрическую матрицу В поливинилденфторида (PVDF) с массовой долей магнитной компоненты от 2 до 20 %. Приведена интерпретация обнаруженных при различных значениях магнитных полей максимумов изменения энтропии и МЭ эффекта в области температуры фазового перехода магнитной компоненты композита с использованием уравнений Белова-Горяги.

В **шестой** главе рассмотрены композитные мультикалорики с типом связности 2-2 (известны как слоистые) согласно предложенной в главе 1 классификации. В качестве объектов исследования были изготовлены различные МЭ композиты на основе FeRh в качестве магнитной компоненты и коммерческой пьезоэлектрической керамики PZT. На основе полученного задела по изучению управления магнитными и магнитокалорическими свойствами FeRh через индуцированное в пьезоэлектрической компоненте PZT механического напряжения в результате приложенного электрического напряжения в образцах МЭ композитов в различных размерностях: от «толстых» склеенных образцов FeRh/PZT и PZT/FeRh/PZT до пленочных композитов FeRh/PZT, научный интерес был сфокусирован на решение двух актуальных задач: 1) управление намагниченностью через электрическое поле и 2) контроль МКЭ через электрическое поле. В **параграфе 6.2.** продемонстрирована возможность контроля намагниченности магнитной компоненты FeRh композитов FeRh/PZT и PZT/FeRh/PZT и РДТ/FeRh/PZT и и рДули и напряжения,

индуцированные в результате обратного пьезоэлектрического эффекта при приложении электрического напряжения. Проведенные эксперименты сопровождены результатами численного моделирования в программном пакете мультифизических расчетов COMSOL. В **параграфе 6.3.** расчетно-экспериментально исследована природа деформаций возникаемых в двухслойном композите FeRh/PZT в окрестности температуры магнитного фазового перехода при приложении магнитного и электрического полей. С использованием оригинальной экспериментальной вставки, описанной в **Главе 2**, одновременно измерены магнитострикция и адиабатическое изменение температуры при различных режимах включения магнитного и электрического полей.

В седьмой главе рассмотрены композитные мультикалорики с типом связности 1-3 (известны также как цилиндрические) согласно предложенной в Главе 1 классификации. Рассмотрены два случая данных композитов: 1) неорганические, в которых оба компонента составляют неорганические материалы И 2) полимерные, где В качестве сегнетоэлектрической матрицы композита используется пьезоэлектрический полимер. В первом случае (параграф 7.2.) исследуемый композит представляет собой тонкую трубку из коммерческой пьезоэлектрической керамики, плотно заполненную микропорошком из магнитокалорического материала MnAs. Путем приложения электрического напряжения создается изотропное механическое сжатие и исследуется его влияние на МКЭ. Величины давления и их пространственное распределение по объему композита при различных значениях электрического напряжения оценены из расчетов с использованием метода конечных элементов. В параграфе 7.3. рассматривается композитный мультикалорический материал цилиндрического типа на примере образца, представляющего собой микропровода из сплава Гейслера, встроенные в пьезополимерную матрицу PVDF. В данного типа образце композита исследуется МКЭ и МЭ эффект в области температуры магнитного фазового перехода.

В восьмой главе рассмотрены прикладные аспекты мультикалорических материалов, где приведены различные примеры возможных приложений на их основе. В параграфе 8.2. представлено три варианта прототипов – демонстраторов МКЭ и МультиКЭ, которые отличаются как конструктивно (способы приложения магнитного поля и механического воздействия, материалы изготовления), так и функционально (размеры рабочей области, магнитная индукция в рабочей области, сила одноосного сжатия, частота магнитного поля и механического воздействия и др.) В качестве тестового материала основе гидрированного использованы образцы на интерметаллического сплава LaFe_{11.4}Mn_{0.3}Si_{1.3}H_{1.6}. Возможность использования FeRh для биомедицинских приложений

параграфе 8.3. С продемонстрирована В использованием оригинальной экспериментальной вставки в режиме *in situ* продемонстрирована возможность управления свойствами термочувствительного полимера за счет МКЭ в композитной структуре на основе сплава FeRh, что может быть использовано для сброса лекарственных средств. Возможность магнитоуправляемого сброса лекарственного средства продемонстрирована в режиме in situ на примере антиопухолевого препарата – доксорубицина. С помощью биологических in-vitro тестов показана низкая цитотоксичность использованных в качестве носителя лекарств композитных структур из FeRh и термочувствительного полимера. Возможность применения мультикалорического сплава FeRh для управления спинволновым транспортом в микроволноводных структурах рассмотрена параграфе 8.4. На примере композитного микроволновода YIG/FeRh, состоящего из пластины FeRh, размещённого на пленку железо-иттриевого граната YIG, исследовано влияние FeRh в различных магнитных состояниях на распределение динамической намагниченности в волноводной структуре волновода YIG на различных частотах. Результаты расчетов и эксперименты показывают, что резкое изменение намагниченности FeRh в области AФМ-ФМ перехода может быть использовано поддерживает режим для реализации режима фильтрации спиновых волн.

Глава 1. Мультикалорические материалы и эффекты (литературный обзор)

1.1. Мультикалорический эффект: определение и термодинамические соотношения

Мультикалорическим эффектом называется явление, заключающееся В обратимом изменении температуры (или энтропии) вещества под воздействием двух или более внешних полей (магнитное, электрическое, механическое напряжение) в адиабатических (или изотермических) условиях (Рисунок 1.1). Материалы, демонстрирующие мультикалорические эффекты, называются мультикалориками [4*].



Рисунок 1.1. Схематическое изображение мультикалорического эффекта [4*].

Несмотря на то, что термин «мультикалорический эффект» является относительно новым, одно из первых упоминаний о котором можно найти в работе М. Вопсона (М. Vopson) от 2012 года [17], попытки теоретического рассмотрения его термодинамики и экспериментального наблюдения этих эффектов были выполнены ранее. Одной из таких работ можно считать монографию А.М. Тишина и Ю.И. Спичкина [7], в которой были попытки описать термодинамические соотношения сделаны первые В случае одновременного наблюдения МКЭ и ЭлКЭ, где в качестве объекта исследований была использована пластина Gd. При этом МультиКЭ рассматривался как сумма одиночных КЭ без учета вклада от перекрестных эффектов, связанных с взаимодействием внешних полей различной природы (магнитное поле и механическое воздействие). Одним из первых МультиКЭ экспериментально был обнаружен в 2010 году в работе Л. Маньоса (L. Mañosa) [18], в которой авторы наблюдали «гигантские» значения БКЭ и МКЭ в магнитном материале с ФП I рода в сплаве Гейслера из семейства Ni-Mn-In. Позже этой же группой были выведены универсальные термодинамические соотношения, описывающие МультиКЭ для всех трех видов внешних полей (магнитное, электрическое и упругое) и показано, что общее изменение энтропии для МультиКЭ, помимо вкладов от одиночных КЭ, имеет член, связанный с взаимодействием подсистем (магнитной, электрической и структурной)[19]. Предложенные термодинамические соотношения экспериментально были позже ими проверены на примере сплава FeRh, в котором были исследованы БКЭ, МКЭ и МультиКЭ при комбинации, приложенных магнитного поля и гидростатического давления различной величины [20–22].

Что касается работ отечественных авторов по исследованию мультикалорических явлений, можно отметить серию работ А. Старкова и соавторов, в которых были теоретически рассмотрены различные аспекты мультикалорических материалов и эффектов [23–25]. Из экспериментальных работ по исследованию МультиКЭ можно отметить работы под руководством И. Флерова, в которых были измерены МКЭ и ЭКЭ в композитных мультикалорических материалах с МЭ природой взаимодействия [26,27]. Термодинамика МультиКЭ в случае, когда внешними воздействиями являются магнитное и электрическое поле были описана в работах М. Вопсона (М. Vopson), в которой была сделана попытка оценки вклада от МЭ взаимодействия в МультиКЭ [17].

В настоящее время нет общепринятого и устоявшегося подхода в классификации мультикалорических материалов. Благодаря тому, что природа эффектов и явлений, наблюдаемых в мультикалорических материалах близка к мультиферроикам, то соответствующие подходы в классификации применяемые к мультиферроикам могут быть применены и к мультиферроикам. С учетом этого, мультикалорические материалы могут быть подразделены на два типа: «природные» («natural») и композитные. К природным мультикалорическим материалам относятся однофазные соединения, в которых природа наблюдаемых МультиКЭ связана с особенностями их кристаллической структуры и ее взаимосвязи с магнитными и электрическими состояниями. Композитные мультикалорики – это «искусственные» многофазные материалы, состоящие из компонент с отличными друг от друга видами ферроупорядочений (ферромагнитное, сегнетоэлектрическое, сегнетоэластическое) и соединенные между собой с различным типом связности (смесевые, слоистые, цилиндрические). Природа МультиКЭ в таких композитах, обусловлена не только одиночными КЭ, которые могут наблюдаться в каждой из компонент, но и взаимодействием между компонентами композита (например, МЭ эффект).

Пусть некоторая термодинамическая система описывается параметрами $\{X; Y; T\}$, где X – обобщенное смещение, а Y – соответствующее сопряженное поле, а T – температура. Тогда изотермическое изменение энтропии ΔS и адиабатическое изменение температуры ΔT_{AD} характеризующие величины наблюдаемых калорических эффектов, могут быть представлены в виде:

$$\Delta S = \int_0^{Y_i} \left(\frac{\partial X_i}{\partial T}\right)_{Y_i} dY_i \tag{1}$$

$$\Delta T_{AD} = -\int_0^{Y_i} \frac{T}{c_Y} \left(\frac{\partial X_i}{\partial T}\right)_{Y_i} dY_i$$
⁽²⁾

где Y_i – соответствующее внешнее поле (E, $\mu_0 H$, σ или p), X_i –сопряженный с соответствующим внешним воздействием Y_i (поляризация P, намагниченность M, линейная или объёмная деформация ε) параметр порядка, C_{Yi} – теплоёмкость в соответствующем поле Y_i .

i	Подсистема	Yi	Xi	Калорический эффект
1	Магнитная	Магнитное поле	Намагниченность	Магнитокалорический
		(µ ₀ H)	(M)	эффект (МКЭ)
2	Электрическая	Электрическое	Поляризация (Р)	Электрокалорический
		поле (Е)		эффект (ЭКЭ)
3	Механическая	Механическое	Деформация (є)	Механокалорический
		воздействие (б		эффект (МехКЭ)
		или р)		Барокалорический
		Изостатическое		(БКЭ)
		сжатие		Эластокалорический
		Одноосное сжатие		(ЭлКЭ)

Таблица 1. Взаимосвязь внешнего поля (Y_i) и параметра порядка (X_i) с калорическим эффектом для каждого типа подсистемы.

В Таблице 1 показано соответствие между конкретной подсистемой и вида КЭ с соответствующим внешним полем и параметром порядка. В данном случае представлены одиночные калорические эффекты, а МультиКЭ наблюдаются в случае комбинации двух или более внешних полей.

Пусть на изотропную систему воздействуют два внешних поля Y_1 и Y_2 , тогда в соответствии с термодинамической теорией калорических эффектов для мультиферроиков, представленной в работе [19], общее изменение энтропии, возникающее в данном случае в изотермических условиях может быть представлено в следующем виде:

$$\Delta S[T, (0,0) \to (Y_1, Y_2)] = \Delta S[T, (0,0) \to (Y_1, 0)] + \Delta S[T, (Y_1, 0) \to (Y_1, Y_2)]$$
(3)

где первый член равенства (3) – изотермическое изменение энтропии для калорического эффекта, связанное с параметром порядка X₁.

$$\Delta S[T, (0,0) \to (Y_1, 0)] = \int_0^{Y_1} \left(\frac{\partial X_1}{\partial T}\right)_{Y_1, Y_2 = 0} dY_1$$

$$\tag{4}$$

Второй член соотношения (3) можно представить, как:

$$\Delta S[T, (Y_{1}, 0) \to (Y_{1}, Y_{2})] = \Delta S[T, (0, 0) \to (0, Y_{2})] + \int_{0}^{Y_{1}} \frac{\partial}{\partial Y_{1}'} \left[\Delta S[T, (Y_{1}', 0) \to (Y_{1}', Y_{2})] \right] dY_{1}' = \int_{0}^{Y_{2}} \left(\frac{\partial X_{2}}{\partial T} \right)_{Y_{2}, Y_{1} = 0} dY_{2}^{2} + \int_{0}^{Y_{1}} \frac{\partial}{\partial Y_{1}'} \left[\int_{0}^{Y_{2}} \left(\frac{\partial X_{2}}{\partial T} \right)_{Y_{1}', Y_{2}} dY_{2} \right] dY_{1}' = \int_{0}^{Y_{2}} \left(\frac{\partial X_{2}}{\partial T} \right)_{Y_{2}, Y_{1} = 0} dY_{2}^{2} + \int_{0}^{Y_{1}} \frac{\partial}{\partial Y_{1}'} \left[\int_{0}^{Y_{1}} \frac{\partial}{\partial Y_{1}'} \left[\int_{0}^{Y_{2}} \left(\frac{\partial X_{2}}{\partial T} \right)_{Y_{1}', Y_{2}} dY_{2} \right] dY_{1}' = \int_{0}^{Y_{2}} \left(\frac{\partial X_{2}}{\partial T} \right)_{Y_{2}, Y_{1} = 0} dY_{2}^{2} + \int_{0}^{Y_{1}} \frac{\partial}{\partial Y_{1}'} \left[\int_{0}^{Y_{1}} \frac{\partial}{\partial Y_{1}'} \left[\int_{0}^{Y_{2}} \frac{\partial}{\partial T} dY_{1} dY_{2} \right] dY_{1}' dY_{2}$$
(5)

Таким образом, равенство (3) с учетом выражения (5) может быть представлено в виде:

$$\Delta S[T, (0,0) \to (Y_1, Y_2)] = \Delta S[T, (0,0) \to (Y_1, 0)] + \Delta S[T, (0,0) \to (0, Y_2)] + \\ + \iint_{0 \ 0}^{Y_1 \ Y_2} \frac{\partial \chi_{12}}{\partial T} dY_1 dY_2$$
(6)

В соответствии с выражением (6), изменение энтропии при приложении двух внешних полей Y_1 и Y_2 не является суммой вкладов, соответствующих этим полям параметров порядка X_1 и X_2 , а зависит от взаимодействия между каждой из подсистем и определяется третьим членом уравнения (6). Вклад, связанный с взаимодействием этих подсистем, зависит от величины $\frac{\partial \chi_{12}}{\partial T}$, где χ_{12} – кросс-восприимчивость, характеризующая степень взаимосвязи параметров порядка. Если Y_1 и Y_2 являются магнитным и электрическим полем, то коэффициент χ_{12} будет называться магнитоэлектрической (МЭ) восприимчивостью, он характеризует степень изменения электрической поляризации при приложении магнитного поля. В соответствии с выражением (6), вклад от третьего члена будет максимален, когда величина $\frac{\partial \chi_{12}}{\partial T}$ принимает максимальное значение. Это свидетельствует о том, что в области температуры фазовых переходов влияние перекрестных эффектов будет наиболее сильным. Отметим, что выражения для адиабатического изменения температуры, аналогичные выражениям для изотермических изменений энтропии также могут быть легко получены. Таким образом, МультиКЭ определяется взаимодействием между магнитной, электрической и механической подсистемами материала, дающими соответствующий вклад в суммарный эффект, и не является суммой одиночных калорических эффектов.

На сегодняшний день не разработано единой общепринятой классификации мультикалориков, поэтому мы попытались систематизировать мультикалорические материалы по аналогии с мультиферроиками из-за родственности данных материалов. Таким образом, мультикалорические материалы обобщенно можно разделить на:

- «*природные*» *мультикалорики* – однофазные соединения, природа калорических и мультикалорических эффектов, в которых связана с магнитным, электрическим упорядочением и их взаимосвязью со структурой, а также МЭ взаимодействием;

- «искусственные» мультикалорики – композитные структуры различного типа связности, калорические и мультикалорические эффекты, в которых являются продуктом свойств каждой из компонент, а также результатом их межфазного взаимодействия.



Рисунок 1.2. Схематическая систематизация одиночных (магнитокалорический, электрокалорический, механокалорический) и мультикалорических эффектов в однофазных и композитных материалах [28].

Похожая классификация одиночных КЭ и МультиКЭ приведена в обзоре [28] и показана на Рисунке 1.2. Авторы выделяют две группы материалов: однофазные и композитные. В каждой из групп могут проявляться как одиночные калорические эффекты, возникающие при приложении только одного внешнего поля: магнитного, электрического или механического (отмечено как квадрант I для однофазных материалов квадрант II для композитов), так и МультиКЭ различных типов в результате одновременного приложения внешних полей различной природы (отмечено как квадрант II для однофазных материалов квадрант IV для композитов)[28].

Таким образом, МультиКЭ могут наблюдаться как в однофазных материалах в результате комбинированного воздействия внешних сил различной природы, так и в композитах, состоящих из компонент с различным типом ферроупорядочения, в которых МультиКЭ, в частности, могут проявляться, как результат межкомпонентного взаимодействия внутри композита.



Рисунок 1.3. Примеры наблюдения МультиКЭ в природном (а) и композитном (б) мультикалориках [4*].

Некоторые примеры наблюдения МультиКЭ в «природных» и композитных мультикалориках представлены на рисунке 1.3. Несмотря, на то, что природа МультиКЭ в них отличная друг от друга, с точки зрения технической реализации они концептуально отличаются подходами к их реализации. В случае «природного» мультикалорика (рисунок 1.3а) [29] наблюдение МультиКЭ основано на модернизации экспериментальной установки для реализации технического способа мультивоздействия внешних полей, в варианте приведенном на рисунке 1.3а такими являются магнитное поле и одноосное сжатие. Второй подход (рисунок 1.3б) больше технологический и связан с получением композитов из

магнитных и СЭ компонент с «гигантскими» КЭ в области одного температурного диапазона.

1.2. Мультикалорические эффекты в природных мультиферроиках

1.2.1. Оксидные мультиферроики

К оксидным мультиферроикам, в которых вследствие сосуществования магнитного и электрического упорядочения могут наблюдаться МультиКЭ, преимущественно относятся однофазные соединения со структурой различного типа (перовскит, шпинель и др.). Одним из распространённых мультиферроиков являются однофазные соединения со структурой типа перовскита и возможность наблюдения МультиКЭ в таких системах прежде всего связана с МЭ взаимодействия в них, которое имеет различные механизмы: «смешанные» перовскиты с магнитными и СЭ ионами, упорядочение одиночных пар, зарядовое упорядочение, «геометрическое» сегнетоэлектричество, вызванное наклоном блоков MnO_5 с магнитным ионом Mn центре [30]. Однако величины наблюдаемых МЭ эффектов в таких системах недостаточны для использования в практических приложениях, а температуры ФП, где наиболее выражены МЭ эффекты находятся далеко от комнатных температур, что создает определенные проблемы для экспериментального наблюдения МЭ эффектов, а вследствие и МультиКЭ. Обзор литературы по данной тематике показывает, что количество работ, в которых исследуются МКЭ и ЭКЭ, весьма ограничены. Можно отметить лишь работу, в которой для феррониобата свинца 0,8Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O₃- $0,2Pb(Mg_{1/2}W_{1/2})O_3$ были экспериментально исследованы МКЭ и ЭКЭ, где максимум ΔT_{AD} для МКЭ был обнаружен ~ 0.26 К ($\Delta \mu_0 H=7$ Тл) при температуре 5 К, а ΔT_{AD} для ЭКЭ составил ~ 0.25 К (ДЕ=60 кВ/см) при температуре 180 К [31]. Стоит отметить, что в этой работе измерения были проведены на различных установках, а температуры, в которых наблюдаются МКЭ и ЭКЭ, значительно отличаются друг от друга.

Что касается одиночных КЭ, то более изученным в оксидных мультиферроиках является МКЭ. Результаты исследований магнитокалорических свойств семейств монокристаллических образцов мультиферроиков $RMnO_3$ и RMn_2O_5 , где R – редкоземельный ион, представлены в работах [32,33]. В $RMnO_3$ и RMn_2O_5 конкуренция между различными магнитными обменными взаимодействиями, включающими подрешетки Mn^{3+} , Mn^{4+} и R^{3+} , приводит к различным фазовым переходам ниже 100 K, однако, только МФП, связанный с упорядочением магнитных моментов R^{3+} при температурах, обычно ниже 20 K ответственен за наблюдение МКЭ. Из семейства $RMnO_3$

мультиферроиков наибольшее значения максимума изменения магнитной энтропии в абсолютном выражении ~ 30 Дж κ г⁻¹·K⁻¹ при приложении магнитного поля 7 Тл вдоль легкой оси демонстрирует *GdMnO₃*. Эти материалы, благодаря наблюдаемым в них высоким значениям МКЭ в области низких температур, рассматриваются в качестве перспективных материалов для технологий криомагнитного охлаждения (например, сжижения водорода) [34]. Кроме того, по мнению авторов работы [32], анизотропия МКЭ и МЭ могут быть использованы для улучшения эффективности криомагнитных систем охлаждения. Сильная МЭ связь, обычно наблюдаемая в этих соединениях, обеспечивает дополнительную степень свободы, а электрическое поле может быть использовано для управления МКЭ. Однако одним из основных недостатков этих материалов является сложность технологии получения высокочистых монокристаллических образцов с минимальным содержанием примесных фаз.

Комплексные исследования структуры, тепловых, магнитных и магнитокалорических свойств поликристаллического феррита висмута *BiFeO*₃, полученного золь-гель методом приведено в работе [35]. В широкой области температур 30 - 250 К обнаружено три аномалии при 223, 178 и 38 К в поведении изменения магнитной энтропии, которые в той или иной степени связанные с поляризацией и МЭ взаимодействием. Максимальное значение модуля изменения магнитной энтропии при этом составило ~ 8,4 Дж·кг⁻¹·К⁻¹ при изменении магнитного поля на 8 Тл при температуре 18 К. Феррит висмута вследствие токов утечки и проводимости является не самым подходящим материалом для наблюдения ЭКЭ, однако он может быть использован для улучшения свойств перспективных для электрокалорического охлаждения материалов. Показано, что модификация ферритом висмута сегнетокерамики $0.94Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3-0.06BaTiO_3$ с концентрацией близкой к морфотропной фазовой области путем изготовления серии твердых растворов (1-x)0,85(0,94Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO₃-0,06BaTiO₃) -*x*BiFeO₃ влияет на обратный ЭКЭ за счет образования несоизмеримой антисегнетоэлектрической фазы, вызванной упорядочением кислородных октаэдров в результате модификации ферритом висмута [36]. При этом наблюдаемое максимальное адиабатическое изменение температуры по абсолютной величине составило ~ 1,65 °С при приложенном электрическом поле 70 кВ/см. Авторы работы [36] полагают, что МЭ взаимодействие эффективно для усиления ЭКЭ в таких структурах.

Фрустрированные системы на основе оксидов переходных металлов шпинели AB_2O_4 также были рассмотрены в качестве перспективных материалов для магнитного охлаждения в области криогенных температур. В шпинели $MnCr_2O_4$, в котором вместе с ферримагнитным сосуществует сегнетоэлектрическое состояние и демонстрирует спин-стекольное поведение в области 40 К был обнаружен максимум МКЭ: максимумы абсолютных значений адиабатического изменения температуры и изменения магнитной энтропии составили ~ 5,3 Дж·кг⁻¹·К⁻¹ и 2 К при изменении магнитного поля на 5 Тл [37].

Возможность наблюдения МультиКЭ в результате сильного МЭ взаимодействия в области температуры фазового перехода было предсказано в мультиферроике *SrMnO₃* используя феноменологическую теорию Ландау с параметрами, полученными из первопринципных расчетов [38]. Было обнаружено, что вблизи тетракритической точки, где пересекаются границы магнитной и сегнетоэлектрической состояний, электрическое поле оказывает огромное влияние на АФМ порядок, что соответствует МЭ отклику, который значительно выше, чем в случае линейного МЭ эффекта.



Рисунок 1.4. ЭКЭ в электрическом поле 150 кВ/см при различных значениях изменения объема (2,5%, 2,63% и 2.8%) за счет изменения параметра магнитного порядка: температурные зависимости изотермического изменения энтропии (a-c) и адиабатического изменения температуры (d). Синим и красным цветом выделены электрический и магнитный вклады в общее изменение энтропии, соответственно [38].

Было обнаружено, что МЭ связь значительно усиливается в области тетракритической точки, а параметр магнитного порядка в этой точке становится значительно чувствительным к электрическому полю. Был обнаружен значительный вклад в ЭКЭ в изменение магнитной энтропии, вызванного электрическим полем, что приводит к увеличению общего КЭ примерно на 60% (рисунок 1.4). Расчеты выполнены для различных значений приложенного

механического напряжения, от величины которого зависит температура магнитного фазового перехода *SrMnO*₃[39].

Стоит отметить, что общим недостатком оксидных мультиферроиков является сложность технологии получения высокочистых материалов с минимальным содержанием примесных фаз, а также ограничения в их получении в большом количестве с воспроизводимыми физико-химическими свойствами для технологий твердотельного охлаждения.

1.2.2. Магнитные материалы с изоструктурными фазовым переходами

К «природным» мультикалорическим материалам, в которых наблюдается сильная взаимосвязь магнитной и структурной подсистем, относятся однофазные соединения с фазовым переходом I рода, а внешними полями в таком случае являются магнитное поле и механическое воздействие (одноосное или изотропное). Одним из частных случаев МФП I рода является метамагнитный изоструктурный фазовый переход (МИФП), при котором структурный переход, сопровождающий магнитный происходит без изменения кристаллической симметрии.

Одним из представителей материалов с МИФП являются упорядоченные в В2 структуру интерметаллические сплавы $Fe_{1-x}Rh_x$ (FeRh) с концентрацией x, близкой к эквиатомной. В простейшем случае эквиатомный сплав *Fe₅₀Rh₅₀* имеет кристаллическую структуру B2 с объемноцентрированной кубической решеткой (тип CsCl) при комнатной температуре, который при нагреве в области ~360 К демонстрирует магнитный переход из АФМ состояния в ФМ [40]. Магнитный переход сопровождается изотропным увеличением объема кристаллической решетки ~0,3-1 % без изменения типа симметрии, вследствие чего МФП называют изоструктурным. В области АФМ-ФМ перехода наблюдается резкое увеличение магнитного момента железа, заметное падение электросопротивления и аномальное увеличение энтропии. Следующий магнитный переход из ФМ состояния в ПМ наблюдается в области температуры ~650 К [41]. Параметры перехода (температура, ширина гистерезиса) достаточно чувствительны к концентрации *x*, условиям термообработки образцов и внешним полям (магнитное и механическое), которые могут быть использованы для управления свойствами FeRh. Наиболее изученным из серии $Fe_{1-x}Rh_x$ являются составы $Fe_{49}Rh_{51}$ и $Fe_{48}Rh_{52}$ (или близкие к ним), которые сохраняют упорядоченную В2 структуру, и благодаря смещению температуры перехода ближе к комнатным являются более удобными объектами для исследований природы физики МФП I рода.

Интерес к изучению КЭ в FeRh прежде всего связан с рекордным среди магнитных материалов МКЭ (ΔT_{AD} = -12,9 К при приложении магнитного поля 1,95 Тл), экспериментально обнаруженным коллективом ученых (Никитин С.А., Мяликгулыев Г., Тишин А.М., Аннаоразов М.П., Асатрян К.А., Тюрин А.Л.) в закаленном образце Fe49Rh51 [42]. Позже этой же группой с помощью прямых измерений в закаленном образце Fe₄₉Rh₅₁ был обнаружен «гигантский» обратный ЭлКЭ ($\Delta T_{AD} = -5,17$ К при одноосном растяжении 529 МПа) [43]. В 2014 году МКЭ и БКЭ в Fe49Rh51 с помощью косвенных методов в широком интервале магнитных полей 0-6 Тл и гидростатического давления 0-2,5 кбар был исследован группой профессора Л. Маньоса (L. Mañosa) [20]. Абсолютная величина изменения энтропии на единицу величины магнитного поля (МКЭ) и гидростатического давления (БКЭ) составили $|\Delta S_{EK3}|/\Delta p \sim 12$ Дж* кг⁻¹*К⁻¹*кбар⁻¹ и $|\Delta S_{MK3}|/\Delta \mu_0 H \sim 12$ Дж·кг⁻¹·К⁻¹·Тл⁻¹, соответственно. Наблюдение «гигантских» КЭ в области комнатной температуры позволяет рассматривать сплавы FeRh в качестве одного из наиболее удобных объектов для исследования природы МультиКЭ [21]. Исследования МультиКЭ в Fe49Rh51 были экспериментально реализованы для случаев с комбинированным воздействием магнитного поля и гидростатического давления [14], а также магнитного поля и одноосного сжатия [22]. На основе полученных экспериментальных данных для обоих случаев были построены фазовые диаграммы состояний и проверены термодинамические соотношения, описывающие МультиКЭ, которые были предложены в работе [19]

Магнитные свойства и МультиКЭ сплава *Fe*₄₉*Rh*₅₁ при комбинированном воздействии магнитного поля $\mu_0 H$ и гидростатического давления *p* исследованы в работе [14]. Полученные экспериментальные результаты сопровождены расчетами, выполненными с использованием модели среднего поля. Из температурных зависимостей намагниченности можно сделать вывод о том, что магнитное поле и изотропное сжатие оказывают противоположное влияние на параметры перехода в сплаве Fe49Rh51. В то время как магнитное поле способствует стабилизации ФМ фазы и смещает температуру перехода в область низких температур, давление, наоборот, стабилизирует АФМ фазу и сдвигает температуру перехода в область высоких температур (Рисунок 1.5). Такое противоположное поведение также влияет на наблюдаемый мультикалорический отклик при сочетании магнитного поля и давления.

Как показывают температурные зависимости изменения энтропии ΔS , рассчитанные с использованием данных магнитных измерений M(T,H,p) (Рисунок 1.6), путем подбора протокола приложения внешних полей можно не только значительно расширить область

где наблюдается высокий мультикалорический отклик (Рисунок 1.6а), но и сменить знак изменения ΔS (рисунок 1.6б).



Рисунок 1.5. Температурные зависимости намагниченности *Fe*₄₉*Rh*₅₁ при комбинированном воздействии магнитного поля и гидростатического давления [14].



Рисунок 1.6. Изотермическое изменение энтропии в зависимости от температуры для сплава $Fe_{49}Rh_{51}$ в случае МультиКЭ (а) изотермическое изменение энтропии в зависимости от температуры для сплава $Fe_{49}Rh_{51}$ в случае МКЭ (зеленая линия), БКЭ (синяя линия) и результирующее от взаимодействия магнитной и структурной подсистем (оранжевая линия). Диапазоны и направление изменения магнитного поля $0 \rightarrow 2$ Тл, гидростатического давления $5 \rightarrow 0$ кбар. Сплошные линии соответствуют эксперименту, прерывистая – численным расчетам [14].

Потенциальный практический интерес к такому подходу связан не только с возможностями улучшения эффективности твердотельных систем охлаждения, работающих на КЭ, но и расширением области рабочих температур устройства. Недостатком данного подхода с комбинациями магнитного поля и гидростатического давления является сложность проведения прямых измерений МультиКЭ.

МультиКЭ в сплаве Fe₄₉Rh₅₁ при различных режимах комбинированного воздействия одноосной механической нагрузки (0 – 100 МПа) и магнитного поля (0 – 6 Тл) с использованием калориметрических и термометрических измерений исследован в работе [22].



Рисунок 1.7. Температурные зависимости адиабатического изменения температуры (а) и изменения энтропии (б), соответствующие ЭлКЭ в нулевом (точечная линия), 1,7 Тл (прерывистая линия) и 6 Тл (сплошная линия) магнитном поле. Красные кривые соответствуют разовому (n=1) приложению одноосного сжатия 100 МПа, синие – разовому снятию одноосной нагрузки 100 МПа [22].

Исследования были проведены как при одиночном, так и циклическом приложении внешнего поля, когда менялось только одно из внешних воздействий (магнитное поле или одноосная механическая нагрузка), а величина второго внешнего поля оставалась постоянной, выполняя вспомогательную роль. Несмотря на то, что комбинация в внешних полей в выбранных режимах не позволила значительно увеличить мультикалорический отклик, вспомогательное поле может быть использовано для управления максимумом одиночного КЭ (МКЭ или ЭлКЭ) (Рисунок 1.7). В частности, путем выбора протокола комбинации этих полей может быть усилена обратимость МКЭ, как было предложено уменьшения негативных последствий гистерезисных эффектов [29]. Однако главным недостатком FeRh является его дороговизна, что не позволяет его рассматривать в качестве рабочего тела для реальных твердотельных систем охлаждения.

Более экономически доступным мультикалорическим материалом с МИФП является семейство сплавов на основе $La(Fe,Si)_{13}$, которые демонстрирует метамагнитный фазовый переход, который сопровождается изоструктурным изменением объема ячейки как результат магнитоупругого взаимодействия [44]. Замещение Mn и гидрирование материнского состава $La(Fe,Si)_{13}$ позволяет сместить температуру перехода в сторону комнатных, что делает его более пригодным для практических приложений [45]. На примере образцов $La(Fe,Mn,Si)_{13}H_z$ (z=0 и 1,65) была продемонстрирована возможность управления не только температурой максимума МКЭ, но шириной магнитного гистерезиса путем приложения гидростатического давления до 1,2 ГПа. Недостатком материалов на основе $La(Fe,Mn,Si)_{13}$ является низкие коррозионная стойкость и механическая прочность, которые могут привести к деградации их калорических свойств при циклических воздействиях внешних полей.

1.2.3. Материалы со структурными фазовыми переходами: сплавы Гейслера, сегнетоэлектрики

К мультикалорическим материалам со структурными фазовыми переходами мы относим соединения с ФП I рода, в которых наблюдаются магнитные или СЭ фазовые переходы, которые сопровождаются структурным переходом с изменением типа кристаллической симметрии. Материалы с МИФП относящиеся к соединениям с МФП I рода нами были отдельно рассмотрены в 1.2.2. МультиКЭ, наблюдаемые в материалах с ФП I рода могут наблюдаться, как комбинации приложенных магнитного поля и механического воздействия или электрического поля и механического воздействия. Для первого случая одиночными КЭ являются МКЭ и МехКЭ, а для второго – ЭКЭ и МехКЭ.

Среди таких материалов наиболее изучены сплавы Гейслера (*Ni-Mn-Ga, Ni-Mn-In*)[46–48] и соединения на основе пниктидов *MnAs* [49]. МультиКЭ в сплаве Гейслера из семейства Ni-Mn-In с номинальным составом *Ni₅₀Mn_{35.5}In_{14.5}*, в котором температура мартенситного перехода близка к аустенитной температуре Кюри был исследован в работе

[46]. Из данных калориметрии, измеренной при различных случаях комбинации магнитного поля и одноосной нагрузки были рассчитаны изменения энтропии ΔS и адиабатического изменения температуры ΔT_{AD} для одиночных КЭ (МКЭ и ЭлКЭ) и МультиКЭ (Рисунок 1.8). Как показали результаты исследований МультиКЭ, в *Ni₅₀Mn_{35.5}In_{14.5}* превосходит одиночные КЭ: максимальное достигнутое значение ΔS для при комбинации внешних полей (4 Тл и 40 МПа) составило ~25 Дж·кг⁻¹·K⁻¹, что превосходит случаи с использованием одиночного внешнего поля $\Delta S = 23$ Дж·кг⁻¹ К⁻¹ в магнитном поле 4 Тл и нулевой механической нагрузке и соответствует МКЭ.



Рисунок 1.8. Карты (countour maps) распределения изотермического изменения энтропии при приложении магнитного поля в комбинации со снятием одноосной нагрузки (от первоначальной 40 МПа) для сплава *Ni₅₀Mn_{35.5}In_{14.5}* при различных температурах (a-e) [46].

При этом область, в которой наблюдается мультикалорический отклик, превышающий одиночные КЭ, может быть достигнут путем комбинации величин и знака прикладываемых внешних полей. Так, например, комбинация приложения магнитного поля 1 Тл и снятие одноосной нагрузки 40 МПа позволяет получить $\Delta S = 15 \text{ Дж} \cdot \text{кr}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, что примерно в два раза превышает максимальное значение для ΔS в случае МКЭ. Адиабатическое изменение температуры для такого протокола составляет $\Delta T_{AD} = -2$ К для случая с МКЭ при 1 Тл.

Для случая с МультиКЭ при комбинации, приложенных электрического поля и механического воздействия мультикалорики представляют собой диэлектрические материалы с СЭ фазовым переходом, сопровождающийся с аномальным изменением

объема кристаллической ячейки вследствие структурного перехода. СЭ материалы с высокими значениями ЭКЭ в области структурного перехода при температурах близким к комнатным являются идеальными кандидатами для такого случая.

Титанат бария $BaTiO_3$ является известным модельным СЭ материалом имеет центросимметрическую перовскитную структуру и при охлаждении с высоких температур до ~400 К демонстрирует переход из кубической параэлектрической (ПЭ) фазы в сегнетоэлектрическую тетрагональную, дальнейшее охлаждение приводит к наблюдению переходов СЭ-ПЭ с изменением структуры с тетрагональной на орторомбическую ~278 К и структурный переход в ромбоэдоическую фазу ~183 К. Все СЭ переходы сопровождаются аномальными изменениями поляризациями, наиболее выраженный ЭКЭ наблюдается в области ~400 К (1,6 К при 10 кВ/см для монокристалла и 1,3 при 20 кВ/см для керамики)[50– 52]. «Гигантский» обратный БКЭ в $BaTiO_3$ теоретически предсказан и экспериментально был обнаружен в работах [53,54]. Изменения энтропии для керамики $BaTiO_3$, оцененные из измерений калориметрии под гидростатическим давлением 1 кбар в области СЭ структурных переходов 400 и 280 К, составили, что по абсолютной величине сопоставимы с соответствующими значениями для ЭКЭ монокристаллического $BaTiO_3$ (-2,1 при 4 кВ/см и -2,3 Дж·кг⁻¹·К⁻¹ при 10 кВ/см)[54–56].

Возможность управления ЭКЭ в СЭ кристаллах с помощью одноосной механической нагрузки было предложено в работе [57]. Для монокристаллического образца твердого раствора $(1-x)Pb(Mn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ - $xPbTiO_3$ с x=0,32 (PMN-32PT) было обнаружено, что адиабатическое изменение температуры может быть усилено при измерениях ЭКЭ с одноосным сжатием 28 МПа до ~ 0,62 К при 15 кВ/см, что примерно в два раза превышает соответствующее значения для чистого ЭКЭ ~ 0,28 К при 15 кВ/см.

1.3. Мультикалорические эффекты в композитных мультиферроиках

Как упоминалось выше, мультикалорические композиты являются искусственными средами, состоящие из двух или более компонент – ферроиков различной природы и для их классификации по типу связанности могут быть применены подходы используемые для МЭ композитов [12]. МультиКЭ в таких композитных системах отсутствует в отдельно взятой из компонент и, как и в случае композитных мультиферроиков, является «продуктом» взаимодействия (или комбинации) свойств (или эффектов) каждой из компонент [58]. Рассмотрим два различных способа наблюдения МультиКЭ в композитах:

1) МультиКЭ, как результат комбинации одиночных КЭ;

2) МультиКЭ через усиленное МЭ взаимодействие.

Исходя из конкретного механизма наблюдения МультиКЭ, разрабатывается технологическая основа получения мультикалорических композитов, которые отличаются друг от друга, как по компонентам, так и по типу их компоновки.

МультиКЭ для первого случая основан на идее увеличения общего КЭ за счет комбинации одиночных КЭ путем подбора соответствующих компонент с высокими КЭ в области близких друг другу температур. Для реализации этой идеи оптимально подходят МЭ композиты, состоящие из ферромагнитной и СЭ компонент с «гигантскими» значениями КЭ (МКЭ и ЭКЭ) в одной области температур (желательно, комнатной). МультиКЭ в таком случае является суммой одиночных КЭ, вклад от МЭ эффекта не является приоритетным. Это означает, что при выборе компонент для мультикалорического композита требуемыми технологическими параметрами будут высокие значения МКЭ и ЭКЭ, а не магнитострикционные и пьезоэлектрические коэффициенты. Одной из проблем для практической реализации этого подхода является ограниченность в выборе известных магнитокалорических и электрокалорических материалов с близкими друг другу рабочими температурами. Если рассматривать область комнатных температур, то в качестве магнитной компоненты могут быть предложены соединения на основе MnAs, гидрированные сплавы на основе La-Fe-Si, некоторые составы допированных манганитов (например, *La_{1-x}A_yMnO₃* или *Pb_{1-x}Sr_yMnO₃*). В качестве электрокалорических материалов с комнатными рабочими температурами могут быть использованы системы на основе твердых растворов магниобата свинца и титана свинца (1-x)Pb(Mn_{1/3}Nb_{2/3})O₃-xPbTiO₃ или модифицированная керамика на основе титана бария *BaTiO₃*. По типу компоновки наиболее простой является компоновка по типу связности 0-3, соответствующая композиту состоящего из смеси порошков магнитокалорического и электрокалорического материалов. Такой композит может быть изготовлен по стандартной керамической технологии прессованием смеси порошков с клеевым связующим или без него с последующим спеканием для улучшения механических свойств.

Такой подход был реализован в работах [26,27,59], в которых были исследованы КЭ в мультикалорических композитах $xLa_{0.7}Pb_{0.3}MnO_3$ -(1-x)PbTiO_3, изготовленных из смеси порошков манганита $La_{0.7}Pb_{0.3}MnO_3$ и сегнетокерамики титаната свинца PbTiO_3 в выбранном соотношении (Рисунок 1.9). Были исследованы МКЭ, ЭКЭ и БКЭ в области ~340 К и ~760 К, соответствующие температурам ФМ и СЭ фазовых переходов, а также исследовано влияние концентрации соотношений ФМ и СЭ компонент на наблюдаемые



Рисунок 1.9. Зависимости адиабатического изменения температуры для МКЭ, ЭКЭ и БКЭ для в области магнитного (а,б) и сегнетоэлектрического (в,г) фазовых переходо для смесевых мультикалорических композитов *xLa*_{0.7}*Pb*_{0.3}*MnO*₃-(*1*-*x*)*PbTiO*₃ (1 -0,85;2 -1, 3 - 0.18, 4 -0 [26]. КЭ. В этих работах изучены одиночные КЭ, хотя исследования с комбинацией магнитного

и электрического поля были бы достаточно актуальными и интересными.

Идея наблюдения МультиКЭ в композитах за счет сильной МЭ связи заключается в том, что основным продуктом одной из компонент композита является тот или иной вид КЭ (МКЭ или ЭКЭ), а вторая компонента используется в качестве вспомогательной для управления параметрами КЭ за счет пьезоэлектрического (или магнитострикционного) эффектов. В таком случае, ключевыми требованиями, предъявляемыми к функциональным параметрам компонентов композита, являются «гигантские» значения КЭ для основной компоненты и высокие коэффициенты магнитострикции (пьезоэлектрических модулей) для вспомогательной. В части способа компоновки композита, тип 2-2, как чередующиеся слови магнитной и СЭ компонент является оптимальной за счет большей площади взаимодействия компонент композита. В случае МЭ композита конечным воздействием вспомогательной компоненты является механическое напряжение, наиболее а подходящими объектами для управления МКЭ являются магнитные материалы с ФП І рода.

Такой подход был успешно реализован на МЭ пленочных композитах *FeRh/BaTiO₃*, *FeRh/PMN-PT* и *La_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃/BaTiO₃* в которых путем приложения электрического поля к подложке из пьезоэлектрического материала была продемонстрирована возможность управления магнитными свойствами и МКЭ [60–64]. В частности, для пленочного
композита *FeRh/BaTiO*³ путем приложения электрического напряжения было получено уменьшение магнитного гистерезиса на 96 % [60].

Для «толстого» МЭ композита, полученного склеиванием ленты сплава Гейслера *Ni44Co_{5.2}Mn_{36.7}In_{14.1}* (NiCoMnIn) толщиной 22 мкм с подложкой кристалла пьезоэлектрика *PMN-PT* была продемонстрирована возможность управления максимумом изменения энтропии путем включения на подложку электрического поля и как видно из рисунка 1.10 помимо смещения температуры максимума, наблюдается также и увеличение магнитокалорических параметров при включении электрического поля до 8 кВ/см [65].



Рисунок 1.10. Температурные зависимости адиабатического изменения температуры(а) и изотермического изменения энтропии (б) для образца мультикалорического композита *NiCoMnIn/PMN-PT* при изменении магнитного поля на 2 Тл в режиме охлаждения в постоянном электрическом поле (1)-0; (2)-4 и (3)-8 кВ/см [65].

магнитоупругом эффекте, при котором намагниченность магнитного материала меняется в Изменение МКЭ под действием деформации, индуцированной обратным пьезоэлектрическим эффектом при включении электрического напряжения основано на результате упругого механического воздействия.

1.4 Прикладные аспекты мультикалорических материалов

Мультикалорические материалы могут найти свое применение в различных областях, благодаря своим уникальным термодинамическим свойствам. Прикладной потенциал мультикалорических материалов в первую очередь связан с возможностями создания более эффективных систем твердотельного охлаждения на основе комбинации нескольких типов внешних воздействий.

Модели мультикалорического охлаждения, основанные на комбинации внешних воздействий различной природы предложены в работах [29,65,66]. Мультикалорический цикл охлаждения, работающий на комбинации одновременно приложенных магнитного и электрического полей предложен в работе [66]. Однако практическая реализация такого цикла является сложной задачей по ряду факторов таких, как получение мультикалорических материалов с «гигантскими» ЭКЭ и МКЭ с близкими друг другу рабочими температурами, создание технического устройства с возможностью одновременного приложения магнитного и электрического полей и др. Вероятно, по этой причине в литературе отсутствуют сведения по результатам, демонстрирующим потенциальные возможности реализации предложенного мультикалорического цикла.



Рисунок 1.11. Схема мульткалорического цикла охлаждения на основе комбинированного приложения магнитного и электрического полей [66].

Мультикалорический цикл охлаждения, основанный на принципах стрейнтроники предложен в работе [65]. Для реализации этого подхода используются композитные мультикалорические материалы, в которых вспомогательная компонента, представляющая собой подложку из пьезоэлектрика за счет механической деформации, управляет магнитокалорическими параметрами основной компоненты (Рисунок 1.12 а-г). Это, по мнению авторов работы [65], позволит увеличить диапазон рабочих температур устройства для твердотельного охлаждения (Рисунок 1.12 г).

Несмотря на то, что в ряде работ возможность управления параметрами МКЭ и гистерезисными эффектами экспериментально продемонстрирована, предлагаемый подход мало эффективен для задач твердотельного охлаждения за счет небольшой массы магнитного материала в пленочных композитах.

Более реалистичная модель мультикалорического цикла с комбинацией магнитного поля и механической нагрузки предложена в работе [29]. Магнитные материалы с ФП I рода являются оптимальными кандидатами в качестве рабочих тел для твердотельного охлаждения, однако одной из основных проблем, снижающих их эффективность является необратимость МКЭ при циклическом воздействии магнитного поля в результате



Рисунок 1.12. Схема мультикалорического цикла охлаждения на основе принципа управления максимума МКЭ (рабочая температура устройства) через электрическое поле[65].

эффектов. Идея гистерезисных основана использовании на одноосного механического напряжения в комбинации с магнитным полем для минимизации гистерезиса, что позволит получить полностью обратимый МКЭ и улучшить эффективность твердотельной системы охлаждения (Рисунок 1.13.) В качестве объекта исследования для проверки предложенной идеи авторами предложен сплав Гейслера семейства Ni-Mn-In состава Ni_{49.6}Mn_{35.6}In_{14.8} с обратным МКЭ в области комнатных температур, который является доступным мультикалорическим материалом для использования качестве рабочего тела твердотельной системы В охлаждения. Эксперименты, проведенные путем прямых измерений температуры при различных протоколах приложения магнитного поля до 1 Тл и механической нагрузки до 80 МПа показали позволили получить изменение температуры около -1,2 К, а предложенный мультикалорический (рисунок 1.13 б) цикл значительно эффективнее, чем обычный магнитокалорический (рисунок 1.13 б).

Стоит отметить, что в литературе отсутствуют сведения относительно конечных прототипов охлаждения на основе мультикалорических циклов и ограничены работами с разработанными экспериментальными установками для исследования МультиКЭ и проверки отдельных концептов на основе мультикалорических циклов.

Оригинальная экспериментальная установка для изучения МультиКЭ под одиночным и комбинированным воздействием магнитным поля и механического сжатия



Рисунок 1.13. а) Схема классического магнитокалорического цикла охлаждения б) схема мультитокалорического цикла охлаждения с комбинацией приложенного магнитного поля и механической нагрузки. в) схема мультикалорического цикла охлаждения, демонстрирующего управление температурным гистерезисом [29].

предложена в работе [67]. Установка сконструирована на базе коммерческой сервогидравлической испытательной машины на одноосное сжатие с нагрузочными толкателями *1*, под которую адаптированы термоизолированная камера *2* и магнитная система на основе постоянного магнита со структурой типа Хальбах *6*, установленной на систему линейного перемещения *8* (рисунок 1.14 а-в).

Изменение магнитного поля осуществляется путем быстрого линейного перемещения со скоростью 10 Тл/с источника магнитного поля на постоянных магнитах со структурой типа Хальбах с полем 1 Тл в рабочем зазоре при помощи специального привода. Для комбинации механической нагрузки с магнитным полем сервогидравлическая испытательная машина была модифицирована специальными верхним *3* и нижним *7* штифтами, что позволяет прикладывать к образцу 5, защищенного скользящей накладкой *9* одноосное сжатие в зазоре источника магнитного поля *6* (рисунок 1.14 в).

Для создания изотропного сжатия была изготовлена специальная ячейка давления 12 с вкладкой 13, к которую вставляется поршень давления 10, а гидравлическая жидкость 11 обеспечивает изотропную передачу давления (рисунок 1.14 г). Сбор, обработка измерительных сигналов и автоматизация эксперимента осуществлялась по схеме, приведенной на рисунке 1.14 б.



Рисунок 1.14. Модель (а) и функциональная схема (б) тест-установки для исследования мультикалорического эффекта и конфигурация нагрузочной системы для одноосной (в) и трехосной механической стимуляции (г): 1 – нагрузочная система, 2 – термоизолированная камера, 3 – верхний штифт, 4 – система стабилизации температуры камеры, 5 – образец, 6 – постоянный магнит Хальбах типа, 7 – нижний подвижный штифт, 8 – пневматическая система для линейного перемещения магнита Хальбах типа, 9 – накладки скольжения, 10 – ячейка давления поршня, 11 – среда для изотропной передачи давления, 12 – ячейка давления, 13 – текстолитовая накладка. Красные линии соответствуют внешней механической нагрузке, желтые – магнитному полю, зеленые – силам, воздействующим на образец [67].

Эксперименты по измерениям МКЭ, МехКЭ и МультиКЭ на тестовом образце сплава Гейслера *Ni-Mn-In*, выполненные прямым методом как изменение температуры образца ΔT_{AD} при одиночном или комбинированном приложении магнитного поля 1 Тл и механического воздействия до 490 МПа, приложенного в одноосном и изотропном режимах, показали, что мультикалорический режим при определенной синхронизации внешних полей позволяет наблюдать усиление общего КЭ до $\Delta T_{AD} \sim 2,3$ К, в то время как для одиночного МКЭ соответствующее значение составляет ~0,8 К. Это также позволит экономически оптимизировать систему охлаждения за счет уменьшения стоимости постоянных магнитов, поскольку заданный результат при мультикалорическом подходе достигается при уменьшении используемого магнитного поля на 75% по сравнению с МКЭ и механического напряжения на 30% по сравнению с МехКЭ.

Экспериментальная установка для исследования МультиКЭ в импульсных полях предложена в работе [68]. Для этой цели авторы одновременно прикладывали к образцу импульсное магнитное поле до 10 Тл и одноосное механическое сжатие до 80 МПа с помощью специально разработанной экспериментальной вставки (Рисунок 1.15).

Одноосное сжатие прикладывалось в статическом режиме и создавалось с помощью специальной системы на основе резьбового стержня заключенного в кожух, пистона и дисковой пружины с фиксатором. Нагрузка регулировать с помощью резьбового стержня и



Рисунок 1.15. Фото (а) и цифровая модель (б) измерительной вставки для изучения МультиКЭ в импульсных магнитных полях под действием статического одноосного сжатия. Температурные зависимости адиабатического изменения температуры ΔT_{AD} в магнитных полях 10 (в), 2 и 5 (г) Тл под действием одноосного сжатия [68].

измерялась с помощью пьезоэлектрического датчика силы. МКЭ и МультиКЭ изучались прямым методом, использование импульсного магнитного поля позволяет создать условия эксперимента близкие к адиабатическим. На примере сплава Гейслера Ni-Mn-Ti-Co было показана возможность управлять как величиной адиабатического изменения температуры ΔT_{AD} , так и шириной гистерезиса при комбинации приложенного импульсного магнитного поля до 10 Тл и статической нагрузки до 80 МПа (Рисунок 1.15 в-г).

Концепт компактной твердотельной системы охлаждения на основе ЭлКЭ предложен в работе [69], схема которой приведена на рисунке 1.16. В предлагаемом устройстве вместо габаритных систем для создания механической нагрузки (например, гидравлический привод), предложено использовать механическую энергию, создаваемую в результате магнитострикции. В мультиферроидной композитной структуре *Terfenol-D/Cu-Al-Mn* в компоненте, состоящей из сплава *Cu-Al-Mn* создается ЭлКЭ, за счет механического сжатия компонентой из материала терфенол состава $Tb_{0.3}Dy_{0.7}Fe_2$ (Terfenol-D) в результате магнитострикции при приложении магнитного поля. Терфенол относится к материалам с «гигантским» коэффициентом магнитострикции до 4000 ррт и способен создавать нагрузки до 4000 H, а сплав с памятью формы *Cu-Al-Mn* является материалом с высокими

значениями ЭлКЭ ($\Delta T_{AD} \sim 12,8$ K) [70]. Используя предложенный концепт, авторы наблюдали адиабатическое изменение температуры $\Delta T_{AD} \sim 4$ K, которое создавалось в



Рисунок 1.16. Схема концепта твердотельного охлаждения на основе эластокалорического сплава *Cu-Al-Mn* и магнитострикционного материала Terfenol-D [69].

результате механического воздействия магнитострикционной компоненты [69]. При этом терфенол выполнял роль магнитострикционного актуатора, который управлялся с помощью источника магнитного поля индукцией 0,16 Тл. Такой подход не требует использования габаритных машин создания одноосного сжатия и позволяет сделать устройство охлаждения более компактным.

Прикладные аспекты мультикалорических материалов и эффектов ограничены не только областями, в которых традиционно рассматривалось их применение (энергетика, твердотельное охлаждение. Идея использования МКЭ для управления свойствами термочувствительных полимеров для контролируемого сброса лекарств была впервые предложена А.М. Тишиным и соавторами в патенте [71]. Возможности применения магнитокалорических материалов для биомедицинских приложений от магнитной гипертермии до «умных» имплантатов для сброса лекарств обсуждались в работах [72,73]. Перспективы биомедицинского применения МЭ эффектов и МультиКЭ обсуждались также и в нашей монографии [74*]. Поскольку конечным полезным эффектом КЭ является выделение или поглощение тепла, следовательно, данный эффект может быть функционализирован для конкретной задачи. Использование МультиКЭ для приложений биомедицинских ранее неизвестно, вследствие его недостаточной изученности, хотя может быть рассмотрено для достижения более эффективного теплового эффекта. Среди одиночных КЭ для биомедицинских приложений самым перспективным является МКЭ за счет возможности дистанционного неинвазивного приложения

магнитного поля. Одним из известных приложений магнитотепловых свойств является магнитная гипертермия. Конечный тепловой эффект достигается за счет приложения переменного магнитного поля, природа возникновения которого основана на Броун-Неелевских механизмах релаксации магнитного момента. Одним из недостатков магнитной гипертермии является возможные негативные влияния переменного высокочастотного магнитного поля на биологические системы, оптимальные амплитудно-частотные характеристики которых определены критериями Брезовича. В отличие от магнитной гипертермии, тепловой эффект в результате КЭ достигается в результате разового изменения приложенного внешнего поля.





На рисунке 1.17. приведена схема, демонстрирующая идею контролируемого магнитным полем сброса лекарственного средства с имплантата, состоящего из сплава FeRh с гигантским обратным МКЭ и термочувствительного полимера PNIPAM [73,75]. Одним из свойств, характерных для мультикалорических материалов с МФП I рода, является резкое изменение намагниченности в области температуры перехода в узком диапазоне температур, что может быть применено для биомедицинских приложений. Идея использования магнитокалорических материалов с МФП I рода в области физиологических температур человека (~37 0 C) в качестве меток с управляемым магнитным контрастом для задач магнито-резонансной томографии (MPT) были предложены в работах [76,77]. Предложенный концепт был проверен на сплавах *FeRh* и *LaFeSi*- материалах с прямым (АФМ-ФМ) и обратным (ФМ-ПМ) МФП I рода в области физиологических температур и

человека и продемонстрированы возможности управления контрастом МРТ с помощью магнитного поля и температуры за счет резкого изменения намагниченности и чувствительности температуры перехода к магнитному полю [76,77].



Рисунок 1.18. Схема измерительной вставки для МРТ исследований магнитных материалов с ФП I рода в области физиологических температур (а), изображения градиентного эхо, полученные из центра диска *FeRh* при различных температурах в режиме нагрева и охлаждения в магнитном поле 4,7 Тл [76]

Схема эксперимента, в которой измерительная вставка с образцом *FeRh* была адаптирована под коммерческий 4,7 Тл магнито-резонансный томограф (Bruker Biospin, Inc.) приведена на рисунке 1.18а. Изображения градиентного эхо, полученные из центра диска *FeRh* при различных температурах в режиме нагрева и охлаждения наглядно показывают изменение контраста сопоставимым с поведением намагниченности *FeRh* в зависимости от температуры с характерным гистерезисом (Рисунок 1.18б-ж). Такой подход может быть реализован для создания новых магнитных меток с функцией «автовключения», контраст от которых, например, может увеличиться с увеличение температуры человека. Проблемой на пути создания таких меток является сохранение этих свойств в микро(нано) масштабе в случае микро (нано) частиц, которые актуальны для задач МРТ.

Одним из ключевых требований, предъявляемых к материалам для биомедицинских приложений, особенно в случае их инвазивного применения, является низкая биологическая токсичность. В литературе отсутствуют сведения о систематических исследованиях цитотоксичности мультикалорических материалов. Если это сводить с функциональными свойствами, то конкретные требования, предъявляемые к материалам с МФП I рода, могут быть сформулированы следующие требования:

- Низкая цитотоксичность;

- Нахождение рабочей температуры материала (температура МΦΠ I рода) в диапазоне физиологических температур человека 30-40 °C;
- Адиабатическое изменение температуры для МКЭ на единицу величины магнитной индукции не менее 3 К/Тл.

Если рассматривать конкретные мультикалорические материалы с МФП I рода в области физиологических температур для биомедицинских приложений, то большинство из них содержат в своем составе токсичные элементы. Тем не менее, имеются предварительные данные о низкой цитотоксичности микрочастиц сплавов на основе *FeRh* [78], что позволяет их рассматривать для биомедицинских приложений, хотя и требуют более детальных биологических исследований. Например, родственные по типу сплавы на основе благородных металлов, такие как наночастицы *FePt*, используются в качестве контрастных меток для магниторезонансной биовизуализации [79].

1.5. Выводы к Главе 1

- 1. На основе обзора и анализа литературы, сделан вывод о том, мультикалорические материалы можно отнести к мультиферроикам — группе соединений, в которых сосуществуют различные типы ферроупорядочения. При этом для классификации мультикалорических материалов можно использовать подходы, применяемые к мультиферроикам. Так, можно предложить разделение мультикалорических материалов на две большие группы: 1) «природные» мультикалорики — однофазные соединения, в которых мультикалорические эффекты определяются магнитным и электрическим упорядочением, а также их взаимодействием со структурой материала и 2) «искусственные» мультикалорики — композитные структуры с различными типами связности, в которых мультикалорические эффекты появляются в результате комбинации свойств каждого компонента и их взаимодействия на границе раздела фаз [4*,15*,16*].
- 2. Отмечены основные перспективные направления в исследовании мультикалорических материалов, которые включают как поиск новых методов их получения, так и разработку новых и развитие уже известных экспериментальных методик для изучения мультикалорических эффектов. Показано, что протокол комбинированного приложения внешних полей (например, магнитное поле и одноосное сжатие) больше зависит от характера решаемых научных задач. Наиболее чаще в литературе встречается сценарий комбинации магнитного поля и механического воздействия (изотропного или одноосного) в магнитных материалах с ФП I рода для контроля эффективность гистерезисными эффектами, негативно влияющих на

термодинамической системы, работающей на основе МКЭ при циклическом воздействии магнитного поля [4*,15*].

- 3. Анализ исследовательских работ позволяет заключить, что магнитные материалы с ΦΠ І рода обладают наиболее значительными МультиКЭ. Среди них для исследований наиболее удобны те, которые имеют температуры переходов в пределах комнатных: сплавы на основе *FeRh*, семейство сплавов Гейслера *Ni-Mn-In*, интерметаллические соединения на основе *La-Fe-Si* и соединение *MnAs*[4*,15*].
- 4. Показано, что помимо применений в качестве рабочих тел альтернативных твердотельных систем охлаждения, мультикалорические материалы за счет своих уникальных свойств могут найти применение и в других областях, таких как магноника, стейнтроника, биомедицина и др. [4*].

Обзор литературы по мультикалорическим материалам и их приложениям был выполнен автором лично с обсуждением отдельных результатов с Пахомовым О.В. и Тишиным А.М. Обзор по электрокалорическим материалам был выполнен сотрудничестве с коллегами из Института перспективных исследований междисциплинарных наук Пекинского технологического института (Advanced Research Institute of Multidisciplinary Science, Beijing Institute of Technology), (Пекин, Китай).

Глава 2. Экспериментальные методы исследований калорических и мультикалорических эффектов

2.1. Постановка задачи

Как было отмечено в Главе 1, круг наиболее актуальных задач в исследовании мультикалорических материалов может быть разделен на два направления: 1) развитие методов и технологических подходов для создания мультикалориков и 2) разработка новых и совершенствование уже существующих экспериментальных методик, позволяющих исследовать наблюдаемые мультикалорические эффекты при наличии внешних воздействий различной природы. Техника измерений КЭ в зависимости от типа внешнего воздействия отличаются, а в случае МультиКЭ дополнительно усложняется, что накладывает определенные сложности при разработке экспериментальных установок для мультикалорических измерений. Например, при исследовании МультиКЭ с одновременным приложением магнитного и электрического полей использование термопары затруднено, так как через неё может произойти замыкание цепи. Или же, в случае экспериментов с мультикалорическим композитом типа связности 0-3, повышение концентрации проводящей ФМ фазы может привести к пробою или омическому нагреву образца. В случае мультикалорических измерений с использованием комбинаций одноосной нагрузки и магнитного поля достаточно большой проблемой является поддержание адиабатичности условий и потери тепла на металлических элементах (зажимы, актуаторы), через которые передается механическая нагрузка. Вдобавок усложняется конструкция адиабатической камеры, которая должна быть компактной и помещаться в рабочий зазор источника магнитного поля.

Как известно, методы измерения КЭ в целом могут быть подразделены на прямые и косвенные. Чаще всего использование косвенных методов актуализируется в случае образцов с малыми размерами (ленты, пленки, микропровода), когда потери тепла на измерителях температуры (резистивные датчики температуры, термопары и др.) значительны, что приводит к большим погрешностям прямых измерений КЭ. Более того, например, в сильных магнитных могут полях уровень наводок и помех также может быть значительным. Поэтому отдельное внимание стоит уделить поиску путей решения этих проблем, адаптации измерительных методик под исследования МультиКЭ и поиску альтернативных измерительных техник.

Другой круг проблем на пути получения мультикалорических материалов связан, в частности, с созданием композитов с МультиКЭ, в которых ФМ и СЭ компоненты имели бы близкую друг другу температуры ФП. В этой связи выбор материалов с температурами

ФП, близких к комнатным, должен согласовываться с задачей сборки экспериментальных установок, работающих при этих температурах. Отдельной технологической задачей является получение полимерных мультикалорических композитов, в которых процессы образования пьезоактивных фаз полимера достаточно чувствительны к условиям их получения.

В связи с этим основное внимание в данном разделе уделено описанию использованных экспериментальных методов и разработанных экспериментальных установок для исследования МультиКЭ, а также технологическим основам получения мультикалорических материалов, изученных в настоящей работе.

2.2. Косвенные методы оценки калорических и мультикалорических эффектов

Как известно, величины наблюдаемых КЭ обычно оценивают с помощью следующих параметров: изотермическое изменение энтропии ΔS и адиабатическое изменение температуры ΔT_{AD} , описываемые уравнениями 1 и 2 в обобщенном виде. Также для оценки величины наблюдаемых КЭ используется параметр известный как изотермическое изменение количества тепла ΔQ , который связан с величиной выделяемого или поглощаемого в результате приложения внешнего поля тепла. Метод оценки КЭ с использованием параметра ΔQ требует образцы больших размеров, имеется ряд сложностей с точки зрения реализации заданных условий эксперимента и менее распространен среди исследователей [80,81].

Наиболее распространенными косвенными методами оценки КЭ являются:

1) Расчеты $\Delta T_{AD}(T)_{\Delta Y}$ и $\Delta S(T)_{\Delta Y}$ из экспериментальных измерений теплоёмкости как функции температуры во внешних полях Y_I и Y_F , где $\Delta Y = Y_F - Y_I$ соответствует изменению соответствующего типа приложенного поля (магнитное, электрическое, механическое), Y_I и Y_F -начальные и конечные значения приложенного поля.

2) Расчеты $\Delta S(T)_{\Delta Y}$ из измерений параметра порядка (поляризация P, намагниченность M, линейная или объёмная деформация ε) соответствующего каждому типу KЭ при фиксированных температурах как функция внешнего поля Y при его изменении от $Y_I \kappa Y_F c$ использованием соотношений Максвелла [82]. В случае МКЭ такими измерениями являются изотермы намагниченности, в случае ЭКЭ сегнетоэлектрические P-E петли при фиксированных температурах, для MexKЭ — кривые термомеханического анализа напряжение-деформация при фиксированных температурах («stress-strain curves»).

Рассмотрим МКЭ в качестве примера. При приложении магнитного поля энтропия системы изменяется, величина этого изменения может быть получена из измерений теплоемкости для выбранных значений магнитного поля [83], откуда энтропия по определению может быть вычислена как:

$$S(T,H) = \int_0^T \frac{C(T,H)}{T} dT$$
⁽⁷⁾

В этом случае изменение энтропии ΔS при температуре *T*, в результате изменения приложенного магнитного поля $0 \rightarrow \mu_0 H$, может быть представлено как:

$$\Delta S(0 \to \mu_0 H; T) = S(T, H) - S(T, 0) \tag{8}$$

Для таких измерений целесообразно использовать метод дифференциальной сканирующей калориметрии, позволяющий напрямую определить изменение энтропии $\Delta S(0 \rightarrow \mu_0 H)$. Для исследований МКЭ собраны различные версии калориметров с использованием различных типов источников магнитного поля [84–87]. Аналогичный подход реализуется к модернизации калориметров для исследования ЭКЭ, МехКЭ и МультиКЭ. Так, например, в работе [88,89] авторами модернизирован коммерческий дифференциальный сканирующий калориметр для расчета ЭКЭ в керамических образцах твердых растворов на основе титаната бария из измерений потока в электрических полях до 20 кВ/см. Оригинальный калориметр для исследований МультиКЭ в сплаве $Fe_{49}Rh_{51}$ под комбинированным воздействием одноосного сжатия до 150 МПа и магнитного поля до 6 Тл был сконструирован в работе [22].

Рассмотрим косвенный метод оценки на основе измерений намагниченности в случае МКЭ. Для этой цели проводятся измерения кривых намагничивания при фиксированных температурах с определенным шагом. Изменение энтропии ΔS при изменении приложенного магнитного поля изменению поля от 0 до $\mu_0 H$ можно записать следующим образом:

$$\Delta S[0 \to H; T(k)] = \frac{1}{\Delta T_k} \left[\int_0^H M(T_{k+1}) dH - \int_0^H M(T_k) dH \right]$$
(9)

где $T(k) = (T_{k+1} + T_k)/2$ – среднее значение T_{k+1} и T_k , $\Delta T_k = T_{k+1} - T_k$ -разность между T_{k+1} и T_k . В условиях достаточно высоких полей эти влияния могут привести к увеличению изменения энтропии, превышающему энтропию, изменяющуюся непосредственно при фазовом переходе. Однако если правильно оценить и вычесть этот вклад из общего значения ΔS для полей, которые достаточно сильны для завершения фазового перехода,

остаточное изменение энтропии будет соответствовать результату, полученному, например, с помощью уравнения Клапейрона-Клаузиуса [90].

Если имеются данные о теплоемкости в начальном и конечном магнитных полях, то ΔT_{AD} может быть вычислено из данных $\Delta S(T)$. При слабой зависимости теплоемкости от магнитного поля и малых изменениях температуры $\Delta T (0 \rightarrow \mu_0 H)$ может быть оценено с помощью выражения:

$$\Delta T(0 \to \mu_0 H) = -\frac{T}{c} \Delta S(0 \to \mu_0 H)$$
(10),

где с – удельная теплоемкость материала. Согласно (8), неравновесные эффекты могут вызывать несоответствие при оценке $\Delta T (0 \rightarrow \mu_0 H)$ с использованием прямого и косвенного методов и сравнение этих методов дает возможность оценки роли влияние неравновесных эффектов на МКЭ [91]. Оригинальный метод оценки МКЭ, основанный на сравнении данных намагниченности, измеренных в адиабатических и изотермических условиях, где адиабатическое изменение температуры определяется из точек пересечения адиабатических и изотермических кривых предложен в работе [92]. Исследования проведены на образце парамагнитного граната $Gd_3Ga_5O_{12}$ в импульсном магнитном поле до 40 Тл, которое обеспечивает условия близкие к адиабатическим.

2.3. Методы прямых измерений калорических и мультикалорических эффектов

2.3.1. Контактные методы

Несмотря на ограниченные условия применения (размеры образцов, паразитные наводки) прямые контактные методы измерения КЭ остаются одними из наиболее простых и распространенных экспериментальных методов оценки величин КЭ через измерение изменения температуры ΔT_{AD} В адиабатических условиях при приложении соответствующего типа внешнего воздействия (магнитного, электрического или механического). В экспериментах для измерения изменения ΔT_{AD} образцов контактным способом наиболее распространены следующие типы датчиков температуры: резистивные термометры RuO_2 [93], пленочные терморезисторы из Au [94] и микротермопары [95]. Однако данные типы датчиков температуры имеют ряд недостатков, основная из которых связана с электромагнитными наводками. Любой терморезистор или термопару можно представить как замкнутый контур, в котором возникает ЭДС индукции при изменении магнитного потока, пронизывающего данный контур. Таким образом величина наводок в них будет пропорциональна как амплитуде магнитного поля, так и скорости изменения магнитного поля. Кроме того, термометр при контактном измерении действует как пассивная тепловая нагрузка и при использовании образцов малых размеров может иметь место значительная погрешность. Тем не менее, отмеченные недостатки в случае использования термопар могут быть минимизированы, за счет оценки величины ЭДС наводок, специальной подготовки термопар (например, скручивание проводов), использования микропроводов для минимизации тепловых потерь и точечной сварки сплющенных концов для улучшения теплового контакта [96–99](рисунок 2.1).



Рисунок 2.1. Фотография образца, подготовленного для прямых измерений МКЭ с монтированной медь-константановой термопарой.

В наших экспериментах для измерений МультиКЭ нами были реализованы две модификации контактных методов измерения ΔT_{AD} : экстракционного [100] и модуляционного [101]. Экстракционный метод является более традиционным, и основа метода в случае МКЭ заключается в измерении изменения температуры образца при его внесении (или выведении) в магнитное поле (или вывод из магнитного поля). Чаще всего для этих целей используется дифференциальная термопара. ЭДС термопары измеряется с помощью микровольтметра и для каждого типа термопары соответствует определенному изменению температуры. Аналогичный подход может быть реализован для прямых измерений ЭКЭ и МехКЭ.

Модуляционный метод измерения МКЭ является относительно новым, принцип которого основан на измерении периодического изменения температуры при приложении к нему переменного низкочастотного поля. При воздействии на образец переменного магнитного поля низкой частоты описываемым гармоническим уравнением $H=H_0 \sin \omega t$, то оно вызывает соответствующие изменения температуры в образце $T=\pm T \sin(\omega t + \varphi)$ (Рисунок 2.2). Здесь H_0 – амплитуда магнитного поля, ω – циклическая частота магнитного



Рисунок 2.2. Временные развертки модулируемых и измеряемых сигналов в модуляционном методе измерения МКЭ [101].

поля, φ – фазовый сдвиг колебаний температуры в зависимости от изменения магнитного поля. Знаки ± определяют прямой или обратный МКЭ, в результате которого образец нагревается или охлаждается.





На рисунке 2.3. приведена схема экспериментальной установки для измерения МКЭ модуляционным методом [101,102]. Для исследований МультиКЭ, а именно прямых измерений управляемого электрическим полем МКЭ нами были реализованы модификации обеих описанных выше методов. В работе[103*] в качестве основы был использован модуляционный метод, в то время как в [104*] реализованы измерения с использованием классического прямого метода. В обеих случая модификаций основана на адаптации под

экспериментальную вставку для прямых измерений МКЭ источника электрического поля и его синхронизация под различные измерительные протоколы.

На рисунке 2.4 приведена схема монтажа образца для прямых измерений МКЭ, управляемого электрическим полем с с использованием модуляционного метода. Образец 1 в форме МЭ сэндвича, изготовленный склеиванием пьезоэлектрического и магнитокалорического компонент, устанавливается в измерительную ячейку, в которой поддерживаются адиабатические условия. Для контроля общей температуры камеры используется медь-константановая термопара (Т-тип).



Рисунок 2.4. Схема измерения, управляемого электрическим полем МКЭ прямым методом в МЭ композитах *Fe*₄₈*Rh*₅₂/*PZT* прямым методом (a); СЭМ- фотография МЭ композита *Fe*₄₈*Rh*₅₂/*PZT*[103*].

Для измерения изменения температуры образца, находящегося в адиабатических условиях в результате МКЭ при приложении переменного магнитного поля, используется дифференциальная термопара из микропроводов хромеля и константана диаметром 25 мкм (Е-тип). Для создания механического напряжения, которое индуцируется в результате обратного пьезоэффекта, к электрическим контактам коммерческой пьезокерамики ЦТС-19 (*PZT*) из серебряной пасты приклеивались электрические провода для приложения электрического напряжения, которые подключались к источнику питания (рисунок 2.46). Для измерения ЭДС термопары и контроля температуры образца использовалась схема, приведенная на рисунке 2.4а. Для случая с использованием классического метода измерения адиабатического изменения температуры, общая схема монтажа была аналогичной, менялись лишь средства измерений и протоколы измерений: «непрерывной» («continuous») и «прерывный» («discontinuous»). Для прямых измерений КЭ и МультиКЭ в зависимости от задач эксперимента были использованы источники магнитного поля различного типа. Для создания переменного магнитного поля частот до 20 Гц был использован специально разработанный источник магнитного поля, представляющий собой систему вращающихся на диске постоянных постоянный магнитов в конфигурации диполя с амплитудным значением в рабочем зазоре 0,62 Тл. Для экспериментов, где требуются более низкие частоты (например, менее 1 Гц), но высокие значения амплитуд магнитного поля были использованы коммерческая магнитная система с магнитной структурой типа Хальбах и регулируемой до 1,8 Тл амплитудой магнитного поля (AMT&C, Троицк, Россия) а также сверхпроводящий магнит 8 Тл на основе криогенной системы замкнутого цикла. При этом в случае использования сверхпроводящего магнита переменное магнитное поле создавалось путем периодического вывода и ввода вставки в магнитное поле с помощью линейного актуатора. Для измерений классическим прямым методом использовались коммерческие магнитные системы типа Хальбах с регулируемой до 1,8 Тл и 1 Тл в рабочем зазоре (AMT&C, Троицк, Россия).



Рисунок 2.5. Схема (а) и фотография (б) экспериментальной установки для прямых измерений одиночных (МКЭ и ЭлКЭ) или мультикалорических эффектов при различных режимах приложения магнитного поля и одноосное растяжения: 1-образец, 2- трос, 3- блок, 4-груз,5-магнит,6-несущий каркас,7-роликовая система для перемещения магнита, 8- адиабатическая камера,9-термопара,10-нагреватель[105*].

Для исследований КЭ и МультиКЭ в магнитных материалах с ФП I рода, нами был использован классический прямой метод через измерение адиабатического изменения температуры образца при изменении приложенного магнитного поля и одноосного механического напряжения. Для этой цели нами был сконструирована и собрана экспериментальная установка схема и фотография которой приведены на рисунке 2.5[105*]. Образец 1, смонтированный на держатель устанавливается в камеру 8 из тонкостенной трубки 6. Одноосное растяжение создается при помощи металлического или кевларового трос 2, которая прикреплена к образцу через просверленные в нем отверстия. Нить с одной стороны образца прикреплен к каркасной конструкции 6, а с другой – переброшена через блок 3 и прикреплена к грузу 4. Растяжение образца при этом происходит за счет опускания груза известной массы через блок, где растягивающая сила пропорциональна массе груза. Изменение магнитного поля создается за счет линейного перемещения магнита 5 с Хальбах структурой с максимальным значением магнитной индукции 1 Тл в центре. Для этой цели магнит на специальной основе с роликами 7 установлен на несущую конструкцию 6. Система термопара 9 и нагреватель 10 подключенные к терморегулятору LakeShore335 используется для установки и поддержания нужной температуры с точностью не хуже 0,2 К. Адиабатическое изменение температуры в результате приложения магнитного поля и одноосного растяжения в одиночном и комбинированных режимах измеряется с помощью мультиметра Keithley 2000.

2.3.2. Бесконтактные методы

Одним из наиболее распространённых в физическом эксперименте методов бесконтактного измерения температуры является ИК-термография и применяется для исследования КЭ различного типа: МКЭ [106–108], ЭКЭ [109] и ЭлКЭ [110]. ИК-камера для измерения МКЭ в пластине классического магнитокалорического материала Gd бесконтактным методом была использована в работе [106]. Магнитное поле создавалось с помощью источника магнитного Хальбах типа с максимальным полем в рабочем зазоре около 1 Тл (рисунок 2.7). Изменение магнитного поля осуществлялось путем вывода вставки с образцом из источника магнитного поля за время ~0,7 с, а изменение температуры регистрировалось на ИК-камеру. Использование актуатора для вывода образца из источника магнитного поля является основным конструктивным недостатком данного метода. Изменение расстояния между образцом и камерой, а также возможные вибрации образца при перемещении приводит к погрешностям измерения температуры. Позже конструкция установки была модифицирована за счет изменения способа изменения

магнитного поля, в котором перемещался сам магнит, а расстояние между камерой и образцом оставалось фиксированным. Для этой цели был использован другой постоянный магнит с Хальбах структурой с максимальным значением в рабочем зазоре ~1,2 Тл (рисунок 2.6 а), который перемещался с помощью специального актуатора (рисунок 2.6 б) [108]. В качестве объекта исследования был использован образец сплава Гейслера Ni₄₄Co₆Mn₃₀Ga₂₀, который был стационарно закреплён, и с поверхности на ИК-камеру регистрировалось измерение температуры.



Рисунок 2.6. Схемы источника магнитного поля с Хальбах структурой (а) и экспериментальной установки для измерения МКЭ бесконтактным методом с помощью тепловизионной камеры (б)[108].

Нами была разработана экспериментальная установка для бесконтактного изучения МКЭ в области комнатных температур [111*]. Конструкция установки близка к представленной на рис. 2.6. В установке ИК-камера СОХ СС-640 с макрообъективом использовалась для измерения температуры, а магнитное поле создавалось с помощью источника магнитного поля на постоянных магнитах цилиндрического типа с Хальбах структурой, внутренний диаметр которого 20 мм, а максимальное магнитное поле величиной 1,4 Тл создавалось в рабочей зоне около 5 мм×5 мм, куда помещался образец. Характеристики использованной для бесконтактных измерений ИК-камеры приведена в Таблице 2. Экспериментальная установка была апробирована на образцах с известными значениями величинами и типами (прямой, обратный) МКЭ в области комнатных температур, а также различной размерности (объемная пластина, микрочастицы). Результаты исследований микроструктуры, магнитных и магнитокалорических свойств (контактный и бесконтактный методы) образцов микропорошка сплава LaFe_{11.4}Mn_{0.3}Si_{1.3}H_{1.6} (LFMSH) и композитов на его основе опубликованы в нашей работе [111*]. Размер частиц LFMSH находился в диапазоне 200-400 мкм. Предварительно МКЭ в образцах изучался прямым методом в магнитном поле 1,2 Тл с помощью дифференциальной микротермопары, при этом наблюдался максимум МКЭ в чистом порошке LFMSH ~3 К при температуре 287 К в режиме охлаждения образца [111*].



Рисунок 2.7. Снимки изменения температуры в результате МКЭ, полученные с помощью ИК-камеры для порошка микрочастиц LFMSH в нулевом поле (а) и при введении образца в магнитное поле 1,4 Тл (б); временные зависимости локального МКЭ в выделенных с помощью ПО программы областях (Обл 1, Обл. 2, Обл. 3) согласно снимкам (а-б) в результате ввода образца в рабочее поле источника магнитного поля 1,4 Тл и выводы из него. (в); максимальное, среднее и минимальное значения температуры образца как функция времени в результате МКЭ в области (окр. 2), отмеченной на (а-б) (г)[111*].

На рисунке 2.7 а-б приведены ИК-снимки, полученные с порошка LFMSH в нулевом (а), и при внесении магнитное поле 1,4 Тл. С использованием специального программного обеспечения камеры были извлечены временные зависимости изменения температуры порошка LFMSH (рисунок 2.7 в), измеренные в областях 1-3, отмеченных на ИК снимках (рисунок 2.7 а-б) как Обл 1, Обл. 2, Обл. 3. Сравнение ИК-снимков позволяет наглядно продемонстрировать МКЭ и оценить его величину. Стоит отметить, как видно из ИКснимков в разных точках значения МКЭ могут несколько отличаться. Это позволяет измерить локальный МКЭ на выбранных микрообластях образца, размер которых будет зависеть от разрешения ИК-камеры. Такой подход позволяет картировать МКЭ по всей поверхности образца что может быть актуальным для образцов с микровключениями из примесей. Далее с помощью программного обеспечения была выбрана область, отмеченная на снимке как Окр.2. и извлечены временные зависимости максимальной, средней и минимальной температур в этой области (рисунок 2.8г). Средний максимум МКЭ в выбранной области составил 2,8 К при 295,5 К в магнитном поле 1,4 Тл, что находится в хорошем соответствии с данными, полученными с помощью прямых контактных методов с использованием микротермопары. Как показывают измерения МКЭ, выполненные с помощью ИК-камеры, оптимальными для бесконтактных измерений являются крупные частицы порошков размером в 400–600 мкм. Также было обнаружено, что увеличение пористости образцов композита LFMSH до 50% приводит к снижению величины наблюдаемого МКЭ.

Возможность локального измерения МКЭ в образце, продемонстрированная нами в работе [111*], была также реализована для задач картирования МКЭ в микромасштабе в работе [112*]. Авторами на примере объемного образца сплава Гейслера Ni-Mn-Ga-Co была продемонстрирована возможность локального измерения изменения температуры в результате МКЭ в микромасштабном разрешении ~80 мкм. Полученные в результате измерений карты МКЭ позволяют определить вклад каждого микроскопического участка в общее изменение температуры и сопоставить со структурной неоднородностью исследуемого объекта. Такой метод позволяет также исследовать динамику протекания магнитоструктурного фазового перехода путем снятия карт МКЭ при фиксированных значениях температуры, а таже изучить влияние микроструктурных дефектов и микрокристаллитов примесных фаз. Таким образом, картирование МКЭ дает возможность обнаружить эффекты, которые невозможно обнаружить при измерениях макроскопических свойств исследуемых объектов.

Одной из альтернативных бесконтактных методов измерения температуры, использованный для измерений МКЭ является метод «мираж-эффекта». Суть метода основана на термооптическом эффекте и заключается в отклонении светового луча тепловым градиентом, возникающим на поверхности образца при изменении его температуры за счет чего метод получил более популярное название «мираж-эффект». Термооптические методы распространены в фототермической радиометрии и лазерной термографии для задач неразрушающего контроля материалов и исследования их теплофизических характеристик [113,114]. Бесконтактный метод измерения температуры на основе термооптических эффектов (авторами был именован как «mirage-effect»-«мираж-эффект») впервые описан в работе для измерения МКЭ [115]. Приложение магнитного поля в магнитокалорическом материале вызывает изменение температуры, что в результате которого меняется плотность в среде вокруг образца (например воздух) и создается градиент показателя преломления в окружающей среде. Изменение показателя преломления в свою очередь приводит к отклонению лазерного луча, проходящего через

слой среды непосредственно вблизи поверхности образца, по аналогии с природным явлением миража, при котором наблюдается мнимое изображение объекта на границе между резко различными по плотности и температуре слоями воздуха.

Угол отклонения светового луча $\varphi(y,t)$, проходящий возле поверхности с температурным градиентом может быть представлен в виде выражения:

$$\varphi(y,t) = \frac{1}{n} \frac{dn}{dT} \frac{\partial T(y,t)}{\partial y} l$$
(11)

где n – показатель преломления среды, $\frac{dn}{dT}$ – температурный коэффициент показателя преломления, *l* – путь луча лазера, перпендикулярный температурному градиенту. Если предположить, что изменение температуры образца происходит однородно по всей его длине, то величина *l* будет соответствовать длине образца. При незначительных изменениях температуры можно считать $\frac{dn}{dT}$ постоянным, а член $\frac{\partial T(y,t)}{\partial y}$ будет являться функцией температуры образца. Таким образом, угол отклонения φ и изменение интенсивности в месте расположения детектора ΔI будут являться функциями температуры образца и его длины, которая является величиной постоянной. При этом изменение интенсивности лазерного излучения ΔI будет прямо пропорционально φ в случае малом значении φ . Это объясняется с тем, что профиль сечения лазерного луча в положении детектора представляет собой гауссову функцию, которую можно аппроксимировать линейной функцией в небольшой области. Следовательно, можно заключить, что изменение интенсивности лазерного излучения ΔI будет пропорционально изменению температуры образца ΔT . Коэффициент пропорциональности между изменением температуры и изменением интенсивности ΔI может быть определен с помощью калибровочного образца с известными магнитокалорическими параметрами, при котором абсолютное изменение температуры образца в результате МКЭ определяется через измерения выходной мощности детектора.

Схема установки для измерения МКЭ с помощью мираж-эффекта представлена на рисунке 2.8. Основными функциональными составляющими установки являются лазер 1, магнитный соленоид 2, держатель образца 3 и детектор 10 [115]. Оптический луч с длиной



Рисунок 2.8. Схема экспериментальной установки для измерений МКЭ с помощью термооптического метода: 1 – лазер, 2 – магнитный соленоид, 3 – держатель образца, 4 – образец, 5 – датчик температуры РТ-100, 6 – нагреватель, 7 –стол ручного микропозиционирования, 8 – зеркала, 9 – отверстие диафрагмы, 10 – детектор [115].

волны $\lambda = 632,8$ нм создаётся He-Ne лазером 1, а затем проходит вдоль центральной оси катушки. Диафрагма 9 с отверстием диаметром 0,5 мм, установлена перед детектором для того, чтобы отбирать только небольшую часть профиля лазерного луча. Отклонение лазерного луча регистрируется кремниевым фотодетектором 10. Образец 4 с помощью клея приклеивается к держателю 3. Для этой цели используются клеи с низкой теплопроводностью. Держатель образца 3 устанавливается на прецизионный столик 7 для точного микропозиционирования поверхности образца параллельно лазерному лучу и помещается в центр магнитного соленоида. Для поддержания нужной температуры используется система из резистивного нагревателя 6 и датчика температуры 5 (PT-100). Импульсное магнитное поле в соленоиде 2 создаётся за счет разряда батареи конденсаторов, подсоединенного в единый контур. Управляя параметрами контура возможно создавать импульсное магнитное поле амплитудой до 1 Тл и длительностью 1- 3 мс.

Одним из преимуществ термооптического метода является время реакции детектора с постоянной времени ~100 мкс, что позволяет его использовать для измерений в импульсных магнитных полях. Поскольку метод измерения температуры относится к бесконтактным, он хорошо подходит для измерений МКЭ микроразмерных образцов («толстые» пленки, ленты, микрочастицы и др.). МКЭ с использованием метода «мираж-эффект» был измерен в образцах сплава Гейслера Ni-Mn-In-Sn в форме лент толщиной 8 мкм в импульсном магнитном поле амплитудой 1 Тл и длительностью 1,3 мс [116].

Нами был проверен «мираж-метод» на известном мультикалорическом материале– образце сплава *Fe*₄₉*Rh*₅₁ в форме пластины и сравнен с известными прямыми и косвенными методами [117*]. Для этого были выполнены оценки МКЭ с использованием следующих методов в различных режимах:

1) дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) в 0, 1 и 1,8 Тл магнитном полях (косвенный метод);

 измерение температуры в адиабатических условиях *ДТ_{AD}* в импульсном магнитном поле амплитудой 1 Тл и скоростью развертки магнитного поля 770 Тл/с с помощью термооптического метода (бесконтактный метод);

измерение температуры в адиабатических условиях *ДТ_{AD}* с помощью микротермопары при приложении магнитного поля амплитудой 1,8 Тл и скоростью развертки 1 Тл/с (классический прямой метод).



Рисунок 2.9. Адиабатическое изменение температуры ΔT_{AD} как функция температуры при приложении магнитного поля 1 и 1,8 Тл, измеренные с помощью трех различных методов (дифференциальная сканирующая калориметрия, «мираж-эффект» и прямой контактный) для сплава *Fe49Rh51* [117*].

На рисунке 2.9 представлены результаты измерений ΔT_{AD} , полученные с помощью трех независимых методов (дифференциальная сканирующая калориметрия, мираж-эффект и прямой контактный), Как видно, полученные результаты измерений хорошо согласуются между собой и близки к результатам для Fe₄₉Rh₅₁, представленным в работе [118*]. При этом, максимум адиабатического изменения температуры измеренный с помощью метода «мираж-эффекта» составил $\Delta T_{AD} = -3,5$ К в поле H = 1 Тл (рисунок 2.9). Измерения, проведённые при разных скоростях изменения магнитного поля (0,1 и 770 Тл/с), показали, что вплоть до 770 Тл/с не наблюдаются задержки измеряемого сигнала. Анализ

современных бесконтактных методов измерения и их сравнение с контактными методами были нами выполнены в обзоре [119*].

Наименование характеристики	Микро- термопара (25 мкм)	ВОДТ [120]	ИК-камера СОХ СG640	«Мираж - эффект» [117]	Модуля ционная ИК- термо- метрия [121]	Термобат арея [122]]
Магнитное поле [кЭ]	до 620	до 130	14	10	0.5	24
Частота дискретизации [кГц]	10	1000	0.03	~ 0.1	~ 1	10
Постоянная времени детектора [мкс]	~ 500	≤1	8000	100	0.5	25000
Спектральный диапазон детектора [мкм]	_	5–14	8–14	0.4–1.5	2–12	6–16
Погрешность измерения температуры [К]	0.2	0.1	2	0.1	0.003	0.2
Разрешение по температуре [мК]	25	15	50	~50	1	~ 100

Таблица 2. Сравнение характеристик микротермопары (диаметр проводов 25 мкм, медьконстантан, тип Т) и бесконтактных методов измерения МКЭ[119*].

В таблице 2 приведены сравнительные характеристики микротермопары и современных бесконтактных оптических методов измерения МКЭ (ИК-термометрия, волоконнооптический датчик температуры (ВОДТ), «мираж-эффект»). Как видно, основным преимуществом метода «мираж-эффект» является его быстрое время отклика, что делает его более удобным инструментом для исследований быстропротекающих процессов. Однако вследствие ограниченности спектрального диапазона детектора и сложности использования при криогенных температурах данный метод не нашел широкого применения. Другим преимуществом «мираж-эффекта», как и других оптических методов, является отсутствие влияния магнитного поля на показания детекторов, чего не лишены микротермопары.

2.4. Технологические основы получения мультикалорических материалов

Все исследованные в диссертационной работе мультикалорические материалы получены с использованием общеизвестных методов получения. Каждый из использованных методов зависит от типа получаемого материала (например, однофазные или композитные), поэтому технологические основы их получения были модифицированы и адаптированы под требуемые конкретные задачи.

Объекты исследования, рассмотренные в третьей главе, представляют собой перовскитоподобные соединения на основе *BiFeO*₃. Для их получения использовались стандартные методы (твердофазный синтез, методы мокрой химии) применяемые при создании оксидных мультиферроиков. Соединения на основе феррита висмута *BiFeO*₃ были получены нами твердофазным методом из оксидов Bi_2O_3 и Fe₂O₃ основного состава $BiFeO_3$ и оксида Re_2O_3 (Re=La, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Er), соответствующему замещающему редкоземельному элементу[123–125*]. Преимуществом данного метода является простота технологии и возможность получения материалов в больших объемах. Недостатком твердофазного метода является сложность их получения без содержания примесных фаз. Для наших работ был использован технологический протокол твердофазного синтеза с последующим холодным прессованием описанным в работе [126]. Исходные порошки Bi₂O₃, Fe₂O₃ и Re₂O₃ (химическая чистота 99,99%, Sigma Aldrich Chemicals) смешивают вручную. в течение 3 минут в сухой агатовой ступке и 2 часа с этиловым спиртом. Предварительный обжиг шихты проводится при температуре 1020 ± 50 K в керамическом стакане на воздухе в течение 3 часов. Для отжига образцы помещают в холодную печь, после чего запускают процесс нагрева. Скорость нагрева составляла 10 °С в минуту. После первичного отжига проводят рентгенографический анализ образцов и окончательно спекают их в течение одной минуты с использованием холодного прессования под давлением 4 ГПа. Соединения BiFeO₃ замещенных Zn, исследованные в параграфе 3.3. Главы 3 получены методом сжигания раствора (solution combustion method). Метод сжигания раствора является одним из распространённых химических методов получения наноматериалов с точки зрения простоты, экономичности и однофазности получаемых объектов. Метод сжигания раствора основан на быстрой и самоподдерживающейся окислительно-восстановительной реакции между горючим и окислителем в присутствии катионов металлов. Обычно в качестве окислителя используются соли металлов, например, нитраты металлов, а в качестве топлива – органические соединения, такие как лимонная кислота, мочевина или глицин, которые способны образовывать комплексы с нужными

ионами металлов. В отличие от золь-гель синтеза, метод сжигания раствора позволяет быстрее получить необходимые результаты.



Рисунок 2.10. Схема получения нанопорошков оксидных мультиферроиков методом сжигания.

Метод сжигания хорошо зарекомендовал себя как простой технологический подход для получения оксидных наноматериалов, в том числе и мультиферроиков [26,27]. Общая схема метода приведена на **Рисунке 2.10** и состоит из последовательных этапов: формирование раствора примерно при ~80 °C, получение геля ~≥200 °C и последующее его сжигание. Недостатком метода является небольшой выход конечного продукта реакции, что ограничивает получение материала в больших объемах.

Объекты исследования, изученные в Главах 5 и 7 относятся к объемным образцам металлических сплавов на основе высокочистых элементов Fe и Rh, для их получения были использованы известные и хорошо зарекомендованные методы: индукционной и электродуговой плавки. Физический принцип метода индукционной плавки основан на плавлении металлов с использованием принципа нагрева за счет вихревых токов. Плавка в холодных тиглях является одним из самых эффективных подходов индукционного метода, и позволяет плавить металлы с высокой температурой плавления с минимальным загрязнением и без расплавления самого тигля [127]. Принципиальная схема процесса индукционной плавки в холодных тиглях показана на рисунке 2.11. Медный тигель окружен индукционной катушкой. Стенка тигля охлаждается водой. На дно тигля помещается твердый металл, и при подаче на катушку переменного тока высокой частоты в расплаве возникают вихревые токи. Металл (или металлы в случае сплавов) нагревается и плавится из-за джоулева нагрева. В то же время сила Лоренца, действующая на расплавленный металл, действует как сила сжатия, как показано на рисунке 2.11.



Рисунок 2.11. Схема индукционной плавки в холодных тиглях.[127]

Из-за силы Лоренца расплавленный металл сжимается, и большая часть поверхности металла не соприкасается со стенками тигля и поэтому загрязнение расплавленного металла из тигля минимизируется. Недостатками индукционной плавки является сложность ее использования для плавки навесок с небольшими массами.

Дуговая плавка относится к методу электротермической обработки, при котором для плавления металлов и сплавов используют тепловая энергия электрической дуги, которая является одним из видов дугового разряда в газах. Дуговая плавка отлично подходит для изготовления сплавов из тугоплавких элементов, но с использованием данного метода достаточно сложно получить гомогенные составы за счет неоднородного распределения температуры в процессе дугового разряда (рисунок 2.12). Индукционная плавка по сравнению с дуговой является более медленным процессом, позволяет получить более гомогенный состав и является более предпочтительным для получения сплавов *FeRh*. Для получения однородных составов в обеих методах плавку производят несколько раз. Важным этапом при получении сплавов *FeRh* является их постобработка, которая основана на поиске оптимального протокола их термообработки.

Влиянию протоколов термообработки на магнитные и магнитокалорические свойства сплавов *FeRh*, посвящено достаточное количество работ. В частности, показано, что высокотемпературная закалка в отличии от отжига позволяет получить более резкий



Рисунок 2.12. Схема дуговой плавки[128].

магнитный переход и высокие значения МКЭ. Нами было изучено влияние различных режимов термообработки (отжиг, закалка) и условия термообработки (температуры отжига, скорость охлаждения, верхняя и нижняя температуры закалки, продолжительность отжига, среда) на параметры АФМ-ФМ перехода I рода в сплаве $Fe_{49}Rh_{51}$ [129*]. Было определено, что оптимальным протоколом термообработки для получения образцов $Fe_{49}Rh_{51}$ с резким переходом в ограниченном интервале температур (по форме близким к прямоугольному) и минимальным температурным гистерезисом является отжиг при 1300 К со временем выдержки 440 мин и закалка от верхней температуры 1300 К до нижней температуры 275 К.

Технология получения керамических мультикалорических композитов, изученных в Главах 5-7 основана на методах получения композитных материалов, в которых механическая связь между компонентами обеспечивается путем использования клеевого связующего. Керамические образцы типа связности 0-3 была были изготовлены без клеевого связующего, с помощью прессовки ФМ и СЭ компонент в выбранном соотношении, поскольку наличие клеевого связующего приводит к ухудшению МЭ взаимодействия между компонентами композита. Керамические образцы типа связности 2-2 были изготовлены склеиванием ФМ и СЭ компонент в форме пластин с выбранными толщинами с последующей сушкой под механической нагрузкой для обеспечения лучшей механической связи между склеиваемыми поверхностями. Для получения пленочных композитных структур был использован метод магнетронного осаждения на подложку из пьезоэлектрического материала. Керамические образцы типа связности 1-3 была были

изготовлены путем компоновки магнитного порошка с добавками клеевого связующего в полость коммерческой пьезоэлектрической трубки, которая выполняет роль несущей матрицы. Более конкретное описание процедуры изготовления керамических композитов приведены непосредственно в Главах 5-7.

Полимерные мультикалорические композиты типа связности 0-3 и 1-3, исследованные в работе были получены на основе технологических подходов с использованием метода литья из раствора с последующим термически индуцированным фазовым разделением (в иностранной литературе чаще используются термины «thermally induced phase separation» (TIPS) или «solvent casting») [130,131]. Для получения композита требуемой толщины используется техника ракельного ножа (в иностранной литературе чаще «Dr. Blade technique»), при котором раствор полимера выравнивается с помощью специального ракеля. При этом высота расположения ракельного ножа от подложки, концентрация раствора, плотность полимера являются одними из параметров определяющих толщину финального образца [131]. В качестве полимерной матрицы нами был использован поливинилденфторид (PVDF или ПВДФ) – полукристаллический фторированный полимер, который является наиболее распространённым и изученным гомополимером из класса фторполимеров. Кристаллическая структура PVDF достаточно хорошо изучена и в зависимости от типа конформации имеет кристаллические фазы: α , β , χ и б, среди которых электроактивными являются β-и у- фазы[131,132]. В β-и у- фазах PVDF демонстрирует пироэлектрические пьезоэлектрические эффекты, благодаря которым материалы на основе этих полимеров востребованы для применения в сенсорах механического давления, датчиков вибрации, акустических преобразователей и др. PVDF с высоким содержанием электроактивных фаз является одним из компонентов полимерных МЭ композитов. Пьезоэлектрические коэффициенты являются одними из ключевых параметров используемых для оценки величин наблюдаемых пьезоэлектрических, следовательно, и МЭ свойств. С учетом этого современные технологические подходы направлены на получение PVDF полимеров и композитов на их основе с максимальным содержанием электроактивных фаз.

В частности, нами были разработаны технологические основы создания двухтрехкомпонентных полимерных МЭ композитов на основе матрицы *PVDF*, в рамках которого была апробирована техника получения полимерных МЭ композитов в упорядочивающем магнитном поле[133–135*]. Продемонстрирована возможность управления МЭ свойствами за счет вариации типа полимерной матрицы, концентрации наполнителей из магнитных и сегнетоэлектрических частиц, а также модификации

протокола с использованием упорядочивающего магнитного поля для текстурирования микроструктуры композита[134,135*]. Общие схемы изготовления мультикалорических композитов типа связности 0-3 и 1-3, адаптированной из схемы, представленной в работе [136], приведена на рисунке 2.13.

Получение полимерных мультикалорических композитов типа связности 0-3 методом литья из раствора с последующим термически индуцированным фазовым разделением и использованием техники ракельного ножа может быть подразделено на 5 последовательных технологических шагов: подготовка базового раствора полимера, добавление наполнителей из порошков магнитных микрочастиц, смешивание, заливка финального раствора и выпаривание растворителя.



Рисунок 2.13. Общая технологическая схема получения мультикалорических композитов на основе пьезоэлектрического полимера *PVDF* (или его со-полимеров) [136*].

Шаг 1: Подготовка базового раствора полимера (рисунок 2.1а). Порошок или гранулы полимера PVDF или его со-полимеров разводятся в выбранном растворителе (или смеси растворителя) с использованием ультразвуковой ванны с подогревом ~40 ⁰C в течение времени ~45 минут. Растворители или их смесь подбирается с учетом типа полимера и формы (гранулы, порошок и др.). Одним из условием выбора растворителя является его высокая температура кипения. В случае PVDF распространен диметилформамид, порошок полимера PVDF разводится в массовом соотношении 1:10.

Шаг 2: В базовый раствор добавляются подготовленные микрочастицы магнитокалорического материла. Перед этим частицы измельчаются и просеиваются с

помощью набора сит с выбранным диапазоном ячеек. Это позволяет получить частицы с размерами в определенном диапазоне и улучшить однородность их распределения в матрице полимера. Для полимерных композитов цилиндрического типа данный этап пропускается.

Шаг 3. Полученный финальный раствор интенсивно смешивается с помощью лабораторного смесителя. Для полимерных композитов цилиндрического типа данный этап пропускается.

Шаг 4. Финальный раствор сразу после смешивание набирается в шприц-дозатор и распределяется ровным слоем с помощью специального ракеля на стеклянной подложке. Для полимерных композитов цилиндрического типа до заливки на подложке предварительно укладываются микропровода на фиксированной высоте и расстоянии друг от друга. Толщина залитого раствора определяется зазором между ножом ракеля и стеклянной подложкой. Исходя из этого, зная плотность полимера и вязкость раствора можно оценить толщину финального композита [131].

2.5. Выводы к Главе 2

- Продемонстрирована возможность использования бесконтактного метода измерения 1. температуры на основе ИК-термографии для исследований МКЭ. Для этой цели разработана установка на основе ИК-камеры с макрообъективом и источника магнитного поля 1,4 Тл на основе постоянных магнитов со структурой типа Хальбах. На примере серии образцов микропорошка сплава $LaFe_{11.4}Mn_{0.3}Si_{1.3}H_{1.6}$ и композитов на их основе измерен прямой МКЭ прямым и бесконтактным методами. Среднее значение адиабатического максимума изменения температуры исходного образца микропорошка *LaFe*_{11.4}*Mn*_{0.3}*S*i_{1.3}*H*_{1.6} составило 2,8 К при 295,5 К и находится в согласии с данными прямых контактных измерений. Показана возможность использования ИКтермографии и для исследования локального МКЭ на отдельных выбранных участках образца в микромасштабе, что может быть применено для задач картирования МКЭ в образце [111*].
- 2. На примере сплава Fe₄₉Rh₅₁ предложен и апробирован новый подход для измерения МКЭ бесконтактным методом, основанным на термооптическом эффекте («мираж-эффект»). Экспериментальные значения адиабатического изменения температуры, полученные тремя разными методами (прямой, косвенный калориметрический и «мираж-эффект») находятся в хорошем согласии между собой и сопоставимы с литературными данными полученными для образцов такого же состава и протокола

получения. Измерения, проведённые при различных скоростях прикладываемого магнитного поля (0, 1 и 770 Тл/с) показали отсутствие запаздывания сигнала с температурой образца с изменением скорости поля до 770 Тл/с в области магнитоструктурного фазового перехода[117*].

- 3. Разработана компактная лабораторная установка для исследования одиночных КЭ (МКЭ и ЭлКЭ) и МультиКЭ прямым методом под одиночным и комбинированным воздействием приложенных магнитного поля и одноосного растяжения. Измерительная установка позволяет исследовать МКЭ, ЭлКЭ и МультиКЭ в области температур 290-350 К при комбинации приложенных 1 Тл магнитного поля и одноосного растяжения ~150 МПа[105*].
- 4. Разработаны технологические основы получения полимерных мультикалорических композитов на основе PVDF с типами связности 0-3 и 1-3. Апробированы различные техники получения полимерных композитов с вариацией протокола сушки, концентрации и типа наполнителя, полимерной матрицы[133–135*].

Анализ и выбор методов получения материалов, а также экспериментальных методов их исследований был выполнен автором лично. Автору принадлежат идеи модернизации прямых контактных методов под мультикалорические измерения, описанных в параграфе 2.3.1, сборка измерительных вставок и установок была выполнена автором при помощи аспиранта Юсупова Д.М. (лаборатория физики низких температур и магнетизма Института физики им. Х.И. Амирханова ДФИЦ РАН, Махачкала, Россия). Бесконтактные измерения с использованием ИК-термометрии были выполнены автором лично, обсуждение результатов, обзор работ по бесконтактным методам – совместно с с.н.с. Каманцевым А.П. (ИРЭ им. В. А. Котельникова РАН, Москва, Россия). Бесконтактные измерения с использованием метода «мираж-эффект» выполнены совместно с коллегами из Университета Пармы (Парма, Италия). Технологические основы получения композитных материалов были разработаны автором и реализованы совместно с аспирантами и студентами НОЦ «Умные материалы и биомедицинские приложения БФУ им. И. Канта.

Глава 3. Оксидные мультикалорические материалы на основе соединений феррита висмута BiFeO3

3.1. Постановка задачи

Как уже было отмечено выше, мультиферроики — это материалы, в которых сосуществуют не менее двух из известных видов ферроупорядочений (магнитное, сегнетоэлектрическое и сегнетоэластическое) [9,10]. Это позволяет рассматривать мультиферроики как перспективные материалы для изучения мультикалорических эффектов. Исследование калорических и мультикалорических эффектов в однофазных или «природных» («natural») мультиферроиках с МЭ взаимодействием представляют особый фундаментальный научный интерес. Такие материалы, известные также как сегнетомагнетики, демонстрируют сегнетоэлектрические свойства и обладают магнитным порядком [137]. В работе [66] было обнаружено влияние МЭ взаимодействия на калорические эффекты и оценен вклад в величину эффекта от МЭ связи вблизи фазового перехода. Природа МЭ упорядочения в сегнетомагнетиках зависит от особенностей их кристаллической структуры, которые влияют на магнитную и электрическую подсистемы. Наиболее изученными сегнетомагнетиками являются перовскитоподобные соединения, существует ряд как теоретических, так и экспериментальных работ, в которых демонстрируется возможность наблюдения нескольких КЭ в сегнетомагнетиках со структурой такого типа [24,138-140].

В сегнетомагнетиках (или мультиферроиках) со структурой типа перовскита (ABO₃) магнитное упорядочение происходит за счет обменного взаимодействия электронных спинов, а сегнетоэлектрическое упорядочение является следствием перераспределения зарядов в решётке. В таких соединениях атомы в цепочках B-O-B находятся практически на одной прямой (угол 180 градусов). Когда ионы переходных элементов находятся в октаэдрических позициях B, они могут упорядочиться благодаря обменным взаимодействиям через кислород. (Рисунок 3.1).

На сегодняшний день калорические эффекты в сегнетомагнетиках изучены достаточно слабо, а их практическое применение невозможно по причине малости наблюдаемых эффектов. Помимо малых величин эффектов, существует ряд других проблем, возникающих при прямых измерениях КЭ: высокие температуры фазовых переходов, при которых чувствительность измерительных приборов недостаточна для регистрации эффекта, другая сложность связана с получением образцов и поддержанием стабильности их магнитных и диэлектрических свойств в процессе измерений, данная
проблема возникает из-за наличия примесных железосодержащих фаз, концентрация и состав



Рисунок 3.1. Схема кубической структуры типа перовскита АВО₃[141].

которых может изменяться в зависимости от условий термообработки. Несмотря на это, попрежнему остается интересной проблема изучения природы возникновения КЭ в области температур магнитных переходов, при котором наблюдается сильное МЭ взаимодействие. В качестве объектов для рассмотрения можно использовать сегнетомагнетики упорядоченные в спин-зарядовые структуры, к которым относятся соединения на основе феррита висмута *BiFeO*₃.

С учетом этих факторов, основной целью исследования в рамках настоящего раздела является изучение калорических и мультикалорических эффектов в «природных» сегнетомагнетиках со структурой типа перовскита. В качестве модельного объекта рассматриваются соединения на основе феррита висмута. Конкретными задачами в рамках поставленной цели являются:

1) исследование различных свойств образца (магнитных, диэлектрических и магнитоэлектрических) вблизи температур магнитного фазового перехода;

 Проведение расчетов для оценки различных параметров, определяющих величины наблюдаемых калорических эффектов вблизи температуры магнитного фазового перехода;

3) Создание новой и совершенствование существующих моделей для оценки КЭ вблизи температур магнитного фазового перехода на основе экспериментальных данных магнитных и электрических измерений.

3.2. Магнитокалорический эффект в BiFeO3 замещенном редкоземельными элементами

Существует ряд научных работ, посвященных изучению МКЭ в различных материалах: орторомбических фрустрированных системах $RMnO_3$ и RMn_2O_5 (R = Gd, Tb или Dy) [32,142], шпинелях MnCr₂O₄ [37] и двойных перовскитах La₂MnNiO₆ [143]. Однако помимо малых значений наблюдаемого эффекта, данные материалы обладают достаточно сложной кристаллической структурой, а синтез таких образцов без примесных фаз сопряжен с значительными трудностями. Главной же проблемой данных материалов для практического применения в системах твердотельного охлаждения являются значения температуры максимумов МКЭ, которые находятся ниже области комнатных температур. Поэтому встает вопрос поиска мультиферроиков, проявляющих КЭ при более высоких температурах, и в качестве примера таких материалов можно рассмотреть системы, упорядоченные в спин-зарядовые структуры, к которым относятся соединения на основе феррита висмута $BiFeO_3$ (BFO), такие как $R_xBi_{1-x}FeO_3$ (RBFO), в которых катионы висмута частично замещаются изовалентными катионами редкоземельных элементов R=La-Lu. Фазовый переход в таких материалах происходит при достаточно больших температурах, что в комбинации с небольшим значением МКЭ (из-за слабого магнитного порядка) ограничивает возможности экспериментальных исследований.

Анализ литературных источников показал, что МКЭ в рассматриваемых материалах на сегодняшний день изучен недостаточно хорошо [24,35,36]. Имеются данные о максимуме изменения магнитной энтропии в *BiFeO*₃, который достигает величины ΔS_{max} =8,4 Дж·кг⁻¹·K⁻¹ (H=8 Tл) при T=18 K [35] и величине ЭКЭ в твердом растворе $0,85(0,94Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3-0,06BaTiO_3)-0,15BiFeO_3$: ΔT_{max} =-0,25K (E=60 кB/см) в области T=400 K [36]. Как видно, большие изменения магнитной энтропии в *BiFeO*₃ наблюдаются при низких температурах, а значение ΔS_{max} = 1,9 Дж·кг⁻¹·K⁻¹ полученное при 223 K, существенно меньше величины ΔS_{max} = 9 Дж·кг⁻¹·K⁻¹, которая достигнута при 300 K в классическом магнитокалорическом материале Gd [144].

Как уже было упомянуто выше, синтез составов с необходимыми свойствами, остающихся стабильными при проведении экспериментов, осложняется наличием примесных железосодержащих фаз, которые могут значительно влиять на магнитные и диэлектрические свойства материала. Сложность их учета заключается в том, что при проведении высокотемпературных измерений концентрация и состав примесей могут значительно изменяться.

Целью работы в рамках настоящего подраздела является проведение экспериментального изучения магнитных свойств катионзамещенных мультиферроиков, синтезированных на основе *BiFeO₃*, а также использование модифицированной полуэмпирической модели, описывающей поведение температурной зависимости намагниченности в областях магнитных фазовых переходов, для анализа МКЭ в таких материалах.

Исходя из того, что экспериментальное изучение МКЭ связано с рядом трудностей, особенно в области высоких температур, построение такой модели даст возможность оценки границ температурных интервалов локализации МКЭ и абсолютных величин магнитокалорических характеристик вблизи магнитных фазовых переходов. Для повышения эффективности изучения КЭ данная модель может лечь в основу компьютерного эксперимента, который позволит описывать поведение температурной зависимости намагниченности в образцах.

Изоструктурные образцы $R_xBi_{1-x}FeO_3$, где R = La, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Er и x = 0.00 (BFO), 0.05 (RBFO5), 0.10 (RBFO10) были синтезированы методом твердофазных реакций в условиях холодного прессования при высоком (4 ГПа) давлении из стехиометрических смесей порошков Bi_2O_3 , La_2O_3 , Nd_2O_3 , Sm_2O_3 , Eu_2O_3 , Gd_2O_3 , Dy_2O_3 , Er_2O_3 (химически чистые 99.99%, Sigma Aldrich Chemicals). Были проведены подробные исследования структуры и состава получившихся образцов, которые подтвердили соответствие ожидаемым характеристикам [159]. Для исследования элементного состава использовали электронный микроскоп Hitachi S-3000N. Кристаллические решетки были охарактеризованы с помощью анализа дифрактограмм, полученных при комнатной температуре на дифрактометре ДРОН-3M с использованием Cu K_a -излучения. Измерения намагниченности производились по методу Фарадея при температурах 100 – 1000 K в магнитном поле с индукцией 0,86 Tл с использованием специальной температурной вставки. Точность поддержания температуры составляла не хуже 1 К.

При малых (x<0.10) степенях замещения катионов Bi^{3+} катионами редкоземельных элементов образцы RBFO кристаллизуются в ромбоэдрической R3c фазе, изоструктурной решетки BFO [145,146,155–157,147–154]. При x>0,10 в RBFO наблюдаются концентрационные переходы в *Pnma* (R=La [145], Gd [147], Dy [148], Sm [149]), Pbam (Sm[149], Nd [150]), *Pbnm* ([La [151], Sm [151,152]), *Pbn21* (Gd [153], Er [154], Eu [155]), P1

(Nd [148,156]), *C222* (La [157]) структуры, в зависимости от метода и условий синтеза, типа и содержания R-катионов. Анализ известных данных свидетельствует о том, что даже образцы одинакового состава, но синтезированные в различных условиях, проявляют многообразие структурно обусловленных физических свойств. Это связано с высокой чувствительностью структурных факторов к малым изменениям состава и типам замещающих R-катионов. Поэтому представляет интерес исследование изоструктурных образцов, синтезированных при максимально близких температурных режимах одинаковой продолжительности, в условиях заданного и контролируемого по величине приложенного давления. В качестве объектов исследования были выбраны образцы BFO, RBFO5 и RBFO10, кристаллизующиеся в R3c структуре. Результаты полнопрофильного анализа дифрактограмм по методу Ритвельда, полученные с использованием программы JANA2006 [158], приведены в таблице 3. На рисунках 3.2а-в приведены результаты анализа составов BFO, DyBFO5 и DyBFO10. В составе LaBFO10 отмечено зарождение *Phnm* фазы (Рисунок 3.2г).



Рисунок 3.2. Дифрактограммы образцов BFO (а), DyBFO5 (б), DyBFO10 (в), и LaBFO10 (г), полученные при комнатной температуре[159].

	Параметры конструкции и критерии соответствия							
Состав	<i>a</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	$V(\text{\AA}^3)$	GOF	R _p (%)	R _{wp} (%)		
BFO	5.6200	13.6920	374.5	0.05	17.09	23.01		
LaBFO5	5.5788	13.8555	373.5	0.03	8.88	15.03		
LaBFO10	5.5761	13.8364	372.6	0.04	10.53	19.41		
NdBFO5	5.5738	13.8301	372.1	0.03	10.20	14.50		
NdBFO10	5.5698	13.7933	370.6	0.04	14.31	20.86		
SmBFO5	5.5661	13.8176	370.7	0.04	12.70	18.06		
SmBFO10	5.5726	13.8232	371.8	0.04	13.37	18.65		
EuBFO5	5.5736	13.8422	372.4	1.16	12.69	18.02		
EuBFO10	5.5740	13.8298	372.1	1.19	12.34	17.86		
GdBFO5	5.5742	13.8410	372.4	0.04	11.73	18.67		
GdBFO10	5.5642	13.8039	370.1	0.04	12.79	20.26		
DyBFO5	5.5612	13.8286	370.4	0.04	11.48	16.91		
DyBFO10	5.5673	13.7907	370.2	0.04	11.26	15.41		
ErBFO5	5.5743	13.8467	372.6	0.04	9.62	12.90		
ErBFO10	5.5714	13.8397	372.0	0.04	12.60	17.78		

Таблица 3. Параметры решетки (Å) и объем элементарной ячейки (Å³) образцов RBFO после метода уточнения Ритвельда рентгеновских дифрактограмм[159*].

В результате анализа представленных дифрактограмм было показано, что следов исходных оксидов Bi_2O_3 , Fe_2O_3 и R_2O_3 , использованных для синтеза не выявлено, то есть произошло их полное их полиморфное превращение. В ряде образцов (BFO, EuBFO5, DyBFO10) присутствует примесь $Bi_2Fe_4O_9$, которая не проявляет ферро- или ферримагнитные и сегнетоэлектрические свойства при температурах, больших 250 K [160,161]. Также важно отметить, полученные дифрактограммы продемонстрировали, что при замещении катионов висмута катионами редкоземельных элементов происходит стабилизация кристаллических решеток, а получаемый образец содержит преимущественно R3c фазу.

Полученные значения параметров решеток соответствуют величинам, представленным в других работах и литературных источниках. Уменьшение рассчитанных величин постоянных решеток является следствием изменения средних величин радиусов R^{3+} катионов в ряду $La^{3+} - Er^{3+}$ (4*f*-сжатие). Происходящее при этом уменьшение объемов элементарных ячеек, связанное также с изменением длин связей и величин валентных углов Fe - O - Fe, приводит к изменению условий магнитных взаимодействий и влияет на МКЭ.

Из-за подавления спиновой циклоиды, в результате частичного замещения в ВFO катионов висмута R-катионами, а также из-за скоса AФM упорядоченных магнитных моментов в подрешетках, образованных катионами Fe^{3+} (*d*-подсистема) и R^{3+} (*f*-подсистема) в RBFO появляется слабый ферромагнитный (сФМ) момент, при этом общий вклад в полную энергию кристалла указанных спиновых подсистем складывается из:

- слагаемого, отвечающего за антисимметричный обмен, который определяет АФМ упорядочение в *d*- и *f*-подсистемах при температурах, меньших точек Нееля;

- взаимодействия Дзялошинского-Мория, (значительно меньше, чем энергия обменного взаимодействия);

- взаимодействия магнитных моментов S_i с внешним магнитным полем H.

Суммарный вклад определяется по следующей формуле [162]:

$$\Delta \mathbf{E} = \sum_{i \neq j} \mathbf{J}_{i,j} \big(\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j \big) + \sum_{i \neq j} \mathbf{D}_{i,j} \big[\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j \big] - \mu_B g_L \sum_i (\mathbf{H} \cdot \mathbf{S}_i)$$
(12)

где S_i , S_j - магнитные моменты катионов Fe^{3+} и R^{3+} , J_{ij} - обменный интеграл, D_{ij} вектор Дзялошинского-Мория (ДМ) [163,164], μ_B – магнетон Бора, g_L – фактор Ланде, H внешнее магнитное поле. Первое слагаемое в (12), обусловлено антиферромагнитным упорядочением спиновых магнитных моментов *R*-катионов, наблюдается при температурах, меньших 10 K [43], которая существенно ниже температур упорядочения *d*подсистем RBFO, так как обменное взаимодействие $R^3 - O^{2-} - R^{3+}$ слабее, чем $Fe^{3+} - O^{2-} -$ Fe³⁺ [165].

В рамках рассматриваемой феноменологической модели [166] температурную зависимость намагниченности в окрестности точки Нееля можно записать в виде следующего выражения:

$$M = \left(\frac{M_i - M_f}{2}\right) \tanh[A(T_N - T)] + BT + C$$
(13)

где M_i и M_f – точки начала и окончания температурного интервала сФМ-АФМ перехода. Величину A определяют как, где $B = \left(\frac{dM}{dT}\right)_{T_i}$, $S_N = \left(\frac{dM}{dT}\right)_{T_N}$ и $C = \left(\frac{M_i + M_f}{2}\right) - BT_N$. Величина вклада магнитной энтропии ΔS_M варьируется в зависимости от величины внешнего поля, которое изменяется от 0 до значения H_{max} :

$$\Delta S_M = \left\{ -A\left(\frac{M_i - M_f}{2}\right) \sec h^2 [A(T_N - T)] + B \right\} H_{max}$$
(14)

Максимальное значение данного вклада достигается при $T = T_N$. Величина:

$$\Delta S_{max} = \left\{ -A\left(\frac{M_i - M_f}{2}\right) + B \right\} H_{max} \tag{15}$$

а полную ширину на полувысоте пика δT_{FWHM} находят, используя выражение:

$$\delta T_{FWHM} = \frac{2}{A} \sec h \left[\sqrt{\frac{2A(M_i - M_f)}{A(M_i - M_f) + 2B}} \right]$$
(16)

Оценку эффективности магнитного охлаждения с учетом величины изменения магнитной энтропии и ее ширины на полувысоте оценивали на основании значений относительной мощности охлаждения (relative cooling power (RCP)):

$$RCP = -\Delta S_M(T, H_{max}) \cdot \delta T_{FWHM}$$
⁽¹⁷⁾

Намагниченность, связанную с изменением удельной теплоемкости, рассчитывали, используя выражение:

$$\Delta C_{P,H} = -2TA^2 \left(\frac{M_i - M_f}{2}\right) \sec h^2 \left(A(T_N - T)\right) \tanh\left(A(T_N - T)\right) H_{max} (18)$$

В работе [166] была предложена модель, позволяющая достаточно точно описывать температурные зависимости намагниченностей, в случае, если они симметричны относительно точки $M(T_N)$ (температура магнитного ФП). Модель предполагает использование в качестве параметра B чувствительность – угловой коэффициент касательной к кривой при температурах ниже температуры перехода. Однако для более точного учета физических эффектов, происходящих в области магнитного перехода необходимо модернизировать модель. С этой целью можно разбить задачу на 2 части и, рассчитав температурные зависимости намагниченностей в интервалах $T < T_N$ и $T > T_N$, «сшить» результаты моделирования в точке перехода. Это даст возможность получить зависимость, которая с достаточной точностью описывала бы поведение намагниченности в широком интервале температур.

Основанием для обоснования возможности модифицирования данной модели и физической интерпретации получаемых результатов служит тот факт, что выше точки магнитного упорядочения, вклад в результирующую намагниченность, обусловленный соответствующим процессом спиновой переориентации, элиминируется. Поведение кривой M(T), получаемой в результате моделирования на каждом из участков $T < T_N$, $T_N < T_{NI}$ и $T_{NI} < T$, при этом можно интерпретировать как результирующую намагниченность, обусловленную флуктуациями направлений спиновых моментов магнитоактивных катионов в областях соответствующих магнитных переходов. Следовательно, термодинамические характеристики, задаваемые выражениями (3.2) – (3.7) и рассчитанные в точках T_{N1} и T_{N2}, включают в себя вклады, обусловленные перестройкой спиновой структуры при двух магнитных переходах – «слабый ферромагнетик-(сФМ-АФМ) в диапазоне температур (640 – 650 К) антиферромагнетик» И «антиферромагнетик-парамагнетик» (АФМ-ПМ) в диапазоне температур (818 – 822 К). Указанный подход не противоречит модели [166], которая, по существу, является частным случаем, описывающим магнитный переход в точке T_N. На Рисунке 3.3 представлены результаты моделирования зависимости M(T) образца DyBFO5, рассчитанные в рамках предлагаемого подхода и модели [166]. Параметры модели, описывающей поведение намагниченности в области перехода сФМ-АФМ, приведены в таблице 4.

Castar	Mi	$\mathbf{M}_{\mathbf{f}}$	В	Sc	T _N
Состав	(ед.СГС/г)	(ед.СГС/г)	(ед.СГС/г•К)	(ед.СГС/г·К)	(K)
BFO	0,099	0,073	-1,2E-5	-0,0024	631
LaBFO5	0,125	0,077	-2,2E-5	-0,0020	640
LaBFO10	0,205	0,167	-3,2E-5	-0,0016	646
NdBFO5	0,116	0,086	-2,3E-5	-0,0018	610
NdBFO10	0,143	0,090	-1,2E-5	-0,0030	625
SmBFO5	0,079	0,035	-1,2E-4	-0,0016	605
SmBFO10	0,147	0,064	-3,2E-4	-0,0028	598
EuBFO5	0,255	0,198	-2,3E-4	-0,0017	631

Таблица 4. Параметры модели, описывающей температурную зависимость намагниченности в области сФМ-АФМ перехода [167*].

EuBFO10	0,313	0,226	-5,0E-4	-0,0022	628
GdBFO5	0,180	0,08	-4,1E-4	-0,0028	600
GdBFO10	0,235	0,084	-6,9E-4	-0,0035	598
DyBFO5	0,147	0,085	-9,3E-5	-0,0023	604
DyBFO10	0,209	0,117	-4,5E-4	-0,0029	596
ErBFO5	0,105	0,077	-5,8E-5	-0,0022	599
ErBFO10	0,157	0,096	-5,0E-5	-0,0025	596

Результаты моделирования кривой M(T) при переходе АФМ-ПМ подтверждают независимость параметров модели от типов и концентраций *R*-катионов. Среднее значение температуры перехода T_{N1} составляет $820\pm 2K$. При использовании средних значений величин $B=(-3,15\pm0,13)\cdot10^{-5}$ ед.СГС/г·К, $S_c=(-1,20\pm0,05)\cdot10^{-4}$ ед.СГС/г·К, полученных в результате статистической обработки соответствующих параметров, рассчитаны магнитокалорические характеристики: $-\Delta S_M = (1,03\pm0,05)\cdot10^{-4}$ Дж/кг·К, RCP = $(3,20\pm0,09)\cdot10^{-4}$ Дж/кг, $\Delta C_{P,H} = (4,80\pm0,09)\cdot10^{-3}$ Дж/кг·К, $\Delta C_{P,H} = (4,80\pm0,09)\cdot10^{-3}$ Дж/кг·К. Наличие магнитного перехода в подобных материалах при температуре 890 K, было описано в работе [168]. Вид приведенных в [168] результатов исследования магнитополевых зависимостей удельных намагниченностей образцов не подтверждают наличие ферромагнитного порядка (открытые петли ферромагнитного гистерезиса отсутствуют) в данной температурной области, что также дает основание связать данную аномалию M(T) с АФМ-ПМ переходом.



Рисунок 3.3. Температурная зависимость величины удельной намагниченности M(T) для DyBFO5:pacчеты и эксперимент[167*].

Смещение точки перехода по отношению к величинам, полученным в настоящей работе, обусловлено отличием метода синтеза образцов (Рисунок 3.3.). Температурные зависимости магнитокалорических характеристик BFO, DyBFO5 и DyBFO10 в области сФМ-АФМ перехода, представлены на рисунках 3.4–3.6.



Рисунок 3.4. Температурные зависимости величины изменения магнитной энтропии ΔS_M в BFO, DyBFO5 и DyBFO10[167*].



Рисунок 3.5. Температурные зависимости величины относительной мощности охлаждения RCP в BFO, DyBFO5 и DyBFO10[167*].

Данные кривые являются типичными по форме для всех составов, но имеют определенные отличия в зависимости от типа *R*-катионов. С ростом степени замещения наблюдаются перераспределение интенсивностей максимальных значений ΔS_M , *RCP*, $\Delta C_{P,H}$ и их сдвиг по температуре в соответствии со значениями T_N. Динамика изменения абсолютных величин данных характеристик и полной



Рисунок 3.6. Температурные зависимости величины изменения магнитной части теплоемкости $\Delta C_{P, H}$ для BFO, DyBFO5 и DyBFO10[167*].

ширины на половине максимума δT_{FWHM} от радиуса замещающего катиона представлена на Рисунках 3.7-3.10. Зависимости, полученные при разной концентрации Rкатионов, подобны. При R= Nd, Gd выделяются, соответственно, два максимума абсолютных величин ΔS_M , RCP, $\Delta C_{P,H}$. Минимальные значения вкладов ΔS_M , $\Delta C_{P,H}$ получены в составах с R = La. Низкие значения имеют место в образцах с R= Sm, Eu, Er.



Рисунок 3.7. Динамика поведения изменения магнитной энтропии ΔS_M для RBFO в области сФМ-АФМ перехода в зависимости от концентрации и типа *R*-катиона[167*].

Относительно низкие значения RCP наблюдаются в образцах BFO и ErBFO5 с узкими температурными интервалами сФМ-АФМ перехода, характеризующиеся низкими значениями δT_{FWHM} относительно пиковых величин данного параметра, наблюдаемых в соединениях с La и Gd.



Рисунок 3.8. Динамика поведения величин вкладов в теплоемкость $\Delta C_{P, H}$ для RBFO в области сФМ-АФМ перехода в зависимости от концентрации и типа R-катиона[167*].



Рисунок 3.9. Динамика поведения величин относительных мощностей охлаждения *RCP* для RBFO в области сФМ-АФМ перехода в зависимости от концентрации и типа *R*-катиона[167*].



Рисунок 3.10. Динамика поведения величины полной ширины на половине максимума (δT_{FWHM}) изменения энтропии ΔS_M для RBFO в области сФМ-АФМ перехода в зависимости от концентрации и типа R-катиона[167*].

Как показывает анализ, характерные особенности в поведении рассчитанных кристаллохимических характеристик [169] проявляют выраженные корреляции с изображенными на рисунках 3.7-3.10 экспериментальными данными: функция GII(R³⁺), описывающая зависимость индексов глобальной неустойчивости (GII) [170], рассчитанных в приближении метода сумм валентных связей [171], от типа *R*-катиона в RBFO10, имеет область минимальных значений вблизи группы катионов Nd^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+} . Наиболее устойчивыми при концентрации замещающих катионов, равной 10%, являются образцы, замещенные катионами Sm^{3+} (рисунок 3.11).



Рисунок 3.11. Кристаллохимические параметры образцов $R_{0.1}Bi_{0.9}FeO_3$ (R = La-Lu). (Рисунок адаптирован из работы [169]).

Изменение составов катионных подрешеток в значительной степени влияет на межподрешеточные R(Bi)-O-R(Bi) и внутриподрешеточные Fe - O - Fe обменные взаимодействия. Изменение длин связей Fe-O и, как следствие, величин углов Fe - O - Fe и углов наклона кислородных октаэдров (tilting angle) (Рисунок 3.11), приводит к изменению условий косвенных, через кислород, обменных АФМ взаимодействий. Искажения исходной матрицы BFO, обусловленные размерным фактором, вызывают изменения магнитокалорических характеристик. При замещении катионов $Bi^{3+} R^{3+}$ -катионами изменяются параметры элементарных ячеек кристаллических решеток. С ростом степени замещения, расстояния Fe - O увеличиваются в соединениях с R=La, Nd и,

наоборот, (сокращаются) в составах с R=Sm, Eu, Gd что соответственно уменьшает (усиливает) обменное взаимодействие между Fe - R катионами. Это приводит к соответствующему изменению намагниченности. Изменение величин углов Fe - O - Fe обусловливает соответствующие изменения как магнитных, так и магнитокалорических характеристик, малые значения которых наблюдаются в наиболее устойчивых соединениях.

Как было нами показано в [167*], модификация модели [166] позволяет учитывать эффективные вклады в термодинамические величины независимо от природы механизма спиновой реориентации, что было нами продемонстрировано для серии керамических образцов оксидных мультиферроиков $R_x Bi_{1-x} FeO_3$ (R = La, Nd, Sm, Eu, Gd, Dv, Er) [167*,172*], *EuxBi*_{1-x}*FeO*₃[173*], манганита *La*_{0.6}*Sr*_{0.15}*Bi*_{0.15}*Mn*_{1.1-x}*B*_x*O*_{3-δ}[174*] и ортоферрита $La_{0.50}R_{0.50}FeO_3$ [175*]. Данный подход может быть обобщен на любое конечное количество магнитных переходов, наблюдаемых в реальных объектах в широком температурном интервале: от гелиевых до 1000 К. Алгоритм обработки кривых M(T), легко реализуется на практике, позволяя определять абсолютную величину точки перехода с точностью, превышающей экспериментальную погрешность определения температуры. Метод может быть использован как для исследования магнитных переходов, так и для моделирования температурных зависимостей калорических характеристик при различных значениях внешнего магнитного поля. Как показывают результаты расчета, в области T_{N1} абсолютные значения ΔS_M , *RCP*, $\Delta C_{P,H}$ относительно невелики, и в исследуемых образцах при поле 0,86 Тл составляют для RCP и $\Delta C_{P,H}$, доли процента, а для - ΔS_M – единицы процента от величин соответствующих вкладов, формирующихся при сФМ-АФМ переходе. В поле 10 Тл абсолютные значения величин ΔS_M и *RCP* возрастают на порядок, которые тем менее далеки для практических приложений.

3.3. Магнитокалорический эффект в BiFeO3 замещенных Zn

Наиболее распространённой стратегией модификации $BiFeO_3$ для улучшения его МЭ свойств является изовалентное замещение, когда трехвалентный ион железа Fe^{3+} замещается трехвалентным ионом, в том числе и редкоземельным. Было показано что сосуществование магнетизма и сегнетоэлектричества в $BiFeO_3$ также возможно и при легировании двухвалентными ионами [176].

Подход с использованием аливалентного замещения Fe^{3+} в узлах *B* структуры *ABO*₃ перовскита *BiFeO*₃ активно исследуется как перспектива для оптимизации МЭ свойств и уменьшения токов утечки. Было продемонстрировано, что кислородные вакансии играют

важную роль в возникновении токов утечки в $BiFeO_3$, а замещение ионами с одинаковой валентностью может снизить концентрацию кислорода и улучшить электрические свойства[177]. С такой точки зрения исследование феррита висмута, в котором ионы Fe^{3+} замещены немагнитными Zn^{2+} ионами будет интересна как перспективна для увеличения МЭ взаимодействия. Несмотря на то, что Zn^{2+} соединения на основе $BiFeO_3$ успешно синтезируются, в литературе мало информации относительно комплексных исследований структуры, магнитных, диэлектрических и МЭ свойств, изучение влияние степени замещения ионами Zn^{2+} на эти свойства, а также природы взаимосвязи МЭ взаимодействий и КЭ эффектов, которые будут наиболее выражены в области температур фазовых переходов. В частности, в литературе отсутствуют данные по такого рода исследованиям в том числе и области температур магнитного фазового перехода.

Серия керамических образцов $BiFe_{1,x}Zn_xO_3$ (x = 0,1; 0,15 и 0,2) была получена методом сжигания раствора (solution combustion method). Для получения $BiFe_{1,x}Zn_xO_3$ прекурсоры Bi(NO₃)₃·5H₂O, Fe(NO₃)₃·9H₂O, Zn(NO₃)₂·6H₂O были использованы в качестве окислителей, а (*NH*₂*CH*₂*COOH*) использовался как топливо для сжигания [178]. Для этого были рассчитаны соотношения окислителя и сжигаемого топлива с учетом валентностей окислителей нитратов металлов и восстановителя глицина, которые затем полностью растворены в стехиометрическом соотношении. Затем смесь нагревалась до испарения излишков воды и возникновения самовозгорания. Полученные в результате реакции серии модифицированных Zn^{2+} порошков *BiFeO*₃ были перемолоты, а затем отожжены при температуре 650 ⁰C в течение 4 часов. После этого порошки гранулировались путем приложения одноосного давления и использования в качестве связки поливинилового спирта. И наконец, полученные гранулы спекались при выбранных для каждой концентрации Zn температурах в течение 30 мин: 675 ⁰C (x = 0,1); 680 ⁰C (x = 0,15); 685 ⁰C (x = 0,2).

Структура полученных образцов была исследована методом рентгеновской дифракции с использованием отфильтрованного $CuK\alpha I$. Морфология поверхности керамики изучалась на сканирующем электронном микроскопе LEO-1450 с микрозондовым анализатором ISYS с системой EDX (Leica Micro-systems Wetzlar Gmbh, Германия). Мессбауэровские спектры были измерены с помощью спектрометра MC1104Em с источником гамма-излучения *57Co* в *Cr*-матрице. Теплофизические исследования были выполнены с помощью дифференциального сканирующего калориметра NETZSCH 204 F1 *Phoenix*. Скорость изменения температуры при калориметрических измерениях составила 5 К/мин. Диэлектрические измерения проводились на LCR-метре, электрические контакты

наносились серебряной пастой на образец в форме плоского конденсатора с обеих сторон. Измерения намагниченности были выполнены с помощью вибрационного магнитометра LakeShore 7400.



Рисунок 3.12. Результаты исследований структуры *BiFe*_{0.85}*Zn*_{0.15}*O*₃: а) СЭМ-изображение, б) Мессбауэровские спектры, измеренные при комнатной температуре[179*].

На рисунке 3.12 приведены результаты исследований структуры образца $BiFe_{0.85}Zn_{0.15}O_3$, выполненные с помощью сканирующей электронной микроскопии (а) и мессбауэровской спектроскопии при комнатной температуре. Исследования морфологии поверхности образцов, проведённые с помощью СЭМ, показали, что что керамика состоит из крупных зерен (~1 мкм), которые окружены зернами небольшого размера (~200 нм). Рентгеноструктурный анализ показал, что все образцы имеют ромбоэдрическую структуру перовскита с присутствием примесных фаз, среди которых удалось идентифицировать Bi₁₂(Bi_{0.5}Fe_{0.5})O_{19.5} (рисунок 3.13.) [178].



Рисунок 3.13. Рентгенограммы образцов $BiFe_{1-x}Zn_xO_3$ (x=0,1; 0,15;0,2). «+» - пик, соответствующий присутствию примесной фазы $Bi_{12}(Bi_{0.5}Fe_{0.5})O_{19.5}[180^*]$.

Стоит отметить, что наличие примесных железосодержащих фаз является одной из проблем в получении BiFeO₃ и зависит от ряда технологических параметров синтеза и постобработки. В работе [181*] нами было показано влияние отжига на микроструктуру, фазовый состав и магнитные и свойства керамики BiFe_{1-x}Zn_xO₃. Мессбауэровский спектр также подтверждает наличие примесных фаз. Например, мессбауэровские спектры *BiFe*_{0.85}*Zn*_{0.15}*O*₃ рисунок 3.12(б)) представляют собой суперпозицию двух зеемановских секстетов И двух парамагнитных дублетов [179*]. Дублеты соответствуют железосодержащим примесным фазам, которые часто появляются при синтезе BiFeO3 [123,182]. Секстеты имеют одинаковый изомерный сдвиг, соответствующий Fe³⁺ в октаэдрическом окружении, что характерно для соединений со структурой перовскита [183]. Наличие двух секстетов объясняется структурой спиновой циклоиды [123,182,183].



Рисунок 3.14. Температурные зависимости намагниченности, теплоемкости (б) и диэлектрической проницаемости (а) для образца $BiFe_{0.9}Zn_{0.1}O_3$. Температурные зависимости намагниченности, теплоемкости (г) и диэлектрической проницаемости (в) для образца $BiFe_{0.85}Zn_{0.15}O_3$ [180*].

Температурные зависимости намагниченности в магнитном поле 0,6 Тл для всех образцов приведены на рисунках $3.14(6, \Gamma)$ и 3.15(6). Кривые зависимости намагниченности от температуры для всех образцов демонстрируют аномалию при 630 К, которая соответствует антиферромагнитному фазовому переходу T_N . С увеличением концентрации

легирующего Zn^{2+} для серии $BiFe_{1-x}Zn_xO_3$ температура Нееля T_N смещается в сторону комнатных температур. Удельная теплоемкость C_P для всех серий образцов измерялась в диапазоне температур 300-800 К с помощью дифференциального сканирующего калориметра [184*]. Аномалии на температурных зависимостях C_P подтверждают наличие фазового перехода из антиферромагнитного в парамагнитное состояние для всех образцов, которые коррелируются с данными магнитных измерений M(T).



Рисунок 3.15. Температурные зависимости намагниченности, теплоемкости (б) и диэлектрической проницаемости (а) для образца *BiFe*_{0.8}*Zn*_{0.2}*O*₃[180*].

Сдвиги T_N на температурных зависимостях намагниченности и удельной теплоемкости при изменении содержания замещения Zn могут быть обусловлены увеличением параметров решетки элементарной ячейки. Поскольку ионный радиус Zn^{2+} немного больше, чем у Fe^{3+} , и, следовательно, наблюдалось увеличение постоянных решетки 'a' и 'c'. Кроме того, изменения в соотношении c/a из-за замещений Zn не должны влиять на кристаллическую структуру $BiFeO_3$. При сравнении наших результатов с температурой T_N для твердых растворов $Bi_{1-x}A_XFeO_3$, было замечено, что T_N сильно зависит от температуры концентрации x [124,185]. Так, например, при сравнении температур магнитного упорядочения T_N между системами $Bi_{1-x}A_XFeO_3$ (A = La, Nd, Gd) и $BiFe_{1-x}Zn_xO_3$, мы можем отметить более сильную зависимость T_N от концентрации x для $Bi_{1-x}A_XFeO_3$. Сдвиги T_N для $Bi_{1-x}La_XFeO_3$ [185] в диапазоне концентраций x=0,1-0,2 составляют 10 K, в то время как аналогичные сдвиги для системы $BiFe_{1-x}Zn_xO_3$, замещенной железом, составляют около 1,6 К. Наблюдаемый небольшой сдвиг в T_N может быть обусловлен небольшой разницей между ионным радиусом Zn^{2+} и Fe^{3+} , что приводит к незначительным изменениям в структуре.

Температурная зависимость диэлектрической проницаемости $\varepsilon(T)$ образцов *BiFe_{1-x}Zn_xO₃* при частоте 1 кГц показана на рисунках 3.14(а, в) и 3.15(а). Аномалии на $\varepsilon(T)$ отчетливо наблюдаются вблизи температуры антиферромагнитного перехода T_N для образцов с *x*=0,1 и 0,15[180*]. Эти диэлектрические аномалии аналогичным образом наблюдались в мультиферроиках, таких как *YMnO₃*, *BiMnO₃* и *BiFeO₃*, и являются признаком существования магнитоэлектрической связи [186*–188].

Аномалии диэлектрических свойств вблизи точки магнитного фазового перехода рассмотрены в рамках теории Гинзбурга-Ландау, которая была могут быть модифицирована в работе Г. Смоленского и И. Чупис [189]. Например, в другом мультиферроидном материале BiMnO₃ происхождение аномалии было объяснено как результат магнитного упорядочения магнитоэлектрических материалов с $T_N < T_E$ (T_N – температура магнитного фазового перехода и T_E – температура сегнетоэлектрического фазового перехода) [188]. В таком случае скачок диэлектрической восприимчивости мультиферроиков при температуре магнитного перехода может быть определен как фазовый переход второго порядка по аналогии с пиком теплоемкости при фазовых переходах второго порядка в рамках термодинамических соотношений. Термодинамический потенциал Ф в мультиферроике на основе BiFeO₃ может быть записан в виде:

$$\Phi = \Phi_0 - \alpha P^2 + \frac{\beta}{2} P^2 - PE + \alpha' M^2 + \frac{\beta'}{2} M^4 - MH + \gamma P^2 M^2$$
(19)

где М и Р – намагниченность и поляризация соответственно. Φ , γ , β , α , β' , α' - функции температуры. В уравнении (3.8) магнитоэлектрическое взаимодействие определяется из части $\gamma P^2 M^2$. В этом случае диэлектрическая восприимчивость $\chi^{\rm E}(T)$ была определена как

$$\chi^E(T) = \frac{\partial \Phi^2}{\partial P^2} \tag{20}$$

Ниже T_N изменение диэлектрической проницаемости $\Delta \varepsilon$, полученное как $\Delta \varepsilon = \varepsilon_0 - \varepsilon$, где ε_0 – диэлектрическая проницаемость, полученная в результате экстраполяции экспериментального значения при высокой температуре из парамагнитного состояния в низкие температуры, когда *T* < *T_N*, *ε* – измеренное значение диэлектрической проницаемости при низкой температуре.

В случае *BiFeO*₃, когда T_N и T_E достаточно удалены друг от друга, зависимостью электрических параметров от температуры вблизи T_N можно пренебречь. Используя формулу $\Delta \varepsilon = 4\pi \Delta \chi^E$ и уравнения (3.8) и (3.9), можно сделать вывод, что изменение диэлектрической проницаемости $\Delta \varepsilon$ пропорционально квадрату намагниченности

$$\Delta \varepsilon \sim \gamma M^2 \tag{21}$$

Различия диэлектрической проницаемости $\Delta \varepsilon$ в зависимости от квадрата намагниченности M^2 для образцов с х=0,1 и 0,15 показаны на Рисунке 3.16.

Это показывает, что $\Delta \varepsilon$ является линейной функцией M^2 в интервале температур 350 – 500 К. Можно сделать вывод, что наличие магнитоэлектрической связи $BiFe_{1-x}Zn_xO_3$ в области температуры магнитного фазового перехода было подтверждено небольшой аномалией на $\varepsilon(T)$ и линейной зависимостью между $\Delta \varepsilon$ и M^2 . Теоретические предположения Смоленского и его коллег также были подтверждены на других МЭ материалах, таких как



Рисунок 3.16. Соотношение между $\Delta \varepsilon$ and M^2 в диапазоне температур 350–500 К для образцов (а) $BiFe_{0.9}Zn_{0.1}O_3$ и (б) $BiFe_{0.85}Zn_{0.15}O_3[180^*]$.

поликристаллические *GaFeO*₃ [190], *BiMnO*₃ [188] и монокристаллический *Pb*(*Fe*_{1/2}*Nb*_{1/2})*O*₃ [191].

Таким образом, можно заключить что одним из экспериментальных способов подтверждения наличия МЭ взаимодействия в области температуры магнитного фазового перехода являются аномалии диэлектрической проницаемости, что и наблюдалось нами в работах [180*,186*,192*].

Далее в области этих температур рассмотрим МКЭ для системы $BiFe_{1-x}Zn_xO_3$. Для расчета температурных зависимостей намагниченности и изменения магнитной энтропии образцов мультиферроиков $BiFe_{1-x}Zn_xO_3$ нами была использована модель, описанная работе[166] с учетом модификаций, предложенных нами в **параграфе 3.2**. На рисунке 3.17



Рисунок 3.17. Кривые температурных зависимостей намагниченности образцов *BiFe*_{1-x}*Zn*_x*O*₃ в магнитном поле 0,6 Тл (а – х=0,1; б – х=0,15; в – х=0,2; точки – эксперимент, прерывистая линия – результаты расчетов)[181*].

приведены температурные зависимости экспериментальных и расчетных значений намагниченности исследованных образцов, которые достаточно хорошо согласуются между собой [181*]. В таблице 5 приведены параметры расчетной модели для образцов *BiFe_{1-x}Zn_xO₃* в магнитном поле 6 Тл.

Таблица 5. Параметры расчетной модели для образцов *BiFe_{1-x}Zn_xO₃* в магнитном поле 6 Тл[181*].

X	Mi	$\mathbf{M}_{\mathbf{f}}$	T _N	В	Sn
	(ед.СГС/г)	(ед.СГС/г)	(К)	(ед.СГС/г*К)	(ед.СГС/г*К)
0,10	0,0814	0.0745	631	-3,03*10 ⁻⁶	-9,29*10 ⁻⁴

0,15	0,1026	0,093	629	-7,82*10 ⁻⁶	-9,18*10 ⁻⁴
0,20	0,0715	0,0639	629	-3,55*10 ⁻⁶	-9,06*10 ⁻⁴

На рисунке 3.18 приведены расчетные значения изменения энтропии ΔS_M в зависимости от температуры, полученные на основе исходных экспериментальных параметров намагниченности. Для составов с x=0,15 и x=0,2 наблюдается схожее поведение ΔS_M , что связано с близкими температурами антиферромагнитного перехода.



Рисунок 3.18. Расчетные значения изменения энтропии ΔS_M в зависимости от температуры, полученные на основе исходных экспериментальных параметров намагниченности керамики $BiFe_{1-x}Zn_xO_3$ [181*].

На рисунках 3.19 и 3.20 приведены температурные зависимости расчетных значений относительной мощности охлаждения *RCP* и изменения магнитной части теплоемкости. Значения *RCP* ожидаемо невелики, что следует из данных по намагниченности и изменению энтропии, а магнитная теплоемкость демонстрирует типичное для магнитных материалов поведение. Все данные получены для магнитного поля 6 Тл.



Рисунок 3.19. Температурные зависимости расчетных значений изменения магнитной части теплоемкости керамических образцов $BiFe_{1-x}Zn_xO_3$ в магнитном поле 6 Тл[181*].



Рисунок 3.20. Температурные зависимости расчетных значений относительной мощности охлаждения *RCP* керамических образцов $BiFe_{1-x}Zn_xO_3$ в магнитном поле 6 Тл[181*].

Концентрационные зависимости основных магнитных характеристик представлены в таблице 6. Оценка их абсолютных значений во внешнем магнитном поле 6 Тл свидетельствует, что данные материалы малопригодны для практического использования.

	-ΔS _{max}	δТ _{FWHW}	$\Delta C_{p,H}$	RCP _{max}
X	(Дж/кг*К)	(K)	(Дж/кг*К)	(Дж/кг)
0,10	0,006	4,90	0,0027	0,027
0,15	0,006	6,92	0,0027	0,038
0,20	0,005	5,65	0,0004	0,022

Таблица 6. Прогнозируемые величины магнитокалорических характеристик для керамических образцов *BiFe_{1-x}Zn_xO₃* в магнитном поле 6 Тл.[181*].

Обращает на себя внимание наличие определенных корреляций в поведении данных величин в зависимости от степени замещения. В среднем, если не рассматривать незначительную немонотонность их изменения, с ростом х температура Нееля уменьшается, а величины δT_{FWHW} и *RCP* возрастают, проходя через относительные максимумы при x=0,15. Обращает на себя внимание тот факт, что магнитный переход происходит в узких температурных интервалах. С ростом степени замещения катионов висмута температуры, отвечающие максимальным значениям рассчитанных характеристик, монотонно практически линейно уменьшаются. Разброс значений температур, соответствующих максимальным значениям *RCP* и ΔS_{max} составляет от 630,5 K (x = 0,10) до 628,6 K (x = 0,20). Для вклада $\Delta C_{p,H}$ данный интервал изменяется

соответственно от 630,7 до 629,1 К. Значения вкладов ΔS_{max} и $\Delta C_{p,H}$ практически не зависят от концентрации катионов цинка.

Замещение магнитоактивных катионов железа диамагнитными катионами цинка, вызывает снижение абсолютных величин удельных намагниченностей в образцах. Также при этом происходят изменения в кристаллической решетке: средний эффективный радиус катиона в В-подрешетке уменьшается и изменяются величины углов Fe - O - Zn, возрастает степень искажения кристаллической решетки, и, следовательно, изменяются условия и интенсивности косвенного (через анионы кислорода) магнитного взаимодействия катионов железа типа Дзялошинского-Мория, что может объяснить наблюдаемое снижение температур Нееля с ростом содержания катионов цинка.

3.4. Магнитокалорический и электрокалорический эффекты в BiFeO3

В предыдущих **параграфах 3.2 и 3.3**. нами была предложена расчетная модель для оценки изменения магнитной энтропии на основе экспериментальных данных намагниченности в области температуры магнитного фазового перехода в соединениях на основе феррита висмута *BiFeO₃*. Кроме того, экспериментально были обнаружены аномалии диэлектрической проницаемости в области температуры магнитного фазового перехода, что подтверждает наличие сильной МЭ взаимосвязи в этой области. С другой стороны, интересным является вопрос о возможности наблюдения отклика ЭКЭ в области магнитного фазового перехода, где выражена взаимосвязь магнитное и электрической подсистем характерных для мультиферроиков. С учетом этого была поставлена задача на основе имеющихся расчетно-теоретических подходов оценить МКЭ и ЭКЭ в области температур магнитного перехода для оксидных мультиферроиков и в качестве модельного объекта использован феррит висмута[194*].

Феррит висмута является одним из хорошо изученных оксидных мультиферроиков с температурами магнитного (AФМ-ФМ) ~370°С и электрического (CЭ-параэлектрик) ~830 °С. Кристаллическая структура $BiFeO_3$ имеет структуру типа перовскита с ромбоэдрически искаженной ячейкой (пространственная группа симметрии R3c), где ионы висмута Bi^{3+} расположены в вершинах кубической элементарной ячейки, в центре которой находится ион железа Fe^{3+} . При этом структуру можно представить как состоящую из октаэдров FeO_6 , где ионы железа располагаются в центрах октаэдра, а в полостях между октаэдрами расположены ионы Bi^{3+} (рисунок 3.21).



Рисунок 3.21. Кристаллическая структура *BFO*, сегнетоэлектрическая поляризация (стрелка) и антиферромагнитные плоскости (заштрихованные плоскости)[193].

Керамический образец $BiFeO_3$ (BFO) был получен твердофазным методом из оксидов Bi_2O_3 , Fe_2O_3 с холодным прессованием под давлением 4 ГПа. Морфология, структура и фазовый анализ были изучены на основе методов рентгеновской дифракции, энергодисперсионной спектроскопии и сканирующей электронной микроскопии, которые подтвердили получение образца соответствующему соединению феррита висмута. Диэлектрическая проницаемость измерялась с помощью LCR-метра по мостовой схеме. Для температурных измерений диэлектрической проницаемости была изготовлена специальная термоизолированная камера с возможностью поддержания выбранной температуры не хуже 1 градуса. Температорного магнитометре методом Фарадея с точностью поддержания температуры не хуже 1 градуса в магнитном поле 0,86 Тл.



Рисунок 3.22. Температурные зависимости намагниченности (а) и изменения магнитной энтропии (б) в магнитном поле 0,86 Тл[194*].

Температурные зависимости намагниченности M(T) для образца ВFO, измеренные в магнитном поле 0,86 Тл приведены на рисунке 3.22 (а). В области 631 К наблюдается отчетливый максимум, который соответствует переходу из АФМ в ПМ состояние и находится в согласии с литературными данными. С использованием данных температурных измерений намагниченности M(T) было рассчитана изменение магнитной энтропии ΔS_M на основе модели, использованной нами в работах для оценки магнитокалорических параметров, которая детально описана в **параграфе 3.2.** Параметры модели BFO, использованные для расчета изменения магнитной энтропии приведено в таблице 7.

Таблица 7	Параметр	ы модели BFO	для оценки	МКЭ из данных	намагниченности	[194*].
-----------	----------	--------------	------------	---------------	-----------------	---------

Состав	Mi	$\mathbf{M}_{\mathbf{f}}$	В	Sc	T_N
	(ед.СГС/г)	(ед.СГС/г)	(ед.СГС/г*К)	(ед.СГС/г*К)	(K)
BFO	0,099	0,073	-1,2*10 ⁻⁵	-0,0024	631

Как показывают результаты расчетов, представленные на рисунке 3.226, в области магнитного фазового перехода абсолютное изменения магнитной энтропии $|\Delta S_M|$ демонстрирует максимум максимальное значение, хотя наблюдаемые величины ΔS_M малы для практических приложений. Диэлектрическая проницаемость, измеренная на частоте 100 кГц демонстрирует излом, подтверждающий более выраженную МЭ связь в области магнитного перехода (рисунок 3.23(а)).



Рисунок 3.23. Диэлектрической проницаемость (a) и адиабатическое изменение температуры (б) в электрическом поле E=10 кВ/см в зависимости от температуры в режиме нагрева[194*].

Излом диэлектрической проницаемости в области температуры магнитного перехода, который сопровождается аномалиями магнитной восприимчивости, теплового

расширения и теплоемкости был нами использован как один из способом подтверждения МЭ природы образцов BFO [123*,124*,186*].

Известно, что адиабатическое изменение температуры ΔT_{AD} для ЭКЭ может быть оценено косвенным методом из соотношения:

$$\Delta T_{AD} = -\int_{E1}^{E2} \frac{T}{\rho c_P} \left(\frac{\partial D}{\partial T}\right)_E dE$$
(22)

где ρ – удельное сопротивление, а *c*_P – удельная теплоёмкость. Электрическое смещение, *D* в формуле (22) определяется соотношением (23) и является функцией остаточной поляризации *P*_r и диэлектрической проницаемости *ε*_r:

$$D = P_r + \varepsilon_r \varepsilon_0 E \tag{23}$$

Формула (22) с учетом (23), где *P_r* в параэлектрической фазе равна нулю, примет вид:

$$\Delta T = -\frac{\varepsilon_0 T}{\rho c_P} \int_{E1}^{E2} \left(\frac{\partial \varepsilon_r(E,T)}{\partial T} \right)_E E dE, \qquad (24),$$

где $\varepsilon_r(E,T)$ – диэлектрическая проницаемость, которая является функцией электрического поля и температуры.

Для обычных сегнетоэлектриков закон Кюри-Вейса выполняется при температуре выше температуры Кюри-Вейса:

$$\varepsilon_r(T) = \frac{1}{\varepsilon_0 \beta(T - T_0)},\tag{25},$$

где β – квадратичный коэффициент в плотности свободной энергии Ландау-Девоншира-Гиббса. Формула (25) показывает зависимость диэлектрической проницаемости от температуры. Что касается ее связи с электрическим полем, то она нелинейна и может быть выражена следующей формулой:

$$\varepsilon_r(E) = \frac{\varepsilon(T,O)}{\{1+3\gamma[\varepsilon_0\varepsilon(T,O)]^3 E^2\}^{\frac{1}{3}}}$$
(26),

где *γ* – биквадратичный коэффициент в плотности свободной энергии Ландау-Девоншира-Гиббса. Таким образом, с учетом формул (22-26) адиабатическое изменение температуры может быть представлено в следующем виде:

$$\Delta T = \frac{1}{2} \frac{\varepsilon_0}{\rho c_P} \frac{\beta}{\gamma} T (T - T_0)^2 \left\{ \frac{1}{\varepsilon_0 \beta (T - T_0)} - \frac{1}{[\varepsilon_0^3 \beta^3 (T - T_0)^3 + 3\varepsilon_0^2 \gamma E^2]^{\frac{1}{3}}} \right\}$$
(27).

Выражение (26) дает возможность оценки ΔT_{AD} для ЭКЭ на основе данных температурных измерений диэлектрической проницаемости $\varepsilon_r(E,T)$, зная β квадратичный и γ биквадратичный коэффициенты Ландау-Девоншира-Гиббса [195]. Данная модель для расчета оценок ЭКЭ по данным диэлектрических измерений была предложена в работе [195] и применена для известных материалов – титаната бария и поливинилденфторида. Одним из недостатков данного подхода является проблема корректного определения коэффициентов β и γ . Модель также не учитывает нелинейную зависимость диэлектрической проницаемости от электрического поля. Для наших расчетов коэффициенты β и γ составили β =9·10⁵ и γ =9·10⁸ и подбирались с учетом имеющихся данных о магнитных и теплофизических свойствах материала с порядком, близким к титанату бария – составу с близкой кристаллической структурой.

На рисунке 3.23(б) представлена температурная зависимость адиабатического изменения температуры $\Delta T_{\Im K \Im}$ в феррите висмута, полученная с помощью приведенной модели, эта зависимость имеет максимум при температуре магнитного перехода, что связано с МЭ взаимодействием, проявляющимся в этой области, однако величина этого максимума ЭКЭ достаточно небольшая. На значение максимума оказывают влияние различные факторы, для феррита висмута слабые электрокалорические свойства объясняются наличием высоких токов утечки при больших температурах, деполяризацией, фазовой неоднородностью и некоторыми другими эффектами. В рамках настоящей работы, было проведено теоретическое изучение и обоснование возможности сосуществования МКЭ и ЭКЭ в области температуры фазового перехода для феррита висмута.

3.4. Выводы к Главе 3

1. Усовершенствована расчетная модель, которая на основе температурных зависимостей намагниченности позволяет оценить величину максимума изменения магнитной энтропии в области температур ФП типа «антиферромагнетикпарамагнетик» и «слабый ферромагнетик-антиферромагнетик». Расчеты изменения магнитной энтропии в области температур магнитного перехода выполнены на серии мультиферроиков феррита висмута с различными редкоземельными добавками. Для всех изученных образцов в области температуры перехода обнаружен максимум абсолютного значения изменения магнитной энтропии, который зависит как от типа замещающего редкоземельного иона, так и его концентрации. Несмотря на то, что наблюдаемые значения изменения магнитной энтропии малы, а максимумы находятся вдали от комнатных температур, предложенный расчетный подход может быть

использован для предварительной оценки магнитокалорических параметров перспективных магнитных материалов [167*].

- 2. Обнаружены аномалии на температурной зависимости диэлектрической проницаемости вблизи температуры магнитного перехода АФМ-ПМ для соединений на основе феррита висмута $BiFe_{1-x}Zn_xO_3$, в которых трехвалентный ион железа Fe^{3+} замещен двухвалентным ионом цинка Zn^{2+} . Наблюдаемый эффект обусловлен сильной МЭ связью между электрическим и магнитным упорядочением в области температур ФП характерной для мультиферроиков на основе феррита висмута. МЭ природа взаимодействий также подтверждена из линейной зависимости между скачком диэлектрической проницаемости $\Delta \varepsilon$ и квадратом намагниченности M^2 и согласуется с теорией Гинзбурга-Ландау для фазового перехода второго рода[180*].
- 3. Обнаружено сосуществование максимумов МКЭ и ЭКЭ в области температуры магнитного перехода АФМ-ПМ ~631 К в феррите висмута, что обусловлено более выраженным МЭ взаимодействием в этой области и подтверждается аномалией диэлектрической проницаемости в области температуры магнитного перехода АФМ-ПМ. Наблюдаемые парные калорические эффекты могут быть отнесены к мультикалорическим, а феррит висмута к мультикалорику[194*].

Объекты исследования получены и охарактеризованы коллегами из НИИ Физики Южного федерального университета (Ростов-на-Дону, Россия). Брестского государственного университета (Брест, Республика Беларусь) и Университета Северной Maxapaштры (North Maharashtra University) (Махараштра, Индия). Автором выполнены комплексные исследования теплофизических, диэлектрических, магнитных И магнитоэлектрических свойств объектов исследования. Расчетные оценки магнитокалорических параметров выполнены совместно с к.ф.-м.н., доцентом Макоед И.И. (Брестский государственный университет).

Глава 4. Калорические и мультикалорические эффекты в сплавах на основе FeRh

4.1. Постановка задачи

Как было нами отмечено в выводах к Главе 1, однофазные мультикалорические материалы (нами отмечены также «природные»), в которых сосуществует магнитное и сегнетоэластическое упорядочение в области температур близких к комнатным, являются одними из перспективных для приложений на основе твердотельного охлаждения. При этом наиболее значительные КЭ и МультКЭ демонстрируют мультикалорики на основе магнитных материалов с ФП I рода. Одними из актуальных проблем в исследовании природы КЭ и МультиКЭ в материалах с ФП I рода являются:

1. Сложная постановка эксперимента, в котором должны быть технически реализованы возможности комбинации приложения магнитного поля и механического воздействия с целью получения желаемого эффекта.

2. Подбор материалов с «гигантскими» калорическими эффектами под тот диапазон температур, в которых могут быть использован с эксперимент с комбинированным приложением внешних воздействий, поскольку техническая реализация таких решений сопряжена с определенными сложностями. Например, в области криогенных температур-это подбор сред, передающих изотропное сжатие.

Обзор литературы, проведенный в Главе 1 по данной теме, показывает, что подобные эффекты в «природных» мультикалориках на основе материалов с ФП I рода недостаточно изучены. Стоит также обратить внимание на сценарии приложения внешних воздействий, среди которых можно выделить два подхода: одновременное и последовательное. По последовательному сценарию приложения внешних воздействий имеется ряд работ, в которых реализованы подходы, в которых изучены калорические и мультикалорические эффекты под действием магнитного поля и гидростатического давления, а также магнитного поля и одноосного сжатия. Использование сценария с одновременным приложением внешних воздействий преимущественно ограничено работами по исследованию сплавов Гейслера, в которых исследуется МКЭ под постоянным одноосным сжатием. В то же время, актуальным было исследование мультикалорических эффектов, когда приложенные внешние воздействия меняются одновременно или с незначительным сдвигом по временной развертке. В литературе отсутствуют данные по такому типу экспериментов, в первую очередь из-за сложности постановки эксперимента. С учетом этих факторов, целями исследований Главы 4 являлись:

1. Исследование калорических и мультикалорических эффектах в магнитных материалах с ФП I рода под одиночным и комбинированным воздействием внешних полей (магнитное поле и гидростатическое давление). Кинетика фазового перехода под действием магнитного поля и гидростатического давления.

2. Изучение природы одиночных калорических и мультикалорических эффектах в магнитных материалах с ФП I под воздействием магнитного поля и одноосного растяжения, приложенных в различных режимах.

В качестве объектов исследования для этой цели были выбраны сплавы на основе FeRh с составами $Fe_{49}Rh_{51}$ и $Fe_{48}Rh_{52}$, магнитная микроструктура, намагниченность и МКЭ в области температуры ФП I рода, которых были изучены в работах [196*,197*]. В частности, в работе [196*] нами были получены новые данные по исследованию магнитного $\Phi\Pi$ І рода в *Fe*₄₉*Rh*₅₁ с использованием широкопольной керровской микроскопии, а в [197*] прямым методом был измерен МКЭ в импульсных магнитных полях до 50 Тл. Кроме того, был исследован МКЭ в Fe48Rh52 под действием циклического магнитного поля и обнаружена взаимосвязь деградации МКЭ от условий термообработки образца и его микроструктуры[198*]. Было показано, что кратковременный отжиг при 500 °C позволяет восстановить исходные значения МКЭ и может бы использовано для восстановления магнитокалорических свойств, полученных после магнитного циклирования. Математические подходы, предложенные к описанию процессов деградации МКЭ при циклировании помогут оценить степень деградации МКЭ магнитокалорических материалов с ФП I рода. Все полученные результаты были использованы для дальнейших исследований сплавов *FeRh* и учтены в реализованных протоколах термообработки.

4.2. Мультикалорический отклик в Fe₄₉Rh₅₁: комбинация магнитного поля и изотропного сжатия

Сплавы на основе *FeRh* с составом, близким к эквиатомным, упорядоченные в структуру *CsCl* типа, характеризуются магнитным ФП I рода из антиферромагнитного (АФМ) состояния в ферромагнитное (ФМ) [199]. Эти сплавы демонстрируют скачкообразный рост намагниченности и параметра решетки без изменения симметрии кристалла в области температуры ФП I рода T_m [200], который можно отнести к магнитообъемному эффекту при метамагнитном изоструктурном фазовом переходе (МИФП). С фундаментальной точки зрения сплавы на основе *FeRh* являются интересными объектами исследования для физики фазовых переходов благодаря сильной взаимосвязи

магнитных свойств и структуры, а также эффектам, возникающим в результате этого. Простота кристаллической структуры и близость температуры фазовых превращений к комнатным позволяет делает его удобным для построения различных моделей, описывающих динамику и кинетику фазового перехода. Существуют различные способы управления температурой $\Phi\Pi$ в сплавах *FeRh*, такие как магнитное поле [201] гидростатическое давление [202], механическая деформация, вызванная электрическим полем (обратный пьезоэлектрической эффект) [104,203,204], термообработка [129,205], химическое замещение [206] и ионное облучение [207].

Комплексные исследования структуры, магнитных и упругих свойств сплавов на основе *FeRh* одной из первых были проведены для состава *Fe₅₀Rh₅₀* [199], в которой были оценены сдвиги температуры перехода на единицу величины приложенного внешнего поля dT_m/dP и $dT_m/\mu_0 dH$ под действием гидростатического давления P и магнитного поля $\mu_0 H$. Для сплавов на основе FeRh в окрестности температуры МИФП характерен резкий рост намагниченности в узком интервале температур (до 130 ед. СГС/г) в результате перехода их АФМ состояния в ФМ [41], который изотропным увеличением объема элементарной ячейки на ~1% [199], а также аномальным изменением теплофизических свойств (удельная теплоемкость, тепловое расширение) [208]. Для сплавов на основе FeRh также характерно «гигантское» изменение коэффициента магнитострикции в области температуры перехода, что было одним из первых продемонстрировано на образце $Fe_{50}Rh_{50}$ в магнитных полях до 15 Тл [209]. Фазовые диаграммы зависимости температуры перехода от давления (*P-T*) и магнитного поля ($\mu_0 H$ -T) для сплавов FeRh упорядоченных в структуру типа CsCl хорошо изучены в широком интервале внешних полей и представляют собой обобщенные данные теоретических расчетов и результатов экспериментов [14,210,211]. Например, диаграммы P-T и $\mu_0 H-T$, полученные на основе экспериментальных данных для сплава $Fe_{49}Rh_{51}$, ограничены гидростатическим давлением до 5 кбар [14] и магнитными полями до 6 Тл [20].

Одними из уникальных свойств, характерных для сплавов *FeRh*, являются «гигантские» калорические и мультикалорические эффекты [14,20,22,42,43,210]. Из одиночных КЭ можно отнести обнаруженные в них «гигантские» значения МКЭ [42], ЭлКЭ [43] и БКЭ [20] в области температур МИФП. Намагниченность образца сплава *Fe48Rh52* в импульсных полях до 30 Тл впервые была исследована в работе[212], из которых были определены температурные зависимости разницы свободной энергии $\Delta F(T)$ между ФМ и АФМ состояниями и критического поля перехода $H_c(T)$. К сплавам FeRh относятся рекордные значения экспериментально обнаруженного МКЭ: $\Delta T_{AD} = -12,9$ К ($\mu_0 \Delta H = 1,95$ Тл) в образце сплава *Fe49Rh51* [42,213] и $\Delta T_{AD} = -20,2$ К ($\mu_0 \Delta H = 8$ Тл) в образце сплава

 $Fe_{48}Rh_{52}$ [214]. Кроме того, МКЭ был исследован прямым методом в импульсных полях $\mu_0\Delta H = 50$ Тл в сплаве $Fe_{49}Rh_{51}$ [197*]. БКЭ в сплавах $Fe_{49}Rh_{51}$ исследовали при гидростатическом давлении до 2,5 кбар [20,21]. Влияние магнитного поля и гидростатического давления на МИФП посредством измерений электрического сопротивления было продемонстрировано в сплавах ($Fe_{1-x}Ni_x$)49 Rh_{51} при гидростатическом давлении до 13 кбар [215], а также в сплаве $Fe_{48}Rh_{52}$ при приложенном магнитном поле до 8 Тл [216].

Одним из многообещающих подходов твердотельного охлаждения, основанного на тепловых эффектах, является мультикалорическое, основанное на сочетании различных внешних полей (магнитных, механических, электрических) [4,8]. Мультикалорический подход, основанный на сочетании МКЭ и БКЭ при воздействии внешнего магнитного поля до 5 Тл и гидростатического давления до 5 кбар, был экспериментально использован для сплава $Fe_{49}Rh_{51}$ [14]. Более того, одноосное механическое воздействие может быть использована для повышения эффективности систем, работающих на МКЭ в магнитных материалах с ФП I рода [22,68]. Например, одноосное сжатие в сочетании с магнитным полем может быть использовано для контроля эффектов гистерезиса, которые отрицательно влияют на эффективность систем магнитного охлаждения [29].

Настоящая работа направлена на изучение двух взаимосвязанных явлений в сплавах *FeRh* в рамках единого исследования:

 влияние комбинации магнитного поля и гидростатического давления на температуру фазового перехода;

2) измерения МКЭ в магнитном поле в сочетании с гидростатическим давлением. В качестве объекта были использованы образцы FeRh с одинаковым составом $Fe_{49}Rh_{51}$, но с двумя различными протоколами термообработки. Подход *ab initio*, который включает в себя расчеты полной энергии и фононов, был использован для описания экспериментальной P-T диаграммы.

Образец сплава $Fe_{49}Rh_{51}$ был получен методом индукционной плавки в атмосфере аргона из высокочистых порошков Fe (99,98 %) и Rh (99,8 %) в выбранном соотношении. Из полученного в результате выплавки слитка были вырезаны образцы в форме диска, которые затем механически очищались и подвергались химическому травлению для удаления шлаков с поверхности. Полученные образцы в форме диска имели диаметр 5 мм и толщину 1 мм. Далее образцы отжигались в муфельной печи трубчатого типа при температуре 1273 К в кварцевых ампулах, которые были предварительно откачаны до

остаточного давления ~1 Па. Было получено две серии образцов с различными протоколами термообработки: 1) закалка и 2) отжиг с последующим медленным охлаждением. Протокол термообработки первой серии образцов состоял из отжига в течение 72 часов при температуре 1273 К с последующей закалкой в ледяную воду при температуре ~275 К (*FR72h*), а вторая серия отжигалась при температуре 1273 К в течение 48 часов с последующим охлаждением в режиме выключенной печи (*FR48h*). Структура и элементный состав полученных образцов были детально исследованы методами рентгеновской дифракции и энергодисперсионной спектроскопии в работе [217*]. Температура МИФП определялась двумя независимыми методами: дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) с помощью коммерческого калориметра Netzsch DSC 204F1 Phoenix и на основе измерений температурных зависимостей намагниченности в слабом магнитном поле 1 мТл вибрационным методом с использованием магнитометра Versa Lab Quantum Design. В обоих экспериментах скорость изменения температуры составляла 10 К/мин.

Изотермы кривых намагничивания для образца FR72h в магнитных полях до 8 Тл были измерены с использованием вибрационным магнитометром Quantum Design PPMS-14T. Температурные зависимости электрического сопротивления образца FR72h при различных магнитных полях (0-12 Тл) были измерены 4-точечным методом на приборе Quantum Design PPMS-14T со вставкой для измерения транспортных свойств. Эксперименты по исследованию МультиКЭ вблизи МИФП для образца FR48h при комбинированном воздействии магнитного поля (0,155 Тл и 0,97 Тл) и гидростатического давления (до 12 кбар) были проведены с помощью маятникового магнитометра типа Доменикали [218]. Масса образца FR48h составляла около 12,5 мг. Немагнитная ячейка высокого давления с образцом была установлена на конце маятника. Этот элемент был изготовлен из бериллиевой бронзы, в качестве среды, передающей давление, использовался чистый индий (In). Давление в ячейке было определено на основе калибровки этой системы на теллуриде хрома (CrTe), у которого хорошо известный сдвиг температур фазового перехода при приложенном давлении составляят -6 К/кбар. МКЭ и МультиКЭ оценивались косвенным методом с помощью соотношений Максвелла.

Теоретическое исследование свойств основного состояния сплава *FeRh* было выполнено с помощью расчетов теории функционала плотности (DFT) в рамках метода projector augmented wave method (PAW), реализованного в пакете VASP [219,220]. Для описания эффектов обменной корреляции для функционала обменной корреляции используются как обобщенно-градиентная аппроксимация (GGA) в форме Пердью–Берка–

Эрнцерхофа (PBE) [221], так и недавно разработанная сильно ограниченная и соответствующим образом нормированная (SCAN) мета-GGA [222]. Потенциалы PAW были выбраны со следующим набором валентных электронов: 3p63d74s1 для Fe и 4p64d85s1 для Rh. Параметр отсечки плоской волны был принят равным 700 эB, а выборка зоны Бриллюэна ограничена 8×8×8 к-ячейками, сгенерированными по схеме Монкхорста-Пака. При расчетах оптимизации геометрии была учтена 16-атомная кубическая суперячейка с пространственной группой Fm-3m и порядками FM, AFM атомов Fe. Расчеты спектра фононов при нулевой температуре были выполнены в гармоническом приближении с учетом метода малых смещений (0,01 Å), реализованного в пакете Phonopy [223]. Были выбраны суперячейка 2×2×2 (32 атома) с четырьмя атомами основы в элементарной ячейке fcc для фазы AFM и суперячейка 3×3×3 (54 атома) с двумя атомами основы в элементарной ячейке bcc для фазы ФМ. Для исследования термодинамических свойств FeRh при температуре и давлении была применена квазигармоническая модель Дебая, реализованная в коде GIBBS [224,225].

На рисунке 4.2 (оси слева) представлены ДСК-термограммы образцов *FR72h* и *FR48h*, измеренные в режимах нагрева и охлаждения. Из ДСК-термограмм для *FR72h* были определены начальная (AF_s и F_s) и конечная (AF_F и F_F) температуры перехода, которые составили $AF_s = 317$ K, $AF_F = 308$ K в режиме охлаждения, соответствующие переходу ФМ-AФМ и F_s = 321 K, F_F = 330 K, соответствующие переходу AФМ-ФМ.



Рисунок 4.1. ДСК-термограммы (левая ось) и температурные зависимости намагниченности (правая ось) для образцов серии (а) *FR72h* и (б) *FR48h*. ДСК-термограммы сняты в нулевом магнитном поле, намагниченность измерена в магнитном поле 1 мТл[118*].

Скрытая теплота перехода, рассчитанная путем интегрирования площади под пиками на ДСК-термограммах, составили $\lambda_{\rm C} = 4300$ Дж/кг при охлаждении и $\lambda_{\rm H} = 4400$ Дж/кг при нагревании для образца *FR72h* (рисунок 4.1.а). Аналогичные параметры

перехода для *FR48h* составили: AF_S =316 K, AF_F =295 K в режиме охлаждения и F_S = 306 K, F_F = 328 K в режиме с соответствующими значениями скрытой теплоты перехода λ_C = 4300 Дж/кг (охлаждение)и λ_H = 3600 Дж/кг (нагрев) (рисунок 4.1 б). Температурные зависимости намагниченности для образцов *FR72h* и *FR48h* при нагреве и охлаждении в слабом магнитном поле 1 мТл показаны на рисунок 4.2. (правые оси). Эти кривые показывают температурный гистерезис МИФП между двумя фазами Fe₄₉Rh₅₁: АФМ при более низких температурах и ФМ при более высоких температурах. Температуры МИФП, полученные в результате анализа DSC, согласуются с температурами по данным магнитометрии с точностью до 1 K (рисунок 4.1). В целом, различия в термообработке образцов значительно повлияли на температуры AF_F и F_S (более низкие у *FR48h*).

Полевые зависимости намагниченности $M(\mu_0 H)$ для образца из серии *FR72h* при различных фиксированных температурах с шагом 4 К в диапазоне 300 – 328 К и в магнитных полях до 8 Тл приведены рисунке 4.2а. Индуцированный магнитным полем МИФП наблюдается на рисунке 4.2a, аналогично тому, что наблюдалось в сплаве Fe₄₈Rh₅₂ в работе [226]. Гистерезис намагниченности при самой низкой температуре (300 K, черная кривая на рисунке 4.2a) является широким, поскольку образец изначально полностью находится в АФМ фазе (ниже, чем $AF_F = 308$ K). Гистерезис кривой намагничивания при самой высокой температуре (328 K, желтая кривая на рисунке 4.2a) является узким, поскольку образец изначально близок к полному переходу в ФМ фазу ($F_F = 330$ K).



Рисунок 4.2. Магнитополевые зависимости намагниченности для образца серии *FR72h* при фиксированных температурах (интервал 300 - 328 K, шаг по температуре -4 K, диапазон приложенного магнитного 0 - 8 Tл) (а); температурные зависимости удельного электрического сопротивления для образца *FR72h* в режиме нагрева и охлаждения при различных значениях приложенного магнитного поля (0,3,7,10,12 Тл) (б)[118*].

На рисунке 4.26 показаны температурные зависимости удельного электрического сопротивления образца *FR72h* при нагревании и охлаждении в различных магнитных полях до 12 Тл [118*].. Эти измерения показывают сдвиги температур МИФП в условиях сильных 108
магнитных полей. Температурный гистерезис МИФП в сплаве Fe₄₉Rh₅₁ с ростом приложенного магнитного поля смещается в область более низких температур, что может быть связано с наличием зародышей ФМ фазы при низких температурах. Это также является следствием уширения температурного гистерезиса с ростом приложенного магнитного поля (рисунок 4.36) и находится в согласии с экспериментальными результатами по исследованию кинетики фазового перехода для сплава Fe₄₈Rh₅₂ близкого исследованному нами состава [216].

На рисунке 4.3 представлены температурные зависимости намагниченности образца из серии *FR48h* при приложенном гидростатическом давлении от 0 до 12 кбар в магнитных полях 0,155 Тл (рисунок 4.3 а) и 0,97 Тл (рисунок 4.3б).



Рисунок 4.3. Температурные зависимости намагниченности образца серии *FR48h* в магнитном поле 0,155 Тл(а) и 0,97 Тл (б), измеренные в комбинации с приложенным гидростатическим давлением (диапазон давлений 0-12 кбар, шаг по давлению 3 кбар)[118*].

Температурный гистерезис МИФП в сплаве *Fe*₄₉*Rh*₅₁ смещается в область более высоких температур с увеличением гидростатического давления, и в то же время наблюдается определенное сужение температурного гистерезиса, что связано с характерной для материалов с ФП I рода выраженной магнитоупругой связью между магнитной и структурной подсистемами. Внешнее гидростатическое давление сжимает кристаллическую решетку и, таким образом, блокирует образование высокотемпературной ФМ фазы с большим объемом элементарной ячейки. Однако исследования в таком диапазоне магнитных полей и давлений для сплавов *FeRh* неизвестны в литературе и, безусловно, расширяют наши знания о природе МИФП этих сплавов. В случае, когда намагниченность и энтропия являются непрерывными функциями температуры и магнитного поля изменение изобарно-изотермической энтропии может быть рассчитано с использованием одного из соотношений Максвелла в интегральной форме [227,228]:

$$\Delta S_M = \mu_0 \int_0^H \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right) dH \tag{28}$$

Изменение магнитной энтропии ΔS_M в образце серии *FR72h* было рассчитано с использованием уравнения (28) на основе данных изотерм намагниченности (рисунок 4.4а). Результаты расчета для $\mu_0 \Delta H = 1$ и 2 Т показаны на рисунке 4.4а, в то время как максимальное значение составило $\Delta S_M = 5,6$ Дж/(кг·К) при $\mu_0 \Delta H = 1$ Тл. Этот результат хорошо коррелирует с расчетными данными измерения теплоемкости в [117]: $\Delta S_M = 5,5$ Дж/(кг·К) при $\mu_0 \Delta H = 1$ Тл для сплава *Fe*₄₉*Rh*₅₁.

Также можно рассчитать изменение магнитной энтропии ΔS_M в образце *FR48h* из сплава Fe₄₉Rh₅₁, связанное с изменением внешнего магнитного поля, с помощью уравнения (27), используя данные намагниченности при различных внешних давлениях на рисунке 4.46. Результаты расчета для $\mu_0 \Delta H = 0,97$ Тл при протоколе охлаждения показаны на рисунке 4.46, в то время как максимальное полученное значение составило $\Delta S_M = 2,7$ Дж/(кг·K) при внешнем давлении P = 12 кбар.



Рисунок 4.4. Температурные зависимости изменения магнитной энтропии ΔS для образца *FR72h* при изменении магнитного поля $\mu_0 H = 1$ Тл и 2 Тл, рассчитанные по данным представленным на рисунке 4.3.а с использованием уравнения (1) (а); температурные зависимости ΔS для образца *FR48h* при $\mu_0 H=0.97$ Тл при приложенном гидростатическом давлении 0 кбар, 6 кбар, 12 кбар в режиме охлаждения, рассчитанные по данным представленным на рисунке 4.4.6 с использованием уравнения (1) (б)[118*].

Наблюдаемая значительная разница ΔS_M при изменении приложенного магнитного поля на 1 Тл между образцами серий *FR72h* и *FR48h* связано с различием термообработки и характерного для сплавов на основе *FeRh*, в которых резкое изменение намагниченности в области перехода в малом интервале температур, узкий гистерезис и более высокие значения магнитокалорических параметров демонстрируют образцы подвергшиеся протоколу термообработки соответствующего закалке [129].



Рисунок 4.5. Фазовые диаграммы магнитное поле-температура $\mu_0 H$ -*T* для *FR*72h и давление-температура *P*-*T* для *FR*48*h*[118*].

Магнитная фазовая диаграмма $\mu_0 H-T$, построенная из результатов измерений температурных зависимостей электрического сопротивления (рисунок 4.2. б) для образца серии *FR72h*, представлена на рисунке 4.5[118*]. Установлено, что магнитное поле смещает МИФП в область более низких температур в среднем на $dT_m/\mu_0 dH = -9,2$ К/Т. Полученное значение в целом соответствует известным литературным данным для сплава Fe₄₉Rh₅₁ [20]: $dT_m/\mu_0 dH = -9,6$ К/Тл в магнитном поле до 6 Тл.

Фазовая P-T диаграмма, основанная на данных температурной зависимости намагниченности (при 0,97 Тл) для образца *FR48h* из сплава *Fe49Rh51* при гидростатическом давлении, представлена на рисунке 4.5. Температуры МИФП при различных внешних гидростатических давлениях до 12 кбар, показанные на рисунке 4.4.6, были перенесены на P-T диаграмму. Это восстанавливает стабильность АФМ порядка и смещает температуру перехода в область более высоких температур на $dT_m/dP = 3,4$ К/кбар. Эти значения меньше литературных данных для Fe49Rh51 $dT_m/dP = 6,4$ К/кбар под действием давления 2,5 кбар, что связано с различием в протоколе термообработки образца [20].

Сплавы FeRh являются сильно коррелированными электронными системами и определенный интерес представляет изучение влияния обменно-корреляционных эффектов

в АФМ и ФМ состояниях. На рис. 4.6а показана общая разность энергий в зависимости от постоянной решетки по отношению к основному АФМ состоянию, рассчитанному с помощью PBE и SCAN. Чтобы найти оптимизированный параметр решетки, энергетические кривые подгоняются к уравнению состояния Берча-Мурнагана (Birch-Murnaghan). Как видно, оба функционала предсказывают порядок АФМ как энергетически выгодные. Однако для обоих типов магнитного упорядочения параметры сканирующей решетки (2,981 Å и 2,962 Å для ФМ и АФМ), как оказалось, немного меньше, чем для PBE (3,003 Å и 2,988 Å для ФМ и АФМ). Стоит отметить, что дополнительные эффекты электронной корреляции, выходящие за рамки GGA, приводят к значительно меньшей разнице энергий Δ E (примерно на порядок величины) по сравнению с PBE. Таким образом, вычисленное с помощью SCAN значение составляет Δ E = 2,3 MэB/атом. Что касается магнитных моментов, то при сканировании они несколько завышены по сравнению с таковыми для PBE.



Рисунок 4.6. Полная разность энергий в зависимости от параметра решетки для ФМ и АФМ состояния сплава FeRh, рассчитанных с помощью PBE и SCAN. Также представлены парциальные магнитные моменты при соответствующих оптимизированных параметрах решетки (а); соотношения дисперсии фононов для АФМ фазы сплава FeRh в рамках расчетов SCAN и PBE (б)[118*].

Это известная особенность функционала SCAN, обусловленная поправками на само взаимодействие, которые могут быть измерены с использованием кулоновской энергии U [229–233].

Обсудим фононные спектры для АФМ фазы, которые рассчитываются в гармоническом приближении с использованием функционалов SCAN и PBE. Следует отметить, что мы опускаем здесь результаты для ФМ случая, поскольку они демонстрируют аналогичное поведение без каких-либо признаков нестабильности, как сообщалось в более ранних расчетах DFT (например, ссылки [234–236]). Как видно из рисунка 4.6.6, расчеты

РВЕ демонстрируют фононную нестабильность, наблюдаемую в точке X, что противоречит экспериментальным данным. С другой стороны, расчеты meta-GGA приводят к вырождению аномалии спектра оптических фононов в точке X, тем самым делая AФM фазу динамически стабильной при 0 K, как и в случае ФМ фазы. В целом, сходные фононные спектры можно наблюдать как для ФМ, так и для AФM фаз. Установлено, что рассчитанные температуры Дебая Θ_D из соотношений дисперсии фононов составляют около 370 K и 394 K для ФМ и AФM состояний, соответственно.

Перейдем к обсуждению рассчитанной метамагнитной температуры между фазами АФМ и ФМ в зависимости от приложенного давления и сравниваем ее с экспериментальными данными, показанными на рисунке 4.7. Стоит отметить, что в расчетах энергии Гиббса для ФМ и АФМ состояний рассматривается только вклад решетки на основе квазигармонической модели Дебая [224,225]. Использование данной модели дает возможность рассчитывать термодинамические свойства в зависимости от температуры и давления на основе точек DFT энергия-объем E(V) и температуры Дебая, взятых из расчетов фононных спектров. Следует отметить, что кривые свободной энергии для фаз ФМ и АФМ, рассчитанные по данным PBE E(V), не пересекаются из-за большой разницы энергий между двумя фазами, что согласуется с более ранними теоретическими работами [234,236]. Однако рассмотрение кривых сканирования E(V) в сочетании с Θ_D в качестве входных данных в расчетах энергии Гиббса хорошо предсказывает температуру перехода $T_m \approx 310$ К при давлении окружающей среды, что хорошо согласуется с экспериментом. В основном это связано с наименьшей разницей в суммарных энергиях ФМ и АФМ фаз. Однако применение гидростатического давления до 12 кбар приводит к значительному увеличению T_m до 550 К, что противоречит экспериментальным данным. Теоретическая скорость изменения T_m в зависимости от давления составляет $dT_m/dP \approx 20$ К/кбар, в то время как эксперимент дает ~3,4 К/кбар. Следует отметить, что аналогичный эффект давления наблюдался в более ранних теоретических расчетах [210,211].

Чтобы разрешить это противоречие, мы рассмотрели противоузловые дефекты в высокотемпературной ФМ фазе, которые могут возникать в упорядоченном сплаве, когда атомы разного типа меняют свои положения. Для исследования точечных дефектов мы рассмотрели периодически повторяющуюся суперячейку с 32, 64, 128 и 256 атомами, в которую встроена только одна противоузловая пара (FeRh). Очевидно, что чем больше суперячейка, тем ниже концентрация противоузлового дефекта. В качестве примера, ФМ композиция ($Fe_{15}Rh_1$)–($Rh_{15}Fe_1$), сформированная на 32-атомной дефектной суперячейке, имеет долю противоузловых дефектов, равную 1/16. Мы обозначаем этот состав дефектов

как FeRh@6.25 %. В соответствии с нашими расчетами, для этой композиции отсутствует метамагнитный переход из-за большой разницы энергий между обеими фазами $\Delta E \approx 47$ МэВ/атом, в то время как, это имеет место для композиций с меньшей концентрацией дефектов.



Рисунок 4.7. Теоретическая и экспериментальная фазовая диаграмма Р-Т для сплавов FeRh. Теоретические кривые T(P) рассчитаны с учетом чистых AФM и ФM фаз (обозначение "FeRh@0.0%") и ФМ фазы с одной противоузловой парой, встроенной в 64-и 128-атомную суперячейку (обозначения "FeRh@3.125%" и "FeRh@1.56%" соответственно). Экспериментальная кривая $T_m(P)$ получена путем усреднения по температурам F_F , F_S , AF_S и AF_F , показанным на рисунке 4.5[118*].

Как видно из диаграммы P-T, приложенное давление лишь незначительно влияет на температуру перехода для FeRh@3.125 % (дефектная суперячейка с 64 атомами, $\Delta E \approx 23$ MэB/атом). Однако дальнейшее уменьшение доли дефектов в ФМ фазе наполовину показывает хорошее соответствие между теорией и экспериментом для FeRh@1.56 % (дефектная суперячейка со 128 атомами, $\Delta E \approx 16$ МэB/атом). Мы хотели бы отметить, что последующее изменение концентрации дефектов приводит к увеличению наклона dT_m/dP , который становится близким к случаю чистых фаз АФМ и ФМ, как показано на примере FeRh@0.78 % (дефектная суперячейка с 256 атомами, $\Delta E \approx 3,7$ МэB/атом). ΔE для соединения с чистой фазой ФМ и АФМ рассчитано равным 2,3 МэB/атом, как представлено на рис. 4.6a. Таким образом, мы можем заключить, что теоретический наклон dT_m/dP сильно зависит от концентрации дефектов из-за изменения ΔE и Θ_D между чистой АФМ фазой и ФМ фазой с дефектом.

4.3. Калорические и мультикалорические эффекты в Fe48Rh52 под действием магнитного поля и одноосного растяжения

Основная идея в рамках данного исследования заключалась в поиске экспериментальных подходов наблюдения увеличение суммарного КЭ на основе комбинированного воздействия внешних полей различной природы. Для реализации этой идеи целью исследования в рамках данного параграфа являлось изучение природы КЭ и МультиКЭ для случая, когда в различных режимах приложены магнитное поле и одноосное растяжение. В качестве объекта исследования был выбран образец $Fe_{48}Rh_{52}$ из семейства сплавов FeRh для которого характерны высокие значения КЭ и МультиКЭ в области температур близких комнатным.

Для мультикалорических исследований был использован образец из слитка сплава состава Fe₄₈Rh₅₂, изученный ранее в работах [226]. Слиток *Fe₄₈Rh₅₂* был получен методом индукционной плавки из порошков высокочистых элементов Fe (99.98 %) и Rh (99.8 %) в атмосфере аргона. Для данного образца были измерены намагниченность и МКЭ. Согласно данным прямых измерений МКЭ в режиме нагрева в магнитном поле 0,62 Тл температура перехода АФМ-ФМ составила ~314 К [103*].

Для наших экспериментов образец $Fe_{48}Rh_{52}$ был механически сплющен с помощью гидравлического пресса в пластинку толщиной 0,32 мм, из которой был вырезан образец в форме параллелепипеда с общими размерами 1,7×5×0,32 мм. К краям образца 1 были просверлены отверстия диаметром около 0,5 мм, для протяжки тросов 2, с помощью которых согласно схеме, приведенной на рисунке 4.9а, одноосно растягивался образец. К центру образца приклеивалась микротермопара 3 (хромель-константан или медьконстантан), изготовленная с помощью точечной сварки. КЭ (МКЭ иЭлКЭ) и МультиКЭ изучались прямым методом через измерения температуры в адиабатических условиях ΔT_{AD} при различных режимах (одиночное и комбинированное) воздействиях магнитного поля и одноосного растяжения. Для прямых измерений ЭлКЭ был реализован подход, использованный в работе [43], когда одноосное растяжение создавалось

с помощью системы из троса, переброшенного через механический блок, и грузов известной массы. Для измерений МультиКЭ данная экспериментальная установка была модернизирована, путем установки на текущую конструкцию источником магнитного поля 1 Тл, которая перемещалась вдоль оси по которому происходит растяжение. Более детально экспериментальная установка описана в **Параграфе 2.2**. Магнитное поле прикладывалось перпендикулярно к наибольшей плоскости образца и перпендикулярно оси, по которой



Рисунок 4.8. Схема измерения мультикалорического эффекта (1 – образец, 2 – трос, 3 – дифференциальная термопара) (а) и фото одного из вариантов монтажа образца Fe₄₈Rh₅₂, с использованием металлического троса и хромель-константановой микротермопары [105*].

прикладывалось одноосное растяжение согласно схеме (рисунок 4.8а). Были использованы различные варианты крепления термопары и тросов, хотя общая схема монтажа не изменялась. На рисунке 4.86 приведен вариант с использованием металлического троса и хромель-константановой термопары. Предварительные эксперименты по измерению ЭлКЭ показали, что использование металлического троса приводит к значительным погрешностям измеряемого сигнала за счет потери тепла на тросе, масса которого значительно превосходит массу образца и имеет хорошую теплопроводность. Для решения этой проблемы для дальнейших экспериментов была использование медь-константановой термопары, изготовленной из проводов меди и константана диаметром около 40 мкм. Для уменьшения индукционных наводок термопарные провода были скручены между собой.

Температурные зависимости намагниченности в различных значениях внешнего магнитного поля исходного и использованного для экспериментов по исследованию КЭ и МультиКЭ образца Fe₄₈Rh₅₂ представлены на рисунке 4.9. [105*]. Анализ полученных данных магнитных измерений позволяет сделать вывод о том, что механическое воздействие приводит к деградации его магнитных свойств: намагниченность в ФМ состоянии уменьшается с ~120 A·m²·кг⁻¹ до ~83 A·m²·кг⁻¹, а температура AФM-ФМ перехода, оцененная из производных намагниченности по температуре *dM/dT* смещается в сторону высоких температур на ~ 20 К. АФМ-ФМ и ФМ-АФМ переход при этом для сплющенного образца *Fe*₄₈*Rh*₅₂ наблюдается в более широком интервале с шириной

температурного гистерезиса около ~ 20 К, в то время как для исходного образца наблюдалось резкое изменение намагниченности в области перехода с ограниченном диапазоне температур с шириной температурного гистерезиса около 4,5 К. Существуют различные гипотезы относительно причин влияющих на изменение параметров



Рисунок 4.9. Температурные зависимости намагниченности и производных намагниченности по температуре dM/dT исходного (1) и подготовленной для измерений ЭлКЭ сплющенной пластинки (2) образца $Fe_{48}Rh_{52}$ (а); температурные зависимости образца $Fe_{48}Rh_{52}$ в форме пластинки (2) при различных значениях приложенных магнитных полей до 1.6 Тл (б)[105*].

гистерезиса, которые обсуждаются в работах [13,237]. Анализ M(T) зависимостей измеренных при различных магнитных полях для сплющенного образца Fe₄₈Rh₅₂ позволил определить сдвиг температуры перехода по полю $dT_m/\mu_0 dH = -6$ К/Тл и сопоставим с $dT_{m/\mu_0}dH$ =-7,2 К/Тл обнаруженным для исследованного ранее сплава Fe₄₉Rh₅₁[117]. Стоит обратить внимание, на ненулевую намагниченность АФМ в АФМ области для обоих образцов Fe48Rh₅₂, которая увеличивается у образца после механического воздействия. Это может быть связано с увеличением доли ФМ фазы на локальных макроскопических дефектах. Деградация параметров магнитного фазового перехода для Fe48Rh52 (уменьшение намагниченности в ФМ, увеличение ширины гистерезиса, изменение крутизны перехода) связано в первую очередь с необратимыми эффектами, внесенными в результате неупругой механической деформации образца. В областях возникновения механических напряжений имеет место наличие деформации решетки (локальное изменение параметров решетки), где образуются ФМ кластеры, которые существуют при низких температурах из-за доминирования ФМ обменного взаимодействия в областях с измененным параметром решетки. В работах [238,239] была предложена феноменологическая модель описывающая зарождение и эволюцию роста ФМ фазы в области магнитного ФП I рода на основе моделей Бин-Родбелла (Bean-Rodbell) и Колмогорова-Джонсона-Мела-Аврами (Kolmogorov-Johnson-Mehl-Avrami) на примере пленки Fe49Rh51. Зарождение ФМ фазы начинается на

поверхности пленки $Fe_{49}Rh_{51}$, а затем она распространяется по всей поверхности. В этом случае ФП заканчивается ростом ФМ фазы вблизи границы раздела между сплавом и подложкой, что указывает на доминирующую роль механических напряжений в процессах зарождения и роста ФМ фазы. В нашем случае возможно наличие аналогичных механизмов фазообразования. Из описанных выше результатов следует, что в исследуемом образце имеются кластеры ФМ, существующие при низких температурах, в которых преобладают растягивающие напряжения. В областях, где присутствуют сжимающие напряжения, температура перехода в ФМ фазу повышается [23], что подтверждается повышением температуры фазового перехода (рисунок 4.9). С другой стороны, вблизи участков с дефектами локальными кристаллическими возникают градиенты механических напряжений, которые могут быть достаточно стабильными при изменении температуры. Следовательно, рост фазы все еще может начинаться с поверхности, и в этом смысле энергия активации зарождения фазы непосредственно связана с поверхностной энергией.

С целью определения характера роста ФМ фазы внутри образца были проведены измерения петель гистерезиса при фиксированных температурах в режиме нагрева (Рисунок 4.10а). Из данных магнитных измерений были построены зависимости коэрцитивной силы и коэффициента прямоугольности петли гистерезиса M_r/M_s от температуры (рисунок 4.10б). Большое значение коэрцитивной силы в области низких температур объяснимо за счет наличия однонаправленной обменной анизотропии из-за сосуществования АФМ и ФМ фаз. Дополнительным подтверждением этого факта является смещение петли гистерезиса относительно нулевого поля. Общая тенденция к уменьшению коэрцитивной силы объяснима за счет уменьшения объемной доли АФМ фазы при нагреве. Примечательным является тот факт, что при температуре 340 К коэрцитивная сила становится менее 50 Э. Но по температурным зависимостям намагниченности при этой температуре не наблюдается значительного увеличения намагниченности. Это означает, что процесс нуклеации скорее всего преобладает в начале эволюции фазового перехода. Дальнейший нагрев приводит к доминированию процессов роста и объединения ФМ кластеров.

Также стоит уделить отдельное внимание температурной зависимости коэффициента прямоугольности петли гистерезиса. Общий вид зависимости схож с температурной зависимостью коэрцитивности. Однако при увеличении температуры с 280 до 290 К наблюдается незначительное увеличение коэффициента прямоугольности. Подобная особенность наблюдалась и в других работах [238]. Предположительно, данная особенность связана с тем, что при данной температуре большая часть ФМ кластеров

существует в однодоменном состоянии. Уменьшение коэффициента прямоугольности может быть связано с увеличением количества доменов в ФМ областях, следовательно, с ростом самой области ФМ фазы. Данный результат является дополнительным основанием полагать, что микромагнитная структура образа и присущие ей диполь-дипольные взаимодействия играют значительную роль в эволюции фазового перехода, как это было описано в [240].



Рисунок 4.10. Магнитные петли гистерезиса при фиксированных температурах в диапазоне 260-380 К с шагом по температуре 10 К (а); зависимости коэрцитивной силы и коэффициента прямоугольности M_r/M_s (б) от температуры для образца $Fe_{48}Rh_{52}[105^*]$.



Рисунок 4.11. Температурные зависимости удельной теплоемкости в режимах нагрева и охлаждения для образца *Fe*₄₈*Rh*₅₂ нулевом и 1 Тл магнитом поле[105*].

Температурные зависимости удельной теплоемкости измеренные в режимах нагрева и охлаждения для образца Fe₄₈Rh₅₂ в отсутствие магнитного поля и 1 Тл магнитом поле представлены на рисунке 4.11. Из максимумов C_p(T) были определены температуры переходов АФМ-ФМ (ФМ-АФМ), которые 321,2 К (329,2 К) в 0 Тл и 330,6 К (338,6 К) в 1 Тл магнитном поле с температурными гистерезисами ~8 К. Сдвиг температуры перехода по полю оцененный из зависимостей C_p(T) составляет $dT_m/\mu_0 dH$ =-9,5 К/Тл для АФМ-ФМ перехода, что ближе к экспериментальным значениям -9,7 К/Тл для Fe₄₉Rh₅₁ и -9 К/Тл для Fe₄₈Rh₅₂ рассчитанным из калориметрических измерений [20,216].

На рисунке 4.12 приведены результаты измерений прямого ЭлКЭ для образца значениях $Fe_{48}Rh_{52}$, проведенных при различных механического напряжения, приложенного в режиме одноосного растяжения. Как видно, изменение температуры ΔT_{AD} в зависимости от температуры в режиме нагрева при различных значениях растягивающего демонстрируют максимумы области механического напряжения В температур соответствующих АФМ-ФМ переходу, которые незначительно смещаются в сторону высоких температур с увеличением величины механического напряжения. Стоит отметить, что согласно литературным данным, в системах FeRh одноосное растяжение смещает $\Phi\Pi$ в низкотемпературную область, а изотропное сжатие действует наоборот, смещая температуру $\Phi\Pi$ вверх со степенями смещения $dT_m/d\sigma \sim -20$ К/ГПа [43] и $dT_m/dP = 54$ К/ГПа для АФМ-ФМ перехода [20], соответственно.

В нашем случае, степень смещения оцененная из максимумов ΔT_{AD} имеет положительное значение и составляет $dT_m/d\sigma = 0,01$ К/МПа в область высоких температур для АФМ-ФМ перехода, что отличается от данных приведенных в литературе [43]. Для



Рисунок 4.12. Зависимости изменения температуры при адиабатических условиях ΔT_{AD} от температуры для ЭлКЭ, проведенных при различных значениях механического напряжения, приложенного в режиме одноосного растяжения для образца при *Fe*₄₈*Rh*₅₂[105*].

сравнения, одноосное сжатие стабилизирует АФМ фазу и смещает температуру АФМ-ФМ перехода в сторону высоких температур и $dT_m/d\sigma = 0.03$ К/МПа с положительным знаком. Мы связываем подобное поведение с тем, что для нашего эксперимента был использован образец небольших по отношению к тросу размеров, а отверстия для крепления тросов были просверлены несимметрично друг относительно друга т.е. центры отверстий не находились на одной линии, проходящей вдоль образца по его центру (или смещены на разное расстояние). Таким образом, конкретно в данном случае эксперимента растяжение не является строго одноосным, а возникающие деформации имеют неоднородный характер за счет возможного скручивания троса при его натяжении. Противоречия относительно положительного $dT_m/d\sigma > 0$ и наблюдения обратного ЭлКЭ при одноосном растяжении также может быть одним из следствий наличия в образце неоднородного характера деформаций при растяжении.

Для изучения природы реальных деформаций, возникающих в образце в результате одноосного растяжения, были проведены расчеты на основе метода конечных элементов с использованием пакета COMSOL Multiphysic и измерения относительного изменения размеров на основе метода тензометрических датчиков. Модель, использованная для расчетов, полностью соответствовала параметрам реального образца и условиям эксперимента. Расчеты были проведены для двух случаев: симметричное и несимметричное

расположение отверстия, результаты которых приведены на рисунок 4.13. Как видно, природа деформаций имеет неоднородный характер, который по сравнению симметричным (рисунок 4.13а-б) случаем более выражен в случае несимметричных отверстий (рисунок 4.13в-г).



Рисунок 4.13 Расчеты деформаций при одноосном растяжении образца $Fe_{48}Rh_{52}$ в форме пластинки в случае симметричного (а-б) и несимметричного (в-г) расположения отверстий для троса[105*].

Экспериментально деформация изучалась через измерения относительного удлинения $\varepsilon = \Delta l l_0 (l_0 - начальный размер образца) образца под действием механического напряжения <math>\sigma$ приложенного в режиме одноосного растяжения при выбранных температурах. Для получения более полной информации о природе деформации с обеих сторон образца были прикреплены тензометрические датчики (вставка к рисунку 4.14).

Результаты тензометрических измерений при различных значениях растягивающего напряжениях, измеренные с обоих тензодатчиков приведена на рисунке 4.14. Значения є ожидаемо демонстрируют максимум в области АФМ-ФМ перехода, где происходит аномальное увеличение объема элементарной ячейки. Как видно, полученные значения є хоть и имеют одинаковых знак, но значения, полученные с 1 и 2 тензодатчиков, отличаются. Это позволяет сделать вывод о том, что экспериментально наблюдается одноосное растяжение с присутствием неоднородных деформаций по всему образцу. Подобный

случай с неоднородным характером деформаций наблюдался в и работе [104] в случае двухслойного композита *FeRh/PZT*, когда к пьезоэлектрической компоненте *PZT* подавалось электрическое напряжение 400 В. Тензометрические измерения при этом были проведены по аналогичному протоколу и значения ε с обеих датчиков имели разные знаки, что соответствовало изгибу композита. Из полученных данных используя закон Гука σ =*E** ε был определен модуль Юнга *E*, как коэффициент пропорциональности между механическим напряжением σ =*F/S* в образце с площадью сечения S, вызванным приложенной силой F, и относительным удлинениям ε . Величина модуля Юнга зависит от температуры и области перехода имеет значение ~100 *ГПа*. Полученные значения в силу неоднородности деформаций в ходе эксперимента являются скорее оценочными. В работе [241] был исследован модуль Юнга и внутреннее трение для сплава *Fe49Rh51* в области температуры, циклов измерений и условий термообработки образца, Величина модуля Юнга оцененная в одном из циклов измерений в области температуры перехода АФМ-ФМ составила *E*~250 *ГПа* [241].



Рисунок 4.14. Зависимости относительного удлинения *є* от температуры при различных значениях растягивающего механического напряжения (на вставке- схема крепления тензометрических датчиков, 1 и 2-данные полученные с верхнего и нижнего тензодатчиков, соответственно)[105*].

Как показывают результаты измерений ЭлКЭ, максимум $\Delta T_{AD} = -0.85$ К (158 МПа) при температуре 329 К, наблюдаемый для нашего образца, примерно в 3 раза меньше аналогичного значения $\Delta T_{AD} = -2.47$ К (150 МПа), который наблюдался для $Fe_{49}Rh_{51}$, подвергнутого закалке в работе [43]. При этом максимальное значение ЭлКЭ составило ΔT_{AD} =-5.17 К при одноосном растяжении 529 МПа, что является рекордным из экспериментально обнаруженных *Fe*₄₉*Rh*₅₁ [43].

Далее были проведены эксперименты по прямым измерения мультиКЭ, в которых измерялось изменение адиабатической температуры ΔT_{AD} при растяжении образца 104 МПа и приложении магнитного поля 1 Тл (рисунок 4.15). Время приложения магнитного поля и напряженность были выбраны экспериментально, и в ходе тестовых экспериментов было установлено, что лучшее значение ΔT_{AD} наблюдается, когда внешние поля прикладывались не одновременно, а с небольшим временным сдвигом $\sim \pi/4$ (вставка к рисунку 4.15). Такое поведение объясняется различной динамикой МКЭ и ЭлКЭ, при которых скорости изменения магнитного поля и механических нагрузок, а также скорости изменения ΔT_{AD} немного различаются, аналогичные различия наблюдались и для других материалов с ФП I рода: например, сплавов Гейслера [67].

На рисунке 4.15. приведены результаты измерений температурных зависимостей ΔT_{AD} для одиночных КЭ (МКЭ и ЭлКЭ) и мультиКЭ. Для одиночных случаев наблюдается обратный КЭ с максимумами по абсолютному значению $\Delta T_{AD}^{MK3} = -2,9$ К (1 Т) при 330 К для МКЭ и $\Delta T_{AD}^{3nK3} = -0,5$ К (104 МПа) при 328 К для ЭлКЭ.



Рисунок 4.15. Адиабатическое изменение температуры ΔT_{AD} в зависимости от температуры для одиночных (МКЭ и ЭлКЭ) и комбинационных (МультиКЭ) калорических эффектов для образца при *Fe*₄₈*Rh*₅₂[105*].

Как видно, комбинация внешних полей приводит к наблюдению увеличению общего КЭ с $\Delta T_{AD}^{My_{Jb}muK\Im} = -3,4$ К при 330 К, при комбинированном приложении магнитного поля 1Тл и одноосного растяжения 104 МПа. Как видно, из сравнения рассчитанного $\Delta T_{AD}^{My_{Jb}muK\Im}$ (черные точки) = $T_{AD}^{MK\Im}$ (синие точки) + $\Delta T_{AD}^{\Im K\Im}$ (красные точки) и измеренного МультиКЭ (зеленые точки) суммарный КЭ не является математической суммой одиночных КЭ (МКЭ+ЭлКЭ). Как было показано для сплава Ni-Mn-Ga-Cu, вклад от взаимосвязи магнитной и структурной подсистем минимален, когда второе приложенное поле мало или близко к нулю, большой эффект наблюдается, когда оба поля (магнитное и механическое) велики[242].

В случае ЭлКЭ выражение для изменения энтропии примет вид:

$$\Delta S(0 \to \sigma) = \int_0^\sigma \frac{\partial \varepsilon}{\partial T} d\sigma \tag{29}$$

где ε соответствует относительному удлинению образца вдоль направления приложения силы, куда приложено одноосное растяжение σ [243,244]. Аналогичное выражение в случае МКЭ имеет вид:

$$\Delta S(0 \to \mu_0 H) = \mu_0 \int_0^H \frac{\partial M}{\partial T} dH$$
(30)

В случае МультиКЭ общее изменение энтропии будет состоять из изменений энтропий, вызванных каждым типом приложенного внешнего поля и будет также включать вклад, связанный от перекрестных эффектов возникаемых в результате взаимодействия каждой из подсистем. В работе [14] рассмотрена термодинамика МультиКЭ для $Fe_{49}Rh_{51}$ для случая комбинации магнитного поля и гидростатического давления. Общее изменение энтропии, вызванное в результате приложенных одновременно магнитного поля и гидростатического давления в этом случае, описывается выражением:

$$\Delta S(T, 0 \to H, 0 \to p) = \Delta S(T, 0, 0 \to p) + \Delta S(T, 0 \to H, p)$$
(31)

где каждый из членов слагаемых представляют собой соответствующие одиночные калорические эффекты: барокалорический и магнитокалорический [14,19]. Однако, как показывают в своих расчетах авторы [14], второе слагаемое соответствующее изменению энтропии при МКЭ может быть приведено в виде:

$$\Delta S(T, 0 \to H, p) = \Delta S(T, 0 \to H, 0) + \int_0^p \int_0^H \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial M}{\partial p}\right)_{T, H} dp dH$$
(32)

где $\Delta S(T, 0 \rightarrow H, 0)$ представляет собой стандартный случай МКЭ, а второй член связан с изменением энтропии вызванной взаимодействием магнитной и структурной подсистем. МультиКЭ в Fe₄₉Rh₅₁ был исследован косвенными методами и было продемонстрировано, что величины изменения энтропии при воздействии магнитного поля и гидростатического давления имеют разные знаки, а при их комбинации оказывает конкурирующий эффект [14]. Путем комбинации величин гидростатического давления и магнитного поля возможно управление знаком общего изменения энтропии. При этом для случая близкого к нашему эксперименту при внешнем магнитном поле 1 Тл, смена знака наблюдается при приложении гидростатического давления от 1 кбар [14].

Для случая комбинации одноосного растяжения и магнитного поля по аналогии с выражением (32) общее изменение энтропии может быть представлено в виде:

$$\Delta S(T, 0 \to H, 0 \to \sigma) = \Delta S(T, 0, 0 \to \sigma) + \Delta S(T, 0 \to H, \sigma) = \Delta S(T, 0, 0 \to \sigma) + \Delta S(T, 0 \to H, 0) + \int_0^\sigma \int_0^H \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial M}{\partial \sigma}\right)_{T, H} d\sigma dH$$
(33)

Как видно из 33 третий член отвечает за вклад от перекрестных эффектов. В нашем случае, как показывают расчеты и эксперименты растяжение не является строго одноосным, а условия эксперимента не соответствуют изотермическим. Таким образом, конкретно для нашего случая, используя описанные выше формулы достаточно сложно оценить величину каждого из вкладов в общее изменение энтропии в результате МультиКЭ. Одной из первых попыток описания термодинамики МультиКЭ наблюдаемого при комбинированном воздействии магнитного поля и одноосного растяжения была сделана в работе [7]. В частности, авторами утверждалось что знак ЭлКЭ определяется коэффициентом теплового расширения $\alpha_{\rm T}$ в формуле:

$$dT_{\Im_{\pi}K\Im} = \frac{\alpha_T VT}{c_{H,p}} dp \tag{34}$$

полученного для ЭлКЭ из выражения для общего изменения энтропии при адиабатических условиях и постоянном магнитном поле. Как известно в области перехода для $Fe_{49}Rh_{51} \Delta V/V \sim 1$ %, а є \approx (1/3) $V/V \approx 0,33$ %, где $\Delta V/V \sim 1$ % -относительное изменение объема, а относительная фазовая стабильность между фазами ФМ и АФМ по отношению к одноосному напряжению будет определяться этой относительной деформацией и связана с помощью уравнения Клаузиуса-Клапейрона, с помощью которой возможно провести оценку изменения энтропии при ЭлКЭ:

$$\frac{dTm}{d\sigma} = -\frac{\varepsilon}{\Delta S} = -\frac{1}{3} \frac{\Delta V/V}{\Delta S}$$
(35)

Расчеты ΔT_{AD} и ΔS проведенные в работе[43] с использованием соотношений Клапейрона-Клаузиуса для ЭлКЭ позволили получить значения ΔT_{AD} =-8,7 К и ΔS =13 Дж·кг⁻¹·К⁻¹, что больше чем экспериментально полученное значение ΔT_{AD} =-5.17 К для *Fe*₄₈*Rh*₅₂ [22]. В работе [22] характерные особенности для механокалорического эффектов, где для сплава *FeRh* определены следующие: 1) барокалорический (изотропное сжатие) – прямой КЭ и положительный $dT_m/dP >0$; 2) эластокалорический (сжатие, $\sigma <0$) – прямой КЭ и положительный $dT_m/d\sigma >0$; 3) эластокалорический (растяжение $\sigma >0$) – обратный КЭ и отрицательный $dT_m/d\sigma <0$. В нашем случае, вследствие неоднородных деформаций в сочетании с наблюдаемым положительным $dT_m/d\sigma >0$, не характерным для ЭлКЭ одноосного растяжения, адекватная оценка ЭлКЭ с помощью уравнений Клапейрона-Клаузиуса будет некорректной.

4.4. Выводы к Главе 4

- 1. Изучено влияние магнитного поля до 12 Тл и гидростатического давления до 12 кбар на МИФП в образцах сплава $Fe_{49}Rh_{51}$. Продемонстрировано, что стратегия комбинации внешних полей приводит к противоположным результатам: магнитное поле расширяет ФМ область и смещает МИФП в сторону более низких температур со скоростью $dT_m/\mu_0 dH = -9,2$ К/Т, в то время как давление восстанавливает стабильность АФМ состояния и смещает МФТИ в сторону более низких температур. более высокие температуры при скорости $dT_m/dP = 3,4$ К/кбар. Исследования МультиКЭ показывают, что гидростатическое давление может быть использовано для контроля максимумом изменения магнитной энтропии, что имеет перспективы для модернизации систем магнитного охлаждения[118*].
- 2. Получена *P*-*T* диаграмма сплава *Fe49Rh51* на основе данных экспериментов, которая сопровождена расчетами на основе DFT метода в рамках эффектов обменной корреляции, выходящих за рамки хорошо известного GGA. Показано, что экспериментальный наклон *dT_m/dP* воспроизводится теоретически, когда в вычислительной суперячейке учитывались дефекты на противоположных участках[118*].
- 3. Обнаружено, что комбинация одноосного растяжения 104 МПа и магнитного поля 1 Тл наблюдать увеличение общего КЭ с ∆*T_{AD}* = -3,4 К при температуре 330 К по сравнению с одиночными КЭ с ∆*T_{AD}* = -2,9 К (1Тл) при 330 К в случае МКЭ и ∆*T_{AD}* = -0,5 К (104 МПа) при 328 К в случае ЭлКЭ. Было показано, что одними из ключевых параметров для экспериментального наблюдения МультиКЭ с использованием комбинации одноосного растяжения и магнитного поля является выбор оптимального протокола приложения внешних полей, способа приложения этих воздействий и геометрия образца[105*].

Измерения намагниченности под гидростатическим давлением выполнены в Донецком физико-техническом институте им. А.А. Галкина. DFT расчеты выполнены совместно с коллегами из Челябинского государственного института. Измерения намагниченности и электрического сопротивления в магнитных полях до 12 Тл выполнены автором совместно с с.н.с. Каманцевым А.П. (ИРЭ им. В. А. Котельникова РАН, Москва, Россия). Измерения мультикалорических эффектов, представленных в параграфе 4.3. выполнены автором совместно с аспирантом Юсуповым Д.М. (лаборатория физики низких температур и магнетизма Института физики им. Х.И. Амирханова ДФИЦ РАН, Махачкала, Россия). Интерпретация результатов расчетов и экспериментов выполнена автором при участии с.н.с. Каманцева А.П. (ИРЭ им. В. А. Котельникова РАН, Москва, Россия) и д.ф.-. м.н. Соколовского В.В. (Челябинский государственный университет, Челябинск, Россия).

Глава 5. Калорические и мультикалорические эффекты в мультикалорических композитах с типом связности 0-3

5.1. Постановка задачи

Мультикалорические композиты с типом связности 0-3 также, как и МЭ композиты по типу матрицы могут быть разделены на два типа: керамические и полимерные (рисунок 5.1). В рассмотрении природы МультиКЭ обоих типов композитов будем базироваться на идее комбинации калорических эффектов для получения синергетического усиления суммарного калорического эффекта путем подбора соответствующих магнитных и СЭ компонент с высокими значения калорических эффектами и близкими друг другу температурами фазовых переходов. Если в случае керамических мультикалорических композитов с типом связности 0-3, исследуемый объект представляет собой образец, изготовленный на основе технологических подходов используемых для получения керамических композитов (механическое прессование с отжигом, «холодная» прессовка), то в случае полимерных мультикалорических композитов с аналогичным типом связности технология значительно отличается и связана, соответственно, с методиками и подходами, используемыми при изготовлении полимерных (растворения, композитов электроформование, экструзия, формовка из расплава и др.) [245-247].



Рисунок 5.1. Схема мультикалорических композитов типа связности 0-3: керамические (а) и полимерные (б).

Очевидно, что оба типа мультикалорических композитов со связностью типа 0-3 отличаются по степени механической связи магнитной и СЭ компонент: в случае керамического композита – компоненты имеют сопоставимые значения модулей Юнга и жестко связаны между собой, в то время как в полимерных – частицы магнитной компоненты распределены в гибкой полимерной матрице со значительно меньшим, чем у

магнитной компоненты, модулем Юнга. Несмотря на то, что методы получения таких композитов близки к тем, которые применяют для получения МЭ, технологические основы получения мультикалорических композитов со связностью типа 0-3 не отработаны и представляют собой ряд проблем, а именно:

- в литературе достаточно ограничена информация о конкретных технологических протоколах получения керамических и полимерных мультикалорических композитов;

- подборка магнитной и СЭ компонент с высокими значениями калорических и эффектов близкими друг другу температурами магнитных и СЭ переходов проблематична ввиду ограниченного количества совпадений таких материалов. Наиболее привлекательными для практических приложений являются материалы с максимумами калорических эффектов в области комнатной температуры.

Стоит также заметить, что для композитов данного типа калорические и мультикалорические эффекты изучены достаточно слабо, при этом они представляют как фундаментальный, так и практический интерес, позволяя исследовать механизмы МЭ взаимодействия при температурах, близких к фазовому переходу, а также повысить эффективность систем твердотельного охлаждения, в основе работы которых лежат одиночные калорические эффекты.

Принимая это во внимание, данная глава будет посвящена получению и исследованию керамических и полимерных композитов со связностью типа 0-3, в которых проявляются мультикалорические эффекты. Основные задачи в рамках данного исследования:

1. Отработка технологических подходов получения керамических и полимерных мультикалорических композитов с типом связности 0-3, исследование их морфологии и структуры;

2. Исследование магнитных, сегнетоэлектрических, диэлектрических и калорических эффектов в области температур магнитного и СЭ фазовых переходов;

3. Изучение природы взаимосвязи калорических и МЭ эффектов в области температур магнитного и СЭ фазовых переходов.

5.2. Керамические мультикалорические композиты с типом связности 0-3

Одним из базовых методов получения керамических композитных структур является высокотемпературное спекание порошковой смеси, состоящей из микро(нано) частиц каждой из компонент с выбранным массовым или объемным соотношением. Для этой цели

предварительно порошки частиц каждой из компонентов композита измельчаются механическим способом (например, вручную – агатовая ступка или автоматически – шаровая мельница), просеивается, взвешиваются в выбранном массовом или объемном соотношении, смешиваются, прессуются и спекаются при температурах выше 600 °C в зависимости от состава и свойств спекаемых компонент. В работе [248*] нами был изучен мультикалорический композит, полученный с помощью прессования и последующего спекания порошковой смеси манганита *La_{0.85}Ag_{0.15}MnO₃* (магнитокалорический материал) и твердого раствора 0.67PNN-0.33PT, температуры магнитных и сегнетоэлектрических фазовых переходов которых близки друг к другу. Было выявлено влияние сегнетоэлектрической фазы 0.67PNN-0.33PT на магнитокалорические свойства манганита $La_{0.85}Ag_{0.15}MnO_3$ в результате механического давления создаваемого сегнетоэлектрической компонентной композита при фазовом переходе. Для этого в качестве исходных компонент композита были использованы манганит La_{0.85}Ag_{0.15}MnO₃ (LaAgMnO) и сегнетоэлектрикрелаксор твердого раствора $0.67Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3 - 0.33PbTiO_3$ (PNN-PT). Обе компоненты композита обладают температурами магнитного и сегнетоэлектрического фазовых переходов около 312 К (~310 К для LaAgMnO [8] и 315 К для PNN-PT [9]).

Мультикалорический композит (1-x)LaAgMnO-(x)PNN-PT с объемной долей сегнетоэлектрической компоненты х = 0,3 был изготовлен высокотемпературным спеканием. Для этого керамические образцы соответствующих компонент LaAgMnO и *PNN-PT* были измельчены с помощью шарового помола, смешаны в выбранном объемном соотношении с x = 0,3 и прессованы с помощью гидравлического пресса под нагрузкой около 5 тонн в образцы в форме цилиндра диаметром 10 мм и высотой 5 мм. Далее спрессованный образец спекался при температуре 1413 К в течение 5 часов с последующим медленным охлаждением в режиме выключенной печки. Магнитные свойства исследовались с использованием вибрационного магнитометра, тепловое расширение и магнитострикция измерялись методом тензометрии. Оценка МКЭ была произведена косвенным способом основываясь на результатах, полученных при измерении изотерм намагниченности, с применением соотношений Максвелла. Полученные зависимости коэффициентов теплового расширения и магнитострикции от температуры имеют максимумы в интервале 310 – 320 К, соответствующей областям температур магнитного и СЭ фазовых переходов LaAgMnO и PNN-PT, соответственно (рисунок 5.2).



Рисунок 5.2. Температурные зависимости коэффициентов теплового расширения и магнитострикции (1,35 Тл) (а) и изменения магнитной энтропии композита *l*-x)LaAgMnO-(x)PNN-PT с x = 0.3 [248*].

Температурные зависимости изменения магнитной энтропии ΔS_{mag} демонстрируют два максимума один из которых наблюдается в области температур соответствующей магнитному фазовому перехода ФМ-ПМ компоненты LaAgMnO, а второй максимум вероятно связан с механическим воздействием СЭ компоненты PNN-PT на LaAgMnO, который более выражен в области температур фазовых переходов и кореллирует с максимумом коэффициента теплового расширения в этой области (рис. 5.2). Второй максимум ΔS_{mag} нами в работе [248] был обозначен термином «баромагнитокалорический эффект», природа которого не связана с электрокалорическим эффектом и вероятно является следствием механического квазиизотропного воздействия СЭ компоненты, которое наиболее выражено в области перехода. Согласно предварительным расчетам, вклад от такого воздействия мал и не превышает 3 % от суммарного калорического эффекта. Стоит отметить, что наблюдается значительное уменьшение величины ΔS_{mag} в композите, по сравнение с чистым LaAgMnO [249], что является результатом высотемпературного отжига, которое может привести к потере объемной доли основной фазы соотвествующей Lao.85Ago.15MnO3. С учетом этого, для исключения влияния высокотемпературного отжига на МКЭ на следующем этапе нами была использована технология «холодной» компоновки композита без использования температурного отжига.

Мультикалорические композиты типа связности 0-3 (x)MnAs/(1-x)PMN-PT (x = 0,2; 0,3) состоящие из модифицированной СЭ керамики релаксорного типа PMN-PT с формулой $Pb(1-z)Ba_z(Mg_{1/3}Nb_{2/3})m(Zn_{1/3}Nb_{2/3})y(Ni_{1/3}Nb_{2/3})nTi_xO_3$ (z = 0,10, m =0,4541, y = 0,0982, n =0,1477, x = 0,3) и ФМ соединения MnAs были изготовлены методом холодного прессования порошков в выбранном массовом соотношении. Для этой цели порошки компонентов ФМ и СЭ были измельчены, просеяны и смешаны в выбранном соотношении

в течение 4 часов. Затем полученный конечный порошок был спрессован под гидростатическим давлением 3 ГПа при комнатной температуре со временем выдержки 12 ч. СЭ компонент композита Pb0.9Ba0.1(Mg1/3Nb2/3)0.4541(Zn1/3Nb2/3)0.0982 (Ni1/3Nb2/3)0.1477Ti0.3O3 был получен традиционным твердофазным синтезом с использованием колумбитового прекурсора [250]. Выбор данного состава обусловлен стремлением совместить низкую температуру (близкую к комнатной) СЭ перехода с высокими пьезоэлектрическими параметрами [251]. Синтез колумбитоподобных композиций MgNb₂O₆, NiNb₂O₆, и ZnNb₂O₆ из оксидов MgO, NiO, ZnO, и Nb_2O_5 включал две стадии: $ZnNb_2O_6$ и $MgNb_2O_6$ синтезировали при температурах $T_1 = 1273$ К и $T_2 = 1373$ К в течение 6 и 4 ч соответственно; для $NiNb_2O_6$ температуры синтеза были следующими: T₁ = 1273К и T₂ = 1513К в течение 6 и 2 ч соответственно. Твердые растворы конечного состава были получены однофазным синтезом композиций колумбита, которые были получены ранее, а также синтезом PbO, TiO₂ и *BaCO*₃ при T =1223 К в течение 4 ч. Спекание проводилось по традиционной керамической технологии при температуре 1453 К. Рентгеноструктурный анализ подтвердил отсутствие следов примесных фаз на рентгенограммах [251]. Относительная плотность спеченной керамики составила ~95% от теоретического значения. ФМ компонента композита – моноарсенид марганца *MnAs* – был синтезирован путем прямого плавления стехиометрической смеси мышьяка и марганца высокой чистоты (общее содержание примесей $\leq 10^{-4}$ масс. %) в ампулах из графитированного кремнезема [252–254]. Обе компоненты имеют температуры ФМ и СЭ фазового перехода около комнатной температуры, что являлось одной из причин из выбора для мультикалорического композита [251,255]. В общей сложности, для дальнейших исследований были отобраны исходные два образца ФМ и СЭ компонент композита и два образца мультикалорических композитов с 20 % (0.2MnAs/0.8PMN-PT) и 30 % (0.3MnAs/0.7PMN-PT) массовым содержанием ФМ компоненты.

Для изучения микроструктуры и химического состава образцов был использован сканирующий электронный микроскоп JSM F7600 (SEM) (JEOL Ltd., Akishima, Japan), который оснащен детектором энергодисперсионной спектроскопии (*EDS*) (Oxford Instruments, Abingdon, UK). Структура была охарактеризована методом рентгеновской дифракции (XRD) с использованием излучения *СиКа* при комнатной температуре. Магнитные измерения проводились на вибрационном магнитометре (LakeShore 7400). МКЭ был измерен прямым методом как адиабатического изменение температуры $\Delta T_{AD}^{MKЭ}$ при изменении приложенного магнитного поля, для этого была разработана специальная установка [27]. Адиабатическое изменение температуры образца при приложении

магнитного поля было зарегистрировано с помощью дифференциальной термопары Т типа, изготовленной путем точечной микросварки проводов меди и константана диаметром Ø =25 мкм, сплющенных предварительно в пластинки толщиной 3 мкм. ЭДС термопары был измерен с помощью селективного нановольметра *SR830* с использованием предусилителя. В качестве источника магнитного поля была использована сверхпроводящая магнитная система замкнутого цикла, создававшая магнитное поле величиной до 8 Тл. Нагрев образцов в экспериментах по измерению МКЭ производился со скоростью около 1 К/мин.

ЭКЭ измерялся прямым методом как адиабатического изменение температуры ΔT_{AD}^{3K3} при различных приложенных значениях электрического поля. Контроль за начальной температурой во время измерений осуществлялся с помощью жидкостного термостата Julabo FP32–ME. Электрическое поле на образец подавалось с помощью высоковольтного усилителя Trek 609E–6 и генератора импульсов Agilent 33522A. Изменение температуры, вызванное ЭКЭ, измерялось контактным методом с использованием платинового термистора, подключенного к нановольтметру Agilent 34420A. На образец подавались прямоугольные импульсы напряжения с рабочим циклом 50%. Длительность периода импульса была в два раза больше времени тепловой релаксации образца и составляла 120 секунд. Экспериментальная установка и процедура измерения детально описаны в работах [256,257]. Измерения СЭ петель гистерезиса P(E) проводились методом Сойера–Тауэра в квазистатическом режиме.

свойств Измерения диэлектрических проводились использованием с измерительного комплекса, оснащенных LCR мостом Agilent E4980A (при температурах от 298 до 873 К) и анализатором импеданса Wayne Kerr 6500В (в интервале температур 10-325 К) [22]. Для диэлектрических измерений был использован образец в форме диска диаметром 10 мм и толщиной 1 мм. Электрические контакты были изготовлены путем нанесения и вжигания серебряной пасты. Пьезоэлектрический коэффициент d_{33} был измерен с помощью измерителя d_{33} типа Berlincourt APC YE2730A. Основные электрофизические параметры (диэлектрическая проницаемость поляризованных образцов ε_{33}^{T} , тангенс угла диэлектрических потерь tan δ , коэффициент электромеханической связи, $K_{\rm p}$, коэффициент механической добротности $Q_{\rm m}$, скорость звука $V^{\rm E}_{1}$ и модуль Юнга $Y^{\rm E}_{11}$) были измерены на поляризованных при *E*=30кВ/см образцах резонансно–антирезонансным методом с использованием анализатора импеданса (Wayne Kerr 6500B).

Нормализованные рентгенограммы изготовленных композитов (x)MnAs/(1-x)PMN-*PT* (x = 0,2; 0,3) и их исходных ФМ и СЭ компонент: MnAs и модифицированной PMN-PT керамики при комнатной температуре показаны на рисунке 5.3. Наблюдаемые рентгеновские спектры исходных компонент подтверждают гексагональную структуру типа *NiAs* для *MnAs* и псевдокубическую для Pb_{0.9}Ba_{0.1}(Mg_{1/3}Nb_{2/3})_{0.45}(Zn_{1/3}Nb_{2/3})_{0.098}(Ni_{1/3}Nb_{2/3})_{0.14}Ti_{0.3}O₃, что согласуется с данными литературы [251,258]. Процесс изготовления композита не приводит к появлению примесных фаз, и, как видно, наблюдаются только пики интенсивности, соответствующие исходным ФМ (MnAs) и СЭ (PMN–PT) компонентам композитов. Наблюдается некоторое перекрытие пиков интенсивности для MnAs и PMN–PT и уменьшение интенсивности для MnAs в композитных образцах по сравнению с исходным.



Рисунок 5.3. Рентгенограммы серии композитов (*x*)MnAs/(1-x)PMN-PT (*x* = 0,2; 0,3) и их исходных ФМ и СЭ компонент: *MnAs* и модифицированной *PMN-PT* керамики при комнатной температуре[259*].

СЭМ–изображения изготовленных композитов (x)MnAs–(1–x)PMN-PT (x = 0,2; 0,3) и их исходных ФМ и СЭ компонент показаны на рисунке 5.4. Добавить пункты к рисунку Оба образца 0,2MnAs/0,8PMN–PT и 0,3MnAs/0,7PMN–PT демонстрируют композитную микроструктуру, где наблюдаются агломераты ФМ микрочастиц MnAs (некоторые крупные агломераты на рис. 5.4c, d обведены красным), диспергированные в СЭ матрице PMN–PT. Все включения агломератов микрочастиц MnAs имеют случайную форму и изменение концентрации MnAs отчетливо наблюдается при сравнении СЭМ снимков образцов 0,2MnAs/0,8PMN–PT и 0,3MnAs/0,7PMN-PT. На рисунке 5.5 приведена температурные зависимости относительной диэлектрической проницаемости $\varepsilon/\varepsilon_0$ исходной СЭ компоненты из модифицированной керамики PMN–PT, измеренные при различных частотах f переменного электрического поля в протоколе охлаждения. Видно, что $\varepsilon/\varepsilon_0$ (T) демонстрирует поведение типичное для релаксорных сегнетоэлектриков: температура диэлектрического максимума T_m смещается в сторону высоких температур с увеличением f с заметным изменением формы максимума.



Рисунок 5.4. СЭМ–изображения изготовленных композитов (x)MnAs–(1-x)PMN-PT (x = 0,2; 0,3) и их исходных ФМ и СЭ компонент[259*].

Частотная зависимость T_m для исследованной керамики хорошо описывается эмпирическим законом Фогеля–Фульчера (Vogel–Fulcher law):

$$f = f_0 \exp\left[-\frac{E_a}{k(T_m - T_{VF})}\right]$$
(36)

где (для классических релаксоров, таких как PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O₃) f_0 – частота попыток преодолеть потенциальный барьер, E_a – энергия активации, k – постоянная Больцмана, а T_{VF} соответствует температуре замораживания дипольной динамики и перехода из эргодического в неэргодическое релаксорное состояние. Для исследуемой керамики T_{VF} = 293 K, что означает, что она находится в промежуточном состоянии между эргодическим релаксором и неэргодическим (или сегнетоэлектриком) при комнатной температуре.

Кроме того, наблюдаются и другие особенности релаксорных сегнетоэлектриков. В частности, параметр Δ ($\Delta = T_{m2} - T_{m1}$, где T_{m2} , T_{m1} - температуры максимумов зависимости



Рисунок 5.5. Температурные зависимости относительной диэлектрической проницаемости $\varepsilon/\varepsilon_0$ исходной СЭ компоненты из модифицированной керамики PMN–PT, измеренные при различных частотах *f* переменного электрического поля в протоколе охлаждения[259*].

 $\varepsilon(T)$, полученные при $f_1 = 1$ кГц и $f_1 = 100$ кГц) достаточно велик (9 К). Кроме того, параметры диффузии зависимости $\varepsilon(T)$ принимают типичные значения для релаксорных сегнетоэлектриков $\delta = 52.2$ и $\gamma = 1.75$ (этот параметр колеблется от 1 для нормальных сегнетоэлектриков до 2 для идеальных релаксорных сегнетоэлектриков [260]. Температура Бурна (Burns temperature) $T_{\rm B}$ была определена по отклонению зависимости $\varepsilon(T)$ от закона Кюри-Вейсса при охлаждении и составила около 555 К. Это более чем на 200 К выше, чем T_m, также характерно для релаксорных сегнетоэлектриков (таких что как *PbMg*_{1/3}*Nb*_{2/3}*O*₃)[261]. Все вышесказанное позволяет отнести исследуемый участок твердого тела к релаксорным сегнетоэлектрикам. При достаточно больших значениях внешнего электрического поля сегнетоэлектрическое состояние может быть стабилизировано. Измеренные электрофизические (диэлектрическая проницаемость поляризованных образцов ε_{33}^{T} , тангенс угла диэлектрических потерь tan δ , коэффициент плоской электромеханической связи *К*р, коэффициент механической добротности *Q*_m, скорость звука V^{E}_{1} , модуль Юнга Y^{E}_{11}) и пьезоэлектрические (пьезоэлектрический коэффициент d_{33}) параметры собраны в таблице 7. Из таблицы 7 видно, что образец характеризуется относительно высокими значениями диэлектрических (є и $\varepsilon_{33}^{T} > 10\ 000$) и механических (Q_m > 350) параметров при сохранении средних значений пьезоэлектрических коэффициентов. Перечисленные особенности, а также высокие диэлектрические и электромеханические отклики на внешние электрические поля позволяют рассматривать исследуемую композицию как компонент магнитоэлектрического композита.

Таблица 8. Измеренные электрофизические (диэлектрическая проницаемость поляризованных образцов ε_{33}^{T} , тангенс угла диэлектрических потерь tan δ , коэффициент плоской электромеханической связи *K*р, коэффициент механической добротности Q_m , скорость звука V^{E_1} , модуль Юнга $Y^{E_{11}}$) и пьезоэлектрические (пьезоэлектрический коэффициент d_{33}) параметры модифицированной керамики PMN–PT[259*].

3	833 ^T	tan ð	d 33	Kp	Qm	V^{E_1}
			(pC/N)			(km/s)
10,220	10,150	0.065	100	0.14	364	3.48

Кривые нормализованной намагниченности M/M_S (Ms—намагниченность в 1 Тл при 300 К) в зависимости от температуры при 1 Тл магнитных полей для исходного MnAs и его композитов в протоколе нагрева представлены на рисунке 5.6. Как видно из графиков, при повышении температуры наблюдается резкое уменьшение намагниченности в области температур 310-320 К. Такое поведение соответствует МФП I рода из ФМ состояния в ПМ, которое сопровождается структурным переходом из гексагональной структуры типа *NiAs* к ромбической структуре типа *MnP* (α (*B*8₁) $\rightarrow \beta$ (*B*31)). Температура ФП *MnAs* при выбранном значении магнитного поля согласуется с литературными [80,255].



Рисунок 5.6. Температурные зависимости нормализованной намагниченности M/M_S (*Ms*—намагниченность в 1 Тл при 300 К) при 1 Тл для исходного *MnAs* и его композитов (x)MnAs–(1–x)PMN-PT (x = 0,2; 0,3) в режиме нагрева[259*].

С увеличением приложенного магнитного поля температура МФП I рода смещается в сторону высокотемпературной области. Магнитное поле смещает температуру перехода MnAs в сторону высоких температур со степенью $dT_t/\mu_0 dH = ~3.3$ К/Тл согласно опубликованным данным [80,262]. Как видно из рисунка 5.6, для обоих композитов температуры МФП I рода (~313 К при x = 0,3 и ~316,5 К при x = 0,2) смещены в высокотемпературные области по сравнению с исходным MnAs ~312 К. Температуры перехода были оценены по кривым M(T) как производные намагниченности от температуры dM/dT. Характер M(T) зависимости для 0,3MnAs/0,7PMN-PT больше близок MnAs, в то время как для образца 0,2MnAs/0,7PMN-PT наблюдается более размытый переход. Как известно, свойства MnAs очень чувствительны к давлению, и влияние давления на температуру МФП I рода было изучено Гуденафом и Кафаласом (Goodenough и Kafalas) [263]. Они обнаружили, что с увеличением давления температура МФП I рода МnAs сдвигается в сторону низких температур со степенью смещения $dT_t/dp \sim -9$ K/кбар (p изменяется с 0,001 кбар до 1,12 кбар).



Рисунок 5.7. Изотермы намагниченности, использованные для оценки МКЭ косвенным методом для исходного MnAs (a) и его композитов 0,2MnAs/0,8PMN-PT (б), 0,3MnAs/0,7PMN-PT (в)[259*].

В нашем случае мы не наблюдаем эффекта, характерного для приложения изотропного давления, которое может быть вызвано в результате межгранульных механических напряжений, возникающих на микрочастицах *MnAs* в результате давления *PMN-PT* матрицы. Более того, как *MnAs*, так и *PMN-PT* имеют температуры ФП близкие друг другу, при которой типичны максимальные изменения объема для обеих компонент, и ввиду случайного распределения ФМ частиц в СЭ матрице, сложно объяснить характер

общего давления, возникающий в результате этих взаимодействий. Размытие ФП и некоторое смещение температуры ФП в высокотемпературную область могут быть связаны с межкристаллитными механическими взаимодействиями между ФМ частицами и СЭ матрицей, когда СЭ матрица сдерживает и замедляет процесс МФП I рода.

На рисунке 5.7 представлены изотермы намагниченности, использованные для оценки МКЭ косвенным методом для исходного MnAs (a) и его композитов 0,2MnAs/0,8PMN–PT (b), 0,3MnAs/0,7PMN–PT (b). Для косвенной оценки МКЭ было использовано известное соотношение Максвелла $\mu_0(\partial M/\partial T)H = (\partial S/\partial H)T$, которое дает формулу для изменения магнитной энтропии ΔS_m при изменении приложенного поля от 0 до H:

$$\Delta S_m = \mu_0 \int_0^H \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right) dH \tag{37}$$

Для этих расчетов была измерена серия изотермических кривых намагничивания $M(\mu_0 H)$ при различных фиксированных температурах с шагом 3 К в интервале температур 296-330 К. ΔS_m был рассчитан с использованием численного приближения из уравнения (2). Для определения интеграла использовалось правило трапеции, в то время как численная производная вычислялась с использованием метода двух точек в соответствии с уравнением (38):

$$\Delta S_m\left(\frac{T_{i+1}+T_i}{2}, H_{j_{max}}\right) = \mu_0 \sum_{j=1}^{j_{max}} \frac{M(T_{i+1}, H_j) - M(T_i, H_j)}{T_{i+1} + T_i} (H_{j+1} - H_j)$$
(38)

Температурные зависимости изотермического изменения магнитной энтропии ΔS_m , рассчитанные из соотношений Максвелла, представлены на рисунке 5.8. Для всех образцов, как и ожидалось, максимум ΔS_m наблюдается в области температуры МФП I рода *MnAs*. Максимальное значение ΔS_m для исходного MnAs составляет около ~10,8 Дж кг⁻¹К⁻¹ (1 Тл); высокое значение $\Delta S_m ~25$ Дж·кг⁻¹К⁻¹ (2 Тл) было получено в работе [264]. Для композитных образцов максимальные значения ΔS_m значительно снижаются до ~0,12 Дж кг⁻¹К⁻¹ для *0,2MnAs/0,8PMN–PT* и ~1,56 Дж·кг⁻¹К⁻¹ для *0,3MnAs/0,7PMN–PT*. Это напрямую связано с концентрацией массовой доли MnAs, которое ответствен за МКЭ, в то время как *PMN–PT* скорее выполняет роль пассивной матрицы и напрямую не вносит вклад в МКЭ образца. Значительное изменение максимума ΔS_m при $\Delta \mu_0 H = 5$ Тл с 47 Дж·кг⁻¹К⁻¹ при давлении 0 кбар до 267 Дж·кг⁻¹К⁻¹ при приложенном гидростатическом давлении 2,23 кбар было обнаружено S. Gama и соавторами [49].



Рисунок 5.8. Температурные зависимости изотермического изменения магнитной энтропии ΔS_m , рассчитанные из соотношений Максвелла для образцов композитов 0,2MnAs/0,8PMN–PT (a), 0,3MnAs/0,7PMN–PT (б) и исходного MnAs (в)[259*].

Температурная зависимость изменения магнитной энтропии ΔS_m для образца композита 0,2MnAs/0,8PMN–PT демонстрирует два широких максимума: первый в области 306 К, а второй в области 320 К. Больший максимум связан с МФП I рода *MnAs*, который смещен в область высоких температур по сравнению с исходным образцом *MnAs*. Природа второго максимума может быть связана с межгранульным взаимодействием ФМ и СЭ микрочастиц спрессованного композита, который имеет природу близкую к МультиКЭ как результат комбинированного воздействия внешних полей различной природы (магнитного и механического).

На рисунке 5.9 изображены температурные зависимости адиабатических изменений температуры ΔT_{AD} МКЭ при приложении магнитных полей различной величины для исходных образцов MnAs и его композитов. Как и ожидалось, наибольшее значение МКЭ наблюдается в исходном *MnAs* (рис. 5.9в) и достигает $\Delta T_{AD}^{MKЭ} = 13,06$ К при изменении магнитного поля на 5 Тл, что согласуется с литературными данными [264]. Для всех образцов поведение остается типичным для материалов с магнитоструктурными фазовыми переходами, и максимум $\Delta T_{AD}^{MKЭ}$ наблюдается при температуре МФП I рода.



Рисунок 5.9. температурные зависимости адиабатических изменений температуры ΔT_{AD} МКЭ при приложении магнитных полей различной величины для образцов 0,2*MnAs*/0,8*PMN*–*PT* (а), 0,3*MnAs*/0,7*PMN*–*PT* (б) и исходного *MnAs* (в)[259*].

С увеличением величины приложенного магнитного поля область максимума МКЭ уширяется только в направлении высоких температур. В области 3 Тл наблюдается резкое увеличение значения МСЕ, что можно объяснить тем фактом, что, помимо изменения магнитной энтропии, существует дополнительный механизм, который вносит свой вклад в общую величину МКЭ. Можно предположить, что в данном случае это связано со структурным переходом от орторомбической структуры типа MnP к низкотемпературной гексагональной структуре типа *NiAs*, который сопровождается резким изменением объема кристаллической решетки.

Стоит обратить внимание на тот факт, что величины максимумов $\Delta T_{AD}^{MK\Im}$ демонстрируют необычное для композитов поведение: для образцов 0,2MnAs/0,8PMN–PT и 0,3MnAs/0,7PMN–PT при 1 Тл величины МСЕ примерно одинаковы (~0,4K), при дальнейшем нарастании приложенного магнитного поля наблюдается увеличение величины максимума $\Delta T_{AD}^{MK\Im}$ в пользу 0,2MnAs/0,8PMN–PT, несмотря на то, что концентрация магнитокалорического материала для этого образца меньше, чем для 0,3MnAs/0,7PMN–PT. Такое поведение может быть связано с межгранульными механическими взаимодействиями между микрочастицами ФМ и СЭ компонентам композита, которые наиболее выражены в области температур ФП и в сильных магнитных

полях, включая тем самым дополнительный вклад в механизмы межгранульного взаимодействия.



Рисунок 5.10. Петли гистерезиса P(E), измеренные при различных температурах для исходного СЭ компонента-модифицированной керамики *PMN-PT*[259*].

Петли гистерезиса P(E), измеренные при различных температурах для исходного СЭ компонента – модифицированной керамики *PMN-PT*, показаны на рисунке 5.10а. Из-за высоких токов утечки и проблем со стабилизацией температуры измерения P(E) для композитных образцов не удалось провести в полном объеме. Как видно из рисунка 5.10, петли гистерезиса P(E) имеют форму, типичную для релаксорных сегнетоэлектриков. Как остаточная поляризация, так и коэрцитивное поле постепенно уменьшаются при повышении температуры ($T > T_{VF}$). Зависимости поляризации от температуры для различных электрических полей продемонстрированы как характерное для сегнетоэлектриков релаксорного типа поведение (рис. 5.10б).

На рисунке 5.11 показаны температурные зависимости адиабатических изменений температуры ΔT_{AD}^{3K3} при приложении различных электрических полей для модифицированной керамики *PMN-PT* – исходного сегнетоэлектрического компонента композита. Как видно, $\Delta T_{AD}^{3K3}(T)$ демонстрирует широкий максимум около T_m, и максимум эффекта становится более заметным при ~0,27 К с увеличением приложенного электрического поля до 20 кВ/см.



Рисунок 5.11. Температурные зависимости адиабатических изменений температуры ΔT_{AD}^{3K3} при различных приложенных электрических полях для исходного СЭ компонента композита-модифицированной керамики *PMN-PT*[259*].

Наблюдаемые температурные зависимости $\Delta T_{AD}(T)$ и значения ΔT_{AD}^{3K3} сопоставимы с с значениями для релаксорных сегнетоэлектрических системам твердых растворов (1– x)Pb(Mg1/3Nb2/3)O3-xPbTiO3 [265]. Эти системы являются одними из перспективных электрокалорических материалов с большим ЭКЭ в областях комнатной температуры [266– 268]. Как магнитный материал с ФП I рода, твердый раствор сегнетоэлектрического релаксора также обладает чувствительностью к механическим воздействиям [269]. Следовательно, в случае нашего мультикалорического композита может быть реализован обратный сценарий: управление величиной ЭКЭ и параметрами СЭ перехода *PMN-PT* механическими напряжениями, индуцированными в результате гигантского изменения объема *MnAs* в области МФП I рода.

Из-за токов утечки и джоулева нагрева было сложно обеспечить стабильные и корректные измерения прямого ЭКЭ в композитных образцах во всем диапазоне температур 280-400 К. Кроме того, высокие электрические поля увеличивают риск электрического пробоя композитных образцов. Тестовые измерения ΔT_{AD}^{3K3} около 340 К для образца 0,2MnAs/0,8PMN–PT показывают, что значение составляет ~0,1 К.

В термодинамическом цикле, основанном на МультиКЭ, могут быть применены два общих сценария приложения внешних полей: (1) одновременный и (2) последовательный. Центральной целью комбинации приложенных внешних полей является получение
синергетического эффекта, при котором происходит увеличение общего КЭ за счет его возникновения в каждой из подсистем. Однако на практике реализация этого сценария проблематична как с точки зрения экспериментальной установки, так и с точки зрения выбора материала с подходящими температурами ФП. Последовательное применение внешних полей используется для повышения эффективности систем, основанных на обычном тепловом эффекте, в которых второе поле играет вспомогательную роль. Например, возможность использования последовательного приложения магнитного поля и одноосного сжатия для минимизации негативных последствий эффектов гистерезиса была продемонстрирована на примере сплавов Гейслера [29,270]. Концепция, предложенная в нашей работе, основана на разработке мультикалорического композитного материала с близкими друг к другу магнитными и сегнетоэлектрическими ФП, который подходит для обоих сценариев приложения внешних полей. В предлагаемой модели мы рассматриваем динамику МультиКЭ, когда в результате приложения магнитного и электрического полей наблюдается адиабатическое изменение температуры с временным разрешением. В нашей модели мы рассматриваем МКЭ как основной тип КЭ, в то время как ЭКЭ играет вспомогательную роль. Точная оценка степени механических взаимодействий в мультикалорических композитах проблематична для моделирования и требует измерений МЭ коэффициентов [27,59,271]. Более того, МЭ коэффициенты чувствительны к граничным эффектам между ФМ и СЭ компонентами композита, а степень механической связи между ними зависит от технологии их изготовления. Таким образом, принимая во внимание этот факт, наша модель была упрощена, и механические взаимодействия между компонентами ФМ и МЭ в модели не учитывались. Для этой цели мы рассмотрим модель мультикалорического композита для образца 0,3MnAs/0,7PMN-PT. Этот состав лучше соответствует предложенной модели, поскольку образец демонстрирует меньшую зависимость от давления СЭ матрицы, чем образец 0,2MnAs/0,8PMN-PT, и его поведение по МКЭ больше похоже на поведение исходного MnAs. Адиабатические изменения температуры, вызванные ЭКЭ и ЭКЭ для исходных СЭ и ФМ компонентов и их теплофизические параметры, полученные из литературных данных, обобщены в таблице 9. С этой целью была создана модель мультикалорического композита типа связности 0-3. Рассматриваемая модель имеет трехмерную структуру, состоящую из набора кубических непрерывно соединенных ячеек, состоящих из сплошной СЭ среды со сферическими ФМ включениями в их центрах (рисунок 5.12).

Компонентв	ΔΤ _{ΑΦ} ^{CЭ} (ΔΕ), Κ(κΒ/см)	∆Т _{АД} ФМ (∆µ₀Н), К(Тл)	р, кг/м ³	С _р , Дж∗кг ^{−1} К ^{−1}	λ, Βτ*m ⁻¹ *K ⁻¹
MnAs	_	6.7 (4) (наш эксперимент)	6310 [80]	500–650 [272]	~2 [273]
PMN-PT	0.27 (20)		7560	300-340 *	~1.3 *
	(наш	—	(наш	(оценка из	(оценка из
	эксперимент)		эксперимент)	[274,275])	[274,275])
0.3MnAs/0.7PMN-PT		1.4 K (4)			
	_	(наш	—	_	_
	:	эксперимент)			

Таблица 9 Комплексные калорические и теплофизические параметры исходных СЭ и ФМ компонент композита и образца композита *0.3MnAs/0.7PMN–PT* [259*].





Математически моделирование было основано на решениизадачи теплопроводности (уравнения (37) и (38)):

$$\rho \cdot C_{H,E} \cdot \frac{dT}{dt} + \nabla(-k \cdot \nabla T) = Q$$
(39)

$$Q = \frac{C_{H,E} \cdot \Delta T_{MCE,ECE}}{\rho} \tag{40}$$

Уравнение было решено численно методом конечных элементов. Тепловой контакт между ФМ частицами и СЭ матрицей считался идеальным, то есть соблюдалось обычное условие непрерывности теплового потока. Идеальная теплоизоляция была обеспечена на границах крайних ячеек, т.е. модель в целом находилось в адиабатических условиях. По литературным данным были оценены теплоемкости материалов ($C_E(T,E)$, $C_H(T,H)$) и теплопроводность k(T), а также получены МКЭ и ЭКЭ ($\Delta T_{MCE}, \Delta \mu_0 H = \text{const}(T), \Delta T_{ECE}, \Delta E$ = const (T)) из экспериментальных данных полученных на образцах. Геометрические размеры ячейки коррелируют с результатами микроструктурных исследований, а состав композита составляет 0,3/0,7. Таким образом, сторона кубической ячейки составляет 45,5 мкм, а диаметр ФМ сферы – 30 мкм, что сопоставимо с размерами ФМ включений, наблюдаемых на СЭМ изображениях для 0,3MnAs/0,7PMN-PT. Учитывая малый размер ячейки и небольшие значения теплопроводности компонентов, связанные с ФМ и СЭ компонентами композита изменения тепловой энергии, почти мгновенно были равномерно распределены по всей структуре. Учет времени протекания процессов, выбранных при моделировании (0,1-10 с) позволил нам пренебречь эффектами запаздывания. Расчеты показывают, что в результате МКЭ в ФМ компоненте при приложении магнитного поля тепло практически мгновенно распределяется по СЭ матрице, в результате чего МКЭ в композите значительно снижается (рисунок 5.13). Величины изменений напряженности электрического и магнитного полей составили 20 кВ/см и 4 Тл, соответственно.



Рисунок 5.13. Расчетные и экспериментальные температурные зависимости адиабатического изменения температуры для образца композита 0,3MnAs/0,7PMN-PT[259*].

При приложении одновременном электрического И магнитного поля, обнаруживается взаимное влияние ФМ и СЭ компонент композита за счет теплообмена через теплопроводность. При моделировании МКЭ в композите было обнаружено, что температурная зависимость МКЭ по форме соответствует МКЭ в чистом материале, а максимальное значение МКЭ в композите составило около 1,5 К при 4 Тл, что сопоставимо со значением МКЭ при том же изменении величины в напряженности магнитного поля в эксперименте (1,4К) (рис. 5.14). Разница в форме температурной зависимости МКЭ объясняется тем, что в модели мы не учитывали межгранульное взаимодействие между ФМ и СЭ микрочастицами композитов, когда для образцов композитов наблюдался размытый переход.





Два различных сценария были рассмотрены при моделировании (*случай 1* и *случай 2*):

1) Напряженность магнитного поля меняется по синусоидальному закону, диаграмма изменения электрической напряженности соответствует меандру (коэффициент заполнения равен 0.5, длительность фронта/спада составляет 10%), частота импульсов электрического поля выше частоты магнитного поля в 20 раз (4 Гц и 0,2 Гц соответственно). Рассматривался случай, при котором ЭКЭ был равен нулю, был равен экспериментально полученному при поле 20 кВ/см, а также составлял 300% и 500% от экспериментального (быть получено путем увеличения напряженности электрического поля).

2) Диаграмма изменения электрической и магнитной напряженностей соответствует меандру (с теми же параметрами, что и в *случае 1*). Электрическое и магнитное поля имели

частоту импульсов 4 Гц, а фазовый сдвиг между изменением электрического и магнитного полей варьировался.

В обоих случаях начальная температура выбиралась в точках чуть выше и чуть ниже максимума МКЭ в магнитной фазе. В результате изменение температуры композита главным образом определялось МКЭ вследствие его на порядок большей величины в сравнении с ЭКЭ в сегнетоэлектрической матрице.



Рисунок 5.15. Временной профиль для МКЭ, ЭКЭ и МультиКЭ для случая 2 в рабочей точке при температуре магнитного фазового перехода[259*].

В первом случае было получено, что за счет периодического выделения и поглощения тепла, связанного с ЭКЭ, количество тепла, выделяемого и поглощаемого вследствие МКЭ изменяется ввиду периодического смещения начальной температуры магнитных частиц, что проявляется в изменении температуры, усредненной по импульсу ЭКЭ и в изменении огибающих температурной диаграммы магнитных частиц (рисунок 5.14). Временные зависимости МКЭ, ЭКЭ и МультиКЭ для случая 2 приведены на рисунке 5.15, и как видно, фазовый сдвиг $\varphi = -\pi/4$ между приложенными магнитным и электрическим полями может обеспечить синергетический эффект и усилить МультиКЭ при рабочей температуре 316 К, которая выше температуры МФП I рода.



Рисунок 5.16. Временные зависимости МультиКЭ с различными режимами приложения магнитных и электрических полей со сдвигом фазы в рабочих точках до (а) и выше (б) температур магнитного фазового перехода (расчеты для *случая 2*)[259*].

Во втором случае было получено, что при небольшом фазовом сдвиге (до $\pi/2$) происходит плавное изменение средней температуры всей структуры, причем знак изменения температуры связан как со знаком фазового сдвига, так и с начальной температурой композита (рисунок 5.16). Такой результат обусловлен смещением начальной температуры ФМ компоненты за счет ЭКЭ в процессе выделения и поглощения тепла.

5.3. Полимерные мультикалорические композиты с типом связности 0-3

Рассматриваемые в данной разделе объекты исследования относятся к полимерным мультикалорическим композита типа связности 0-3 с магнитоэлектрическим взаимодействием и представляют собой микро(нано)частицы магнитокалорического материала, встроенные в полимерную матрицу пьезоэлектрического полимера. Особый интерес в данном случае представляют собой магнитоэлектрическое взаимодействие между магнитной и пьезоэлектрической компонентами композита в области температур фазовых переходов и его влияние на магнитные, электрические свойства и калорические эффекты в области температур фазовых переходов. Целью работы являлось оценка влияния морфологии, микроструктуры полимерных мультикалорических композитов типа связности 0-3 на МЭ взаимодействие и (мульти)калорические эффекты, а также взаимосвязь этих эффектов в области температур ФП. С этой целью, в качестве объекта исследования был рассмотрен мультикалорический композит, состоящий двух компонент: магнитной- сплава Gd₅Si_{2.4}Ge_{1.6} (GSG) с «гигантским» МКЭ в области комнатных температур и СЭ- фторполимера поливинилиденфторид (*PVDF* или $\Pi B \square \Phi$) с одними из высоких среди полимеров значениями пьезоэлектрических модулей и ЭКЭ [245]. Объект

исследования представляет собой композит типа связности 0-3 GSG/PVDF, состоящий из пьезополимерной матрицы PVDF, в которую встроены магнитные микрочастицы GSG. Серия образцов мультикалорических композитов GSG/PVDF была изготовлена методом растворения (solvent casting) с использованием техники ракельного ножа, более известного как «doctor blade technique» [131]. Для изготовления базового раствора порошок полимера PVDF был разведен в диметилформамиде (DMF) в массовом соотношении 1:30, который выполнял роль растворителя на лабораторной электрической плите при 310 К до получения гомогенного раствора объемом 1 мл. Затем в базовый раствор добавлялись предварительно подготовленные микрочастицы GSS, и конечный композит получался путем испарения растворителя. Использованные в качестве магнитной компоненты частицы были получены из сплава Gd₅Si_{2.4}Ge_{1.6}, полученного методом трехдуговой плавки, с последующим размельчением в ступке и просеиванием с использованием сит с размеров ячеек в диапазоне 5-50 мкм. Концентрации 2 и 12 % массовой доли магнитного наполнителя GSG были выбраны таким образом, чтобы они были ниже порога перколяции и одновременно позволяли изучить влияние концентрации наполнителя на свойства полимерной матрицы и самого композита.



Рисунок 5.17. СЭМ-микрофотографии для порошка $Gd_5Si_{2.4}Ge_{1.6}$ со средним размером частиц 3,4 мкм (а), полученные с помощью логарифмически нормального распределения (б); микрофотография поперечного сечения образца с 2 мас. % магнитного наполнителя $Gd_5Si_{2.4}Ge_{1.6}$ (в); изображения поверхности композита (г) 2 мас.% и (д) 12 мас.% магнитного наполнителя $Gd_5Si_{2.4}Ge_{1.6}$ [276*].

На рис 5.17 представлены микрофотографии, полученные с помощью, СЭМ, которые показывают, что при просеивании размолотого слитка $Gd_5Si_{2,4}Ge_{1,6}$ (GSG) получается тонкий порошок со средним размером частиц 3,4 ± 0,7 мкм, как показано на гистограмме рис. 5.176. Эти микрочастицы были смешаны с концентрацией 2 и 12 мас.% от общей массы композита GSG/PVDF методом полива из раствора (solvent casting). На изображении поперечного сечения композита GSG/PVDF, полученного срезом с помощь заморозки полимера, видны хорошо диспергированные по объему полимера магнитные микрочастицы. Из рисунков. 5.17г-д следует, что увеличение концентрации GSG не оказывает существенного влияния на морфологию полимера, что подтверждается исследованиями мембран из PVDF [277]. Также на фотографиях поперечного сечения для всех образцов видно, что толщина порядка 200 мкм сохраняется неизменной.

На рис. 5.18а показаны рентгенограммы, полученные для всех образцов. Порошок GSG составляет 76,2% орторомбической-I [O(I)] и 22,6% искаженных моноклинных (M)структур и менее 2% эвтектической фазы 5:3 (*Мп*₅*Si*₃ типа) - обычного побочного продукта, который образуется в результате быстрого охлаждения после плавления [278]. Такой фазовый анализ проводился с помощью расчетов Ритвельда и полученные параметры решетки для фаз O(I), М и 5:3 находятся в согласии с литературными данными [279]. Основной дифракционный пик паразитного 5:3 расположен под углом 31,2°, что соответствует (210) плоскость дифракции – обозначена звездочкой на рис. 5.18а. Что касается чистого PVDF и композитов на его основе, то анализ рентгенограмм показывает хорошую степень кристалличности полимерной матрицы. PVDF является наиболее изученным гомополимером, относящимся к классу фторполимеров, образованный из цепей *C*-*H*-*F* связей, важно отметить, что он имеет 4 основные кристаллические фазы α , β , γ и δ [280], однако сегнетоэлектрические свойства PVDF проявляет только при его кристаллизации в β- и γ-фазах, которые характеризуются наличием пьезоэлектрического эффекта, что является ключевым условием создания композитов для с магнитоэлектрическим взаимодействием. Расчёты по методу LeBail для структуры чистого РVDF показали преимущественное образование электроактивных β- и γ-фаз. Для композитных образцов из-за большого разнообразия кристаллографических фаз, связанных с магнитными добавками и полимерной матрицей, а также сниженной интенсивности дифракционных пиков не удалось провести точную подгонку структуры. При этом отсутствие дополнительных пиков свидетельствует о том, что загрязнения не возникли в процессе приготовления композитов и манипуляций с порошком.



Рисунок 5.18. Рентгенограммы порошка *GSG*, чистого *PVDF* и образцов композитов с содержанием 2 и 12 мас.%. магнитных добавок (а);выделены основные пики O(I) и вторичной структуры *M*, которые также наблюдаются для композитов; для композитных образцов указаны брэгговские положения для кристаллографических структур β - и γ -типа *PVDF*; ИК-Фурье спектры поглощения для образцов из чистого *PVDF* и композитов с характеристическими пиками для каждой из фаз (б)[276*].

Количественное исследование электроактивных фаз в чистом полимере и его композитах было проведено с помощью метода ИК-Фурье спектроскопии. Полученные спектры приведены на рисунке 5.186. Для подтверждения каждой из фаз были использованы характеристические пики поглощения, которые соответствуют каждой из фаз [281]. Эти пики идентифицированы на рис. 5.186 для трех основных фазы α , β , γ при 763 см⁻¹, 1275 см⁻¹ и 1234 см⁻¹, соответственно, что подтверждает рентгеноструктурный анализ образования этих цепей *C-H-F* для всех образцов.

Кривые нормированной намагниченности M/M_S в зависимости от температуры в магнитном поле 1 кЭ для всех трех образцов приведены на рис. 5.19а. Наблюдаемый температурный гистерезис в виде разницы между M(T) зависимостями в режиме охлаждения (синяя стрелка) и нагрева (красная стрелка) исходного порошка *GSG* является свидетельством магнитного перехода первого рода, соответствующим М-фазе семейства соединений $Gd_5(Si,Ge)_4$ [282]. Кривые производной намагничивания по температуре для порошка и композитных образцов, приведенные на рис. 5.19 отчетливо демонстрируют температуры этого перехода для каждого образца.

При внедрении микрочастиц GSG в полимерную матрицу PVDF фазовый переход для М-фазы сохраняется при той же температуре в области 254 К. ФМ-ПМ переход для O(I)-фазы происходит при 308 К и находится в согласии с литературными данными [279,283]. Для оценки МКЭ были измерены изотермы кривых намагниченности M(T, H) в магнитном поле до 50 кЭ для всех трех образцов (рисунок 5.19с–е). Как и ожидалось, для



Рисунок 5.19. Температурные зависимости нормализованной намагниченности M/M_S в зависимости от температуры (а) и кривые ее производной от температуры с указанием области *М*-фазового перехода и температуры Кюри O(I)-фазы (б). Кривые изотерм намагничивания для образцов композитов *GSG/PVDF* с 2 мас.% (в) и 12 мас.% (г) долей магнитной добавки и (е) исходного порошка *GSG*[276*].

композитных образцов, разбавление ферромагнитного порошка диамагнитной полимерной матрицей приводит к снижению значений намагниченности насыщения [284]. Температурные зависимости МЭ коэффициента α_{ME} для композитных образцов GSG/PVDF с содержанием 2 мас.% и 12 мас.% магнитных добавок представлена на рис. 5.20а,б, соответственно. Максимум МЭ коэффициента наблюдается в области 305 К, которые смещается увеличения магнитного поля смещения *H*_{DC}. Как можно отметить, при изменения концентрации наполнителя от 2 до 12 мас.% наблюдается увеличение МЭ коэффициента в 10 раз. Эти максимумы на кривых $\alpha_{ME}(T)$ можно объяснить сильным МЭ упорядочением вблизи Т_с. Как видно из рис. 5.20 при увеличении постоянного смещающего магнитного поля H_{DC} МЭ-эффект увеличивается и достигает максимального значения при 5 кЭ, затем α_{ME} медленно уменьшается по мере увеличения H_{DC} . Такое поведение наблюдается потому, что МЭ взаимодействие композитов зависит от магнитополевой зависимости микрочастиц GSG [282]. Первоначальный рост МЭ коэффициента можно связать с процессами движения доменных стенок и вращения частиц GSG, при котором наблюдается рост магнитострикции. Когда приложенное поле приближается к 10 кЭ, магнитострикция в микропорошках GSG, начинает выходить на насыщение. В результате, выше 5 кЭ выходное МЭ-напряжение, возникающее за счет механического взаимодействия фаз, снижается. Как уже было отмечено, взаимодействие между магнитным и электрическим упорядочением в многокомпонентных системах обусловлено межфазными взаимодействиями [264]. В связи с этим, морфология образцов была предварительно исследована с применением различных микроскопических методов визуализации, поскольку, как показывают исследования в МЭ композитах типа 0-3 с полимерной матрицей из *PVDF*, полимер имеет сложную микроструктуру вокруг частиц с образованием воздушных зазоров[277,285,286]. Однако наблюдаемый профиль для чистых пленок



Рисунок 5.20. Зависимость МЭ-коэффициента по напряжению α_{ME} от температуры для образцов композита *PVDF/GSG* с 2 мас.% (а) и 12 мас.% долями магнитных добавок при различных значениях приложенного постоянного магнитного поля[276*].

PVDF хорошо согласуется с аналогичными системами, подвергнутыми термической обработке для улучшения образования β-фазы с более низкой степенью пористости [287]. Это свидетельствует о важности выбора технологического протокола получения базового раствора полимера и контролем температуры во время испарения растворителя [288].

В связи с этим важно также провести оценку кристаллографических и магнитных свойств наполнителей. Структурный анализ магнитного наполнителя показал формирование магнитострикционной М-фазы в порошке с размером частиц 3,4 мкм, что является важным фактором для существования магнитоэлектрического взаимодействия. Рентгеноструктурное исследование полимера PVDF выявило преимущественное образование электроактивных фаз, которые отвечают за проявление пьезо- и пироэлектрических эффектов в материале. Однако, поскольку степень кристалличности составляет 50%, количественная PVDF обычно оценка степени образования электроактивных фаз была выполнена с помощью ИК-Фурье спектроскопии на рис. 5.216 [289]. Для это были рассмотрены характеристические пики поглощения, соответствующие α -фазе с волновым числом равным 763 см⁻¹ и общий пик, связанный с модами колебаний электроактивных фаз, а именно β и γ, соответствующий волновому числу в области 839см⁻¹ [281]. Относительное содержание электроактивной фазы в образцах было рассчитано по формуле:

$$F_{\beta+\gamma} = \frac{A_{840}}{\left(\frac{K_{840}}{K_{763}}\right) \cdot A_{763} + A_{840}} \cdot 100\%$$
(41)

где A_{840} и A_{763} – экспериментально полученные значения оптической плотности электроактивной и не электроактивной кристаличных фаз с характерными волновыми числами, близкими к 840 см⁻¹ и 763 см⁻¹, соответственно, а K_{840} и K_{763} – коэффициенты поглощения с соответствующими волновыми числами, равные 7.7×10^4 и 6.1×10^4 см² моль⁻¹, соответственно [281].

На рис. 5.21а показаны полученные результаты; наблюдается небольшое увеличение содержания электроактивных фаз в композите GSG/PVDF по сравнению с чистым PVDF, это же подтверждается рентгеноструктурным анализом. В работах [277,280,290–292] сообщалось об усилении образования и стабилизации ЭА-фаз PVDF из-за присутствия наполнителей. Также на рис. 5.21а изображены величины пьезоэлектрического коэффициента d₃₃ для чистого PVDF и композитных образцов, данная зависимость имеет тот же вид, что и доля электроактивных фаз в материале. Таким образом, мы наблюдаем усиление пьезоэлектрического отклика при увеличении содержания наполнителя, что



Рисунок 5.21 Доля электроактивной фазы, полученная в результате измерений ИК-Фурье спектроскопии (левая ось), и пьезоэлектрический коэффициент d₃₃, измеренный для чистого PVDF и композитов (правая ось) (а); изображения образца композита с 12 мас.% долей добавок, полученные с помощью атомно-силового микроскопа с обеих сторон образца: сверху(б) и снизу(в); вставка схематично демонстрирует механизм образования зародышей вокруг магнитной микрочастицы с использованием цепочки *PVDF* [276*].

согласуется с литературными данными [286,288,290]. Такие наблюдения будут важны для оценки МЭ связи в изготовленных образцах. Важно подчеркнуть, что пироэлектричество *PVDF*, при котором изменение температуры приводит к изменениям поляризации, также влияет на отклик КЭ композита [293]. При изучении морфологии было выявлено наличие воздушных зазоров между частицами в полимерной матрице. В контексте использования магнитокалорического эффекта для твердофазного охлаждения это может оказаться положительным фактором, способствующим улучшению теплообмена при работе устройства [272]. Несмотря на образование пор в процессе испарения растворителя, между микрочастицами и полимерной матрицей сохраняется хорошая связь. Но из-за неравномерного распределения частиц, полное покрытие наполнителей матрицей остается невозможным. Для наблюдения связи между наполнителями и матрицей, были проведены измерения с помощью атомно-силовой микроскопии (АСМ), показанные на рис. 5.216,в. Полученная карта топографии поверхности для композита с 12 мас. % концентрацией наполнителя в выбранном участке сканирования площадью 25 × 25 мкм² демонстрирует поверхность, характерный случаю, когда магнитные частицы покрыты полимером PVDF. Изображения противоположной стороны на 5.21в подтверждают, что все частицы полностью скрыты полимером. Более крупные структуры имеют диаметр около 8 мкм, что указывает на то, что слой полимера, окружающий микропорошки, должен иметь толщину около 3 мкм. Как показано на рис. 5.21, в процессе кристаллизации полимера цепи C-H-F *PVDF* находятся вокруг зерен GSG, поэтому можно предположить, наполнители из магнитных микрочастиц способны оказывать влияние на кинетику образования зародышей полимерной матрицы [280,286]. Это играет важную роль в магнитоэлектрическом взаимодействии, где электрическая поляризация в пьезоэлектрической фазе возникает за счет смещения зерен под действием намагничивания. [294].



Рисунок 5.22. Температурные зависимости обратной магнитной восприимчивости для образцов чистого порошка и композитов, наилучшим образом соответствующих модифицированному закону Кюри-Вейса, с учетом вклада каждой кристаллографической структуры. Кривая зависимости МЭ-напряжения α_{ME} в зависимости от постоянного магнитного поля для образцов композита *GSG/PVDF* с 2 мас.% (б) и 12 мас.% (в) долей добавки при 305 К с подогнанной кривой, учитывающей термоопосредованный механизм МЭ связи[276*].

Что касается магнитного поведения, то для композитов с 2 мас.% и 12 мас.% концентрацией GSG не наблюдается сдвига в T_C магнитной компоненты – микрочастиц GSG, наблюдаемого для других смешанных систем, что свидетельствует об отсутствии существенного влияния сегнетоэлектрического полимера на собственные магнитные

характеристики наполнителя [290,295]. Соединения семейства *Gd*₅(*Si*,*Ge*)₄ обладают сильной взаимосвязью магнитных свойств и структуры и по этой причине магнитный анализ может быть использован для определения количества каждой из фазы [278,296]. Для этой цели были построены кривые магнитной восприимчивости с учетом вклада каждой из фаз с использованием информации приведенной в работах [278,296].

Температурные зависимости обратной магнитной восприимчивости для образцов микропорошка GSG и композитов, которые наилучшим образом соответствуют модифицированному закону Кюри-Вейса с учетом вклада каждой кристаллографической структуры, представлены на рисунке 5.22а. Соответствующие расчетные параметры указаны в таблице 10

Таблица 10. Параметры, полученные из результатов измерения магнитных свойств порошка $Gd_5Si_{2.4}Ge_{1.6}$ (GSG) и композитов GSG/PVDF: температура Кюри (T_C), парамагнитная температура Кюри (θ_P) и эффективный момент (μ_{eff}), намагниченность насыщения, полученная при 5 К (μ_{sat}), начальная восприимчивость χ_0 , полученная из измерителей магнитной восприимчивости [276*].

	Фаза масс.%	T _C (K)	<i>θ</i> P (K)	μ_{eff} (μ_B/Gd^{3+})	μ_{sat} (μ_B/Gd^{3+})	χ ₀ (ед.СГС/г*Ое)
2 масс. %	O(I) 76.2%	308(5)	293(4)	7.92(2)		
	M 21.9%	254(5)	276(3)	7.43(6)	6.87(1)	-7.30(4)
	5:3 1.89%		184(9)	8.13(5)	-	
12 масс. %	O(I) 76.0%	308(5)	305(9)	7.92(2)		
	M 21.3%	254(5)	287(8)	7.51(7)	6.91(1)	-7.88(5)
	5:3 2.74%		187(6)	8.11(2)		
порошок	O(I) 76.2%	308(5)	310(4)	7.86(5)		
3,4 мкм	M 21.4%	254(5)	293(3)	7.48(7)	7.00(9)	-
(100%)	5:3 2.44%		186(4)	8.12(6)		

Из зависимостей обратной магнитной восприимчивости (χ^{-1}) можно отметить, что диамагнитный вклад *PVDF* (χ_0) более выражен в образцах с низким содержанием GSG. Для параметров θ_P , приведенных в таблице 9, наблюдается небольшое снижение содержания *GSG* от исходного микропорошка до композита с 2 мас.% наполнителя, что связано с распределением частиц вдоль полимерной цепи. Температура стеклования (T_g) аморфной фазы *PVDF* составляет около 233 K, деформации матрицы при плавлении должны влиять на магнитный отклик системы [276]. Хотя *PVDF* является диамагнитным материалом, его β-фаза обладает ненулевым суммарным дипольным моментом, который может взаимодействовать с внедрёнными частицами, что может вызывать ошибки в параметрах подгонки [277]. Значения парамагнитного эффективного момента (μ_{eff}), полученные из соотношения $C = \mu^2_{eff}/3k_B$, находятся в пределах погрешности от теоретически ожидаемых для ионов Gd^{3+} в основной O(I)-фазе и согласуются с данными для бинарной 5:3 фазы [257,278]. Соединения $Gd_5(Si,Ge)_4$ с *M*-структурой высокочувствительны к внешним воздействиям, что приводит к снижению значений μ_{eff} , вероятно, из-за влияния стенок PVDF на поверхность зерен во время ферромагнитно-парамагнитного (ФМ-ПМ) перехода [274]. При низких температурах (5 K) намагниченность насыщения (μ_{sat}) может быть определена путем экстраполяции кривой зависимости M от 1/H. Для O(I)-фазы ожидается значение μ_{sat} около 7,41 μ_B благодаря дополнительному вкладу 5*d*-орбиталей *Si* и *Ge* [275]; однако, из-за образования M и 5:3 фаз наблюдается снижение μ_{sat} для микропорошка GSG. В композитных образцах более низкие значения μ_{sat} объясняются разбавлением магнитного материала, что может приводить к дипольным взаимодействиям между мелкими частицами внутри электроактивного полимера [277,279].

Известно, что в композитных мультиферроиках 0-3 типа МЭ эффект определяется взаимодействием между магнитострикционными и пьезоэлектрическими компонентами. В работе [297] представлены некоторые важные теоретические и экспериментальные результаты для полимерных композитов $CoFe_2O_4/PVDF$ в форме сфер - был сделан вывод о том, что частицы размером 1,4 мкм обладают более выраженной МЭ связью. В нашей работе частицы GSG имеют случайную форму и описанные модели не могут быть применены для четкого объяснения межфазных эффектов. При этом следует отметить, что в нашем случае магнитная компонента композита $Gd_5Si_{2.4}Ge_{1.6}$ представляет собой материал с большим МКЭ в области температуры Кюри, который также может вносить вклад в общий МЭ эффект [293]. На основе расчетов из первых принципов было показано, что внутренние термодинамические особенности характерных для гибридных систем могут быть использованы для управления МЭ эффектами [298]. Для лучшего понимания данного механизма рассмотрим МЭ коэффициент α_{ME} через адиабатическое изменение температуры ΔT_{AD} возникающего в результате МКЭ:

$$\alpha_{ME} = \frac{dE}{dH} = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right) \left(\frac{\partial T}{\partial \Delta T}\right) \left(\frac{\partial \Delta T}{\partial H}\right) \tag{42}$$

Для магнитокалорического материала GSG ΔT_{AD} может быть приведено через уравнение Белова-Горяги [293,299]:

$$H = \frac{a_1}{k^{1/2}} \Delta T^{1/2} + \frac{a_2}{k^{3/2}} \Delta T^{3/2}$$
(43)

где $a_1 = a_T(T_C - T)$ и a_2 –феноменологические коэффициенты, а $k = a_T T/C$, где a_T – постоянная, не зависящая от температуры и *C*-теплоемкость.

Таким образом, в слабом магнитном поле доминирующей зависимостью является, а в случае сильных магнитных полей преобладающим является $\Delta T \propto H^{2/3}$. Таким образом, основные производные члены, учитывающие различные режимы приложения магнитных полей, можно записать следующим образом:

в слабом постоянном магнитном поле: $\Delta T \propto H^2 \rightarrow \frac{\partial T}{\partial H} \propto H;$ в сильном постоянном магнитном поле: $\Delta T \propto H^{2/3} \rightarrow \frac{\partial T}{\partial H} \propto H^{-1/3}.$

Следовательно, учитывая вклад, связанный с изменением температуры, МЭ коэффициент α_{ME} можно описать следующим соотношением:

$$\alpha_{ME} = c_1 H^{-1/3} + c_2 H \tag{44}$$

где *c*₁ и *c*₂ являются константами, связанными с двумя членами первой производной в уравнении 42.

Чтобы подтвердить такое поведение, была проведена аппроксимация кривой полевой зависимости α_{ME} с учетом вышеуказанной функции, которая приведена на рис. 5.236 для композитов с 2 мас.% и 12 мас.%, соответственно. Как можно заметить, более высокое значение МЭ коэффициента ниже насыщения связано с линейным членом c_2 , а в режиме сильного постоянного магнитного поля – членом c_1 , который связан со степенным членом уравнения 42, что подтверждает приведенное выше описание механизма. Наконец, на основании этих феноменологических наблюдений следует заключить, что МЭ эффект в композитах *GSG/PVDF* является результатом упругого взаимодействия магнитострикционных и пьезоэлектрического и пироэлектрического эффектов.

С помощью изотерм намагниченности M(T,H) и с использованием известного соотношения Максвелла $\frac{\partial M}{\partial T} = \frac{\partial S}{\partial H}$ было расчитано изменение адиабатической энтропии [279,283,300,301]. Полученные кривые $\Delta S_M(T)$ для всех образцов с учетом массовой доли магнитного материала при изменении магнитного поля на 5 Тл приведены на рис 5.23а. Видно, что значения ΔS_{max} варьируются в диапазоне от 2,88 до 3,10 Дж/кг·К для композитных образцов и исходного порошка GSG, соответственно, это может свидетельствовать об отсутствии существенного влияния матрицы PVDF на переход ФМ-ПМ при температуре 308 К. Однако формы кривых $\Delta S_M(T)$ для всех образцов претерпевают изменение в температурном диапазоне 230 – 295 К: для порошка GSG наблюдается небольшой горб из-за температурного гистерезиса М-фазы; композит с 12 масс.% долей GSG показывает отклонение от кривой для порошка GSG при 265 К, а кривая для композита с 2 масс.% долей GSG имеет линейный рост выше 230 К. Эти различия убедительно подтверждают наличие связи между сегнетоэлектрическими фазами PVDF и магнитной фазой GSG, что усиливает магнитоэлектрическое взаимодействие. Стеклование аморфной α-фазы PVDF происходит при температуре около 220 К, что вызывает релаксацию полукристаллических цепей. Это сопровождается слабым пироэлектрическим эффектом, который исчезает при достижении температуры около 275 К. [293]. Для образца композита с 2 мас.% долей GSG из-за малого количества наполнителя в интервале



Рисунок 5.23. Температурные зависимости изменения магнитной энтропии для порошковых и композитных образцов, рассчитанные (а) с учетом массы магнитного материала и (б) объема со значениями плотности 1,70 г/см³ и 1,85 г/см³, для 2 и 12 мас.% композитных образцов, соответственно[276*].

температур 200–300 К эффект практически нулевой. Однако при более высоком содержании наполнителя вклад пироэлектричества в кривую ΔS становится более очевидным, что указывает на взаимодействие между электроактивными фазами *PVDF* и магнитными микрочастицами *GSG* [293,294].

Для инженерных приложений информативной единицей изменения энтропии является объемная единица, температурная зависимость которой $\Delta S_V(T)$ приведена на рис 5.236. Максимумы ΔS_V закономерно уменьшаются с 24 мДж/см³·К для исходного порошка *GSG* до 6,62 мДж/см³·К и 0,10 мДж/см³·К для композитов с 12 и 2 масс. % концентрацией добавок *GSG*, соответственно. Относительная мощность охлаждения (*RCP*) – один из параметров, используемых для оценки эффективности твердотельных систем и рассчитанные значения RCP в интервале температур 220–330 К составляют 9,50 мДж/см³ и 638 мДж/см³ для композитов с содержанием 2 и 12 масс. % *GSG*, соответственно.

Как было отмечено выше, комбинация КЭ, относящаяся к мультикалорическому принципу, может быть использована для увеличения эффективности имеющихся альтернативных систем охлаждения. Соединения, в которых наблюдаются одновременно два типа ферроупорядочения – мультиферроики, являются основными кандидатами на проявление «гигантских» КЭ [8]. Условиями предъявляемым к таким материалам, являются низкая теплоемкость, высокие значения МЭ коэффициентов и малый магнитный (электрический) гистерезис. В нашем случае α_{ME} равнен 2,2 В/см·Э для композита с концентрацией 12 мас.% GS, что является одним из самых больших МЭ откликов по сравнению с другими композитами типа 0-3, который следует быть рассмотрен с учетом вклада от МКЭ [302]. Таким образом, важно учитывать перекрестные эффекты в композитах и изотермическое изменение энтропии системы при приложении магнитного поля. Электрическая поляризация (Рвнутр), а следовательно, и внутреннее электрическое поле (E_{argmp}) могут возникать из-за упорядочения магнитных частиц вдоль полимерной матрицы. В предположении существования в системе линейного МЭ эффекта, индуцированное поле будет равно:

$$dE_{\rm BHyp} = \frac{\alpha_{ME}}{\epsilon_0 \chi^e} dH \tag{45}$$

где ϵ_0 — диэлектрическая проницаемость вакуума, а χ^e — электрическая восприимчивость [303]. Поэтому из обобщенных соотношений Максвелла [303] можно получить, что при приложении внешнего магнитного поля величина полного изменения энтропии мультикомпонентной системы будет определяться следующим образом:

$$\Delta S_{\text{общ}} = \int_{\Delta H} \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{E_{\text{внутр}}} + \int_{\Delta H} \frac{\alpha_{ME}}{\epsilon_0 \chi^e} \left(\frac{\partial P_{\text{внутр}}}{\partial T}\right)_H dH$$
(46)

Кривые, представленные на рис. 5.23, были получены косвенным путем через первый член уравнения (46), которую можно просто обозначить как ΔS_M . Переставляя это соотношение для рассчитанного ΔS_M , получаем:

$$\Delta S_M = \Delta S_{\text{общ}} - \int_{\Delta H} \frac{\alpha_{ME}}{\epsilon_0 \chi^e} \left(\frac{\partial P_{\text{внутр}}}{\partial T}\right)_H dH$$
(47)

Член производной поляризации представляет собой пироэлектрический эффект, который в данной системе возникает в результате релаксации электроактивной фазы PVDF [303]. Следовательно, сегнетоэлектричество полимера вносит свой вклад в изменение магнитной энтропии, что объясняет отклонение кривой $\Delta S_M(T)$ для композита с концентрацией 12 мас.%. *GSG* от исходного порошка *GSG*, наблюдаемое в области 270 К. Важно отметить зависимость от МЭ коэффициента, который также влияет на поведение калорических эффектов в мультикалорических композитах. По этой причине понимание механизмов взаимодействий между фазами мультикалорических композитов важно с фундаментальной точки зрения и будет актуально для прогнозирования и изготовления новых перспективных материалов для твердотельного охлаждения. В этом контексте для полного понимания механизма взаимодействия между магнитным и электрическим фазовым упорядочением в мультикомпонентных системах необходимо оценить величину электрокалорического отклика образцов. Однако полученные результаты показывают, что перекрестные эффекты оказывают влияние на поведение композитов GSG/PVDF, что открывает возможности для оптимизации и настройки этих характеристик в будущих приложениях.

5.4. Выводы к Главе 5

- Определены оптимальные физико-технологические параметры получения новых керамических мультикалорических композитов *xMnAs/(1-x)PMN-PT* типа связности 0-3, состоящие из модифицированной СЭ керамики релаксорного типа на основе PMN-PT и ФМ соединения MnAs. Показано, что одними из ключевых параметров определяющий более эффективное наблюдение мультикалорического отклика являются исходные значения МКЭ и ЭКЭ каждой из компонент (~0,27 К при 20 кВ/см (для ЭКЭ) и ~13 К при 5 Тл (для МКЭ)) и близость друг к другу температур ФМ и СЭ переходов (в нашем случае ~315 К). Комплексные измерения магнитных, электрических и калорических свойств серии образцов *xMnAs/(1-x)PMN-PT* показывают, что образец композита с х = 0,2 демонстрирует двойной максимум на изотермическом изменении магнитной энтропии, что является результатом МЭ взаимодействия ФМ и СЭ компонент композита, в то время как образец композита с х = 0,3 демонстрирует поведение, более похожее на *MnAs* [259*].
- 2. Разработана модель мультикалорического композита MnAs/PMN-PT, в котором в качестве исходных использованы физические параметры экспериментально полученные на серии мультикалорических композитов *xMnAs/(1-x)PMN-PT* и смоделированы различные сценарии наблюдения МультиКЭ. Показано, что увеличение МультиКЭ может быть достигнуто путем: (1) подбора ферромагнитных и сегнетоэлектрических компонентов с высокими значениями исходных одиночных КЭ при выбранном массовом соотношении и температуре фазового перехода; (2) выбором протокола комбинированного приложения магнитного и электрического полей. Сделано заключение, что состав 0,3MnAs/0,7PMN-PT является оптимальным

мультикалорическим композитом, а фазовый сдвиг $\Delta \varphi = -\pi/4$ между приложенными внешними полями может обеспечить синергетический эффект в наблюдении КЭ при рабочей температуре 316 К [259*].

- 3. Экспериментально продемонстрировано, что введение микрочастиц Gd₅Si_{2.4}Ge_{1.6} в электроактивную полимерную матрицу PVDF с массовой долей 2 и 12 % приводит к возникновению МЭ связи и, следовательно, МультиКЭ. Показано, что добавка магнитному наполнителей приводит к увеличению содержания полярных β- и γ-фаз на PVDF, ответственных за пьезо- и пироэлектрические эффекты. При этом этот эффект в значительной степени способствует усилению МЭ связи, когда коэффициент МЭ увеличивается с 0,3 В·см⁻¹·Э⁻¹ до 2,2 В·см⁻¹·Э⁻¹ за счет увеличения концентрации магнитной добавки с 2 до 12 масс. % [276*].
- 4. Обнаружено, что сильная связь между магнитным и электрическим упорядочениями в полученных композитах приводит к изменениям его магнитокалорических свойств, что обусловлено вкладом от пироэлектрического эффекта, характерным для *PVDF*, при котором повышение температуры вызывает изменения поляризации в полимерной матрице. Эти результаты демонстрируют потенциал для применения полимерных мультикалорических композитов в качестве датчиков и сбора энергии даже при низкой концентрации магнитного материала [276*].

Автором получены и исследованы структура, магнитные и магнитокалорические свойства керамических композитов. МКЭ измерен в лаборатория физики низких температур и магнетизма Института физики им. Х.И. Амирханова ДФИЦ РАН, (Махачкала, Россия). Измерения электрокалорического эффекта и расчеты для модели смесевого мультикалорического композита выполнены совместно с к.т.н. Анохиным А.С. (образовательный центр "Энергоэффективные инженерные системы" университета ИТМО, Санкт-Петербург, Россия).

Полимерные мультикалорические эффекты получены, измерены их магнитные свойства коллегами из Федерального университета Флуминенсе (Fluminense Federal University) (Рио-де-Жанейро, Бразилия) и Университета Порто (University of Porto) (Порто, Португалия). Автором совместно с аспирантом Юсуповым Д.М. (лаборатория физики низких температур и магнетизма Института физики им. Х.И. Амирханова ДФИЦ РАН, Махачкала, Россия) выполнены измерения магнитоэлектрического эффекта. Интерпретация полученных результатов выполнена автором совместно с коллегами из

Федерального университета Флуминенсе (Fluminense Federal University) (Рио-де-Жанейро, Бразилия) и Университета Порто (University of Porto) (Порто, Португалия).

Глава 6. Калорические и мультикалорические эффекты в мультикалорических композитах с типом связности 2-2

6.1. Постановка задачи

Анализ литературы и выводы, сделанные в Главе 3 по мультикалорическим композитам, позволяют сделать вывод о том, что в структурах типа связности 2-2 с МЭ взаимодействием, к которым относятся слоистые мультикомпонентные системы, могут быть реализованы два сценария наблюдения МультиКЭ:

1) магнитная и СЭ компоненты с исходными высокими параметрами КЭ и близкими друг другу температурами магнитных и СЭ ФП;

2) магнитная компонента с высоким значением МКЭ, параметры которого регулируются с помощью механического напряжения, индуцируемого в результате обратного пьезоэлектрического эффекта при приложении электрического напряжения к СЭ компонентам с высокими значения пьезоэлектрических коэффициентов.

Для второго сценария возможен и обратный случай, при котором ЭКЭ управляется механическими напряжениями, вызванными магнитострикцией. Если в первом сценарии конечным эффектом являются комбинация соответствующих типов КЭ, то во втором – одна из компонент не обладает «гигантским» КЭ и индуцирует механическое воздействие вследствие пьезоэлектрического или магнитострикционного эффектов. Таким образом, во втором случае одна из компонент не индуцирует КЭ и выполняет скорее управляющую функцию, конечным полезным эффектом которой является механическое воздействие.

Такой подход лежит в основе стрейнтроники, основанной на управлении свойствами материала с помощью механических деформаций, и успешно применяется в композитных мультиферроиках [304]. Например, принцип магнитной стрейнтроники, который рассматривают как перспективу для новых устройств микро(нано)электроники будущего с повышенной энергоэффективностью для вычислений, обработки данных, связи и генерации сигналов [305], основан на управлении магнитными свойствами материала с помощью механических деформаций. Круг исследовательских задач в данном направлении развивается в рамках давно сформированного тренда – магнетизм управляемый электрическим полем («electric field control of magnetism»), который по-прежнему актуален и развивается в настоящее время [306]. Аналогичным образом подход, основанный на принципах стрейнтроники, может быть применен и для дизайна новых мультикалорических композитов 2-2 типа, в частности для управления МКЭ через электрическое поле.

достигнуты в слоистых МЭ композитах с типом связности 2-2, в которых приложение электрического поля к пьезоэлектрической компоненте создает механические деформации, и, следовательно, изменяет магнитные свойства магнитокалорической компоненты, данное явление называют обратным МЭ эффектом [62]. Магнитные материалы с ФП I рода, благодаря сильной корреляции магнитных свойств и структуры являются одними из перспективных для этих задач объектами, что позволяет управлять их магнитным состоянием с помощью электрического поля для различных задач: от стрейнтроники до энергоэффективных технологий охлаждения [307]. В частности, эти комбинированные воздействия могут быть использованы и для преодоления основного недостатка магнитных материалов с ФП I рода – температурного и магнитополевого гистерезисов, приводящего к необратимости МКЭ. Так, например, было продемонстрировано, что в эпитаксиальных структурах *FeRh/BaTiO*³ необратимость МКЭ *FeRh* может быть решена через комбинированное приложение магнитного и электрического поля [60]. Кроме того, обратимый МКЭ в пленке La_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃, нанесенной на подложку BaTiO₃ посредством эпитаксиальной деформации, вблизи структурного (ромбоэдрическо-орторомбического) фазового перехода первого рода в *BaTiO*³ при ~200 К, был показан в работе [308].Несмотря на то, что в последние годы количество публикаций, посвященных исследованиям в области МКЭ, управляемого электрическим полем растет [60,61,65,203], все еще остаются открытыми вопросы, требующие дальнейшего изучения. В первую очередь, это связано с тем, что изменение намагниченности, вызванное механическим напряжением, которое передается от пьезоэлектрического слоя вследствие приложенного электрического поля, а также наблюдаемые магнитокалорические и МЭ эффекты зависят не только от магнитных и пьезоэлектрических характеристик каждой из компоненты композита, но также от их объемного соотношения и типа соединения. Большинство недавних исследований магнитокалорических свойств композитов посвящено пленкам, в которых масса магнитного компонента на порядки меньше массы пьезоэлектрической подложки. При таком расположении сложно обсуждать перспективность этих структур для твердотельного охлаждения, поскольку тепло, индуцируемое в магнитокалорической пленке, рассеивается на пьезоэлектрической подложке. Более того, представленные магнитокалорические данные были получены косвенными методами, более конкретными и убедительными являются прямые методы, связанные с наблюдением изменения температуры.

Проведенные нами расчетно-теоретические оценки МультиКЭ показали возможность управления МКЭ через электрическое напряжение в композитных структурах на основе магнитокалорических и пьезоэлектрических компонент, которые могут быть

рассмотрены для улучшения эффективности твердотельных систем охлаждения [309-311*]. Для экспериментального наблюдения управляемого электрическим полем МКЭ, нами была изготовлена серия двух (трех)слойных композитов FeRh/PZT и PZT/FeRh/PZT склеиванием магнитокалорических FeRh и пьезоэлектрических PZT компонент в форме тонких прямоугольных пластин с сопоставимыми толщинами менее 0,5 мм и проведены эксперименты по исследованию магнитных и магнитокалорических свойств для демонстрации возможности управления параметрами МКЭ и МФП I рода через электрическое напряжение, поданное на пьезоэлектрическую компоненту. Прямые измерения МКЭ и магнитной восприимчивости при различных режимах включения электрического поля показали реализуемость данной идеи, в частности, включение электрического напряжения 50 В приводит к смещению температуры перехода к ~320 К в режиме нагрева и ~316 К в режиме охлаждения, а также изменению формы и площади термомагнитного гистерезиса. Теоретическое описание наблюдаемых эффектов было выполнено на основе уравнения Ландау-Халатникова [217,312*]. Расчеты, выполненные на слоистых композитах с исходными параметрами магнитострикционного слоя соответствующему FeRh и пьезоэлектрическому – PZT показали, что наблюдаемые эффекты зависят от соотношения толщин слоёв. Так, например, нами были изготовлены и исследованы пленочные композиты FeRh/PZT с толщиной FeRh слоя 50 нм на подложку *PZT* толщиной 0,5 мм, где была обнаружена сильная взаимосвязь магнитных и МЭ свойств в области АФМ-ФМ перехода в области 305 К с более широким 27 К гистерезисом, чем для объемных образцов FeRh [313*]. Возможность управления электрическим напряжением МКЭ и параметрами МПФ I рода FeRh компоненты была нами экспериментально подтверждена с использованием прямых измерений адиабатического изменения температуры [103*]. В свою очередь электрическое поле позволяет управлять МКЭ, но не ведёт к усилению самого эффекта. Как один из вариант, для получения синергетического эффекта необходимо использовать материалы с близкими температурами фазовых переходов.

Однако было также обнаружено, что наблюдаемые МультиКЭ сильно зависят как от свойств исходных компонент композита, так технологии их изготовления и степени механической связи. Кроме того, оставалась неизвестной реальная природа деформаций возникающих в образце в результате комбинаций приложенного магнитного и электрического полей. С учетом этого, проблема проведения комплексных исследований магнитных, калорических и стрикционных эффектов на образцах, изготовленных с

использованием единого технологического протокола и известными магнитными и пьезоэлектрическими свойствами оставалась актуальной и нерешенной.

Исходя из сформулированных выше проблем для решения нами были выделены две наиболее актуальные на наш взгляд задачи:

1. Изучение возможностей управления намагниченностью через электрическое напряжение в слоистых МЭ композитах на основе объемного магнитокалорического материала при различных вариантах их компоновки.

2. Исследование управляемого электрическим полем МКЭ в МЭ композитах для случая сопоставимого соотношения масс обеих компонентов композита и выяснение природы реальных деформаций, возникающих в них при комбинационном воздействии магнитного и электрического поля.

С учетом этого в качестве модельных объектов нами были выбраны образцы МЭ композитов в двух *FeRh/PZT* и трех *PZT/FeRh/PZT* слойной компоновки, в которых магнитная компонента *FeRh* представляет собой образец *Fe*₄₉*Rh*₅₁ с ФП I рода и «гигантским» МКЭ в области комнатной температуры.

6.2. Управление намагниченностью через электрическое напряжение в двух-FeRh/PZT и трех- PZT/FeRh/PZT слойных мультикалорических композитах

Для изучения влияния механического напряжения, индуцированного в результате обратного пьезоэлектрического эффекта при включении электрического поля, на намагниченность мультикалорических композитов с МЭ типом взаимодействия нами была выбрана наиболее простая компоновка типа связности 2-2 путем склейки двух компонент объемных образцов:1) материала с МФП I рода и 2) коммерческого пьезоэлектрика с высокими значения пьезоэлектрических коэффициентов с сопоставимыми соотношениями толщин. Для этой цели на основе технологических подходов, отработанных в наших работах [217*,313*], были изготовлены мультикалорические композиты двух различных типов компоновки: двухслойные (*FeRh/PZT*) и трехслойные – (*PZT/FeRh/PZT*). В качестве магнитной компоненты были изготовлены пластины сплава *Fe*₄₉*Rh*₅₁ (*FeRh*) размерами 2,5мм×4мм×0,25 мм, в качестве пьезоэлектрической компоненты была выбрана коммерческая пьезокерамика PbZr_{0.53}Ti_{0.47}O₃ (PZT) марки ЦTC-19 (ООО «ЭЛПА») размерами 2,5 мм×4 мм×0,4 мм. На рисунке 6.1. приведена схема компоновки композитов, подключения электрических контактов и направление приложения магнитного поля. Перед склейкой склеиваемые поверхности обеих компоненты были отшлифованы и очищены в УЗ ванне. Склейка была выполнена с помощью специального клея (тип Е-44) с последующим однородным механическим зажатием с использованием специального зажима до полного окончания сушки. Сушка композитов была выполнена в сухожаровом шкафу при температуре 40 °C в течение 2 часов и затем при 20°C в течение 24 часов.



Рисунок 6.1. Схема компоновки двухслойных *FeRh/PZT* (а) и трехслойных *PZT/FeRh/PZT* (б) мультикалорических композитов типа связности 2-2 с МЭ взаимодействием[314*].

Структура и состав компонент композита были исследованы с помощью методов сканирующей электронной микроскопии и рентгеновской дифракции, которые подтвердили соответствие использованного образца *FeRh* составу *Fe*₄₉*Rh*₅₁ упорядоченную структуру *B2* типа. Магнитные измерения были выполнены двумя методами: индукционным с использованием установки лабораторного типа и вибрационным с использованием установок (PPMS, Quantum Design и LakeShore 7400). Результаты исследований структуры и магнитных свойств по использованному для компоновки композита сплаву *FeRh* состава *Fe*₄₉*Rh*₅₁ опубликованы в работах [103,217], для которого наблюдался АФМ-ФМ переход при температуре ~323 К в режиме нагрева и ФМ-АФМ переходом ~314 К при охлаждении.

На рисунке 6.2 представлены кривые намагничивания при температуре 320 К для образца из сплава $Fe_{49}Rh_{51}$, который использовался для изготовления мультикалорических композитов *FeRh/PZT* и *PZT/FeRh/PZT*, при различных ориентациях приложенного магнитного поля. Намагниченность образца *Fe*₄₉*Rh*₅₁ измерялась в двух режимах: в плоскости (in-plane) и перпендикулярно плоскости (out-of-plane). Значение намагниченности зависит от ориентации магнитного поля, что обусловлено фактором размагничивания. Для режима in-plane, характерного для сплава Fe₄₉*Rh*₅₁, намагниченность насыщения составляет примерно 120 ед. СГС/г и находится в согласии с литературными данными [226].



Рисунок 6.2. Кривые намагничивания образца сплава *Fe*₄₉*Rh*₅₁ при различных ориентациях приложенного магнитного поля[314*].

На рисунке 6.3 приведены кривые намагниченности, полученные для магнитной компоненты FeRh образцов FeRh/PZT и PZT/FeRh/PZT при температуре 320 К, измеренные в двух режимах: когда на пьезоэлектрическую компоненту PZT подавалось электрическое напряжение 400 В, и когда электрическое напряжение было выключено (стандартная кривая намагничивания). С учетом толщины компоненты *PZT* напряжение 40 В соответствует электрическому полю с напряженностью Е=8 кВ/см. Как видно из рисунка 6.3., кривые намагничивания в обеих режимах демонстрируют поведение, схожее поведению исходного образца FeRh с насыщением в области 1,5 Тл. Приложение электрического поля E=8 кВ/см индуцирует обратный пьезоэлектрический эффект в РZT компоненте, механическое напряжение, от которого воздействует на FeRh и приводит к уменьшению намагниченности для двухслойного FeRh/PZT (рисунок 6.3a) и трехслойного PZT/FeRh/PZT образцов (рисунок 6.36). Такое поведение связано с магнитоупругим эффектом (эффект Виллари), который более выражен для магнитных материалов с ФП I рода. Изменение намагниченности в результате приложения электрического поля является продуктом МЭ взаимодействия композитах и может быть оценено через относительное изменение намагниченности:

$$\frac{\Delta M}{M(0)} = \frac{M(E) - M(0)}{M(0)}$$
(48)

где M(E) и M(0) – намагниченности, измеренные при E=8 кВ/см и нулевом режимах подачи электрического поля при. $\Delta M/M(0)$ в магнитном поле 0,5 Тл, для *PZT/FeRh/PZT*

ожидаемо оказалось выше чем для *FeRh/PZT* и составили ~ -5,4 % и ~ -3,6 %, соответственно, что связано с более высокими значениями механического напряжения в *PZT/FeRh/PZT* по природе воздействия близкое к двухстороннему сжатию. $\Delta M/M(0)$ на кривой намагничивания более выражено на участке необратимого движения доменных границ, с которыми связан магнитоупругий эффект.



Рисунок 6.3. Кривые изотермического намагничивания, измеренные в режимах «switch off» (E=0 кB/см) и «switch on» (E=8 кB/см) при 320 К для образцов двухслойных *FeRh/PZT* (а) и трехслойных *PZT/FeRh/PZT* композитов (б)[314*].

Как известно, в МЭ композитах величины наблюдаемых МЭ эффектов зависят не только от магнитострикционных и пьезоэлектрических параметров исходных компонент, но и от степени их механической связи, которые определяются в том числе качеством и особенностями микроструктуры поверхности [315,316]. В нашем случае в результате приложения как магнитного, так и электрического полей МЭ взаимодействие имеет комбинированный характер и является результатом механического взаимодействия результате магнитострикции в компоненте FeRh И компонент В обратного пьезоэлектрического эффекта PZT, которое более выражено на интерфейсе между FeRh и PZT. Уменьшение намагниченности в пленочном композите FeRh_{0.96}Pd_{0.04}/PMN-PT при включении электрического поля было также обнаружено в работе [203]. Оцененное из данных работы [203] значение $\Delta M/M(0)$ составило около -20 % в магнитном поле 1 Тл, что превышает значения, полученные для наших образцов и объясняется тем, что композит FeRh_{0.96}Pd_{0.04}/PMN-PT представляет собой пленку FeRh_{0.96}Pd_{0.04}, осажденную на монокристаллическую подложку из РМЛ-РТ без какого либо промежуточного слоя на котором могут быть потери передаваемой деформации. Кроме того, соединения на основе твердых растворов *Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃ – PbTiO₃*, к которым относится подложка *PMN-PT* является материалом с одними из лучших пьезоэлектрических характеристик с пьезоэлектрическим коэффициентом d₃₃ ~700 пКл/Н для керамических и ~1500-2800 пКл/Н для монокристаллических образцов (например, для коммерческой РZT керамики, аналога российской ЦTC-19 керамики $d_{33} \sim 350$ пКл/Н) [317,318]. В результате этого, благодаря в том числе небольшой толщине слоя *FeRh*_{0.96}*Pd*_{0.04} и отсутствию клеевого буфера, как в случае объемных склеенных композитов, в результате обратного пьезоэлектрического эффекта могут передаваться значительные механические деформации.

Метод получения слоистых композитов с использованием клеевого связующего путем подбора единых условий технологических условий позволяет минимизировать проблемы получения образцов с повторяемыми величинами наблюдаемых МЭ эффектов, хотя и не позволяет их полностью исключить. Однако наличие микроструктурных дефектов и наличие клеевого связующего между компонентами сложно контролируется и может вносить свой вклад в величины наблюдаемых МЭ эффектов. Очевидно, что вследствие несовершенства поверхности достаточно сложно контролировать повторяемое однородное распределение клеевого слоя фиксированной толщины, что в свою очередь может привести деформаций и неоднородному возникновению неоднородных распределению к намагниченности по объему композита. Для оценки природы возникаемых деформаций и изучения характера поведения намагниченности были выполнены расчеты на основе метода конечных элементов с использованием программного пакета COMSOL Multiphysics. При построении модели композита и проведении расчетов использовались материальные параметры, соответствующие реальному образцу и эксперименту. Размеры сетки модели составили 10 мкм. Расчеты были выполнены для случаев двухслойных и трехслойных композитов и было рассмотрено влияние граничных эффектов между компонентами FeRh и PZT на поведение намагниченности. Кроме того при решении было учтена магнитострикция образца, которая нелинейно зависит от намагниченности и механического напряжения в материале [319].

Как показывают расчеты распределения механического напряжения, при приложении электрического напряжения 400 В в случае *PZT/FeRh/PZT* (рисунок 6.4 а) наблюдается увеличение величины механических напряжений в FeRh по сравнению с *FeRh/PZT*. (рисунок 6.4 б). Это согласуется с ранее полученными экспериментальными результатами, где для случая композита с трехслойной компоновкой за счет механического воздействия с двух сторон наблюдается более эффективное управление магнитными свойствами.



Рисунок 6.4. Расчеты распределения механических напряжений S_{yy} (а,б) и намагниченности (в,г) в образцах двухслойных *FeRh/PZT* (а,в) и трехслойных *PZT/FeRh/PZT* композитов (в,г) [314*].

Ha рисунке 6.4. приведены результаты численных расчетов распределения намагниченности в сечении вдоль оси у при различных режимах подачи (положительное 400 В, нулевое и отрицательное -400 В) электрического поля для моделей двухслойных FeRh/PZT (рисунок 6.4.а) и трехслойных PZT/FeRh/PZT (рисунок 6.4.б) композитов. Результаты расчетов наглядно демонстрируют наблюдаемые в образцах магнитоупругие эффекты, которые являются результатом механического воздействия вследствие обратного пьезоэлектрического эффекта в *PZT* компоненте. Изменение намагниченности в разные стороны от обычного состояния, когда электрическое напряжение равно нулю, наблюдаемое для обеих моделей композитов, может быть связано с изменением типа деформации при смене знака приложенного напряжения согласно схеме, приведенной на рисунке 6.1. Наблюдаемое поведение находится в согласии с результатами расчетов распределения деформации: относительное изменение намагниченности в случае PZT/FeRh/PZT незначительно больше и имеет более однородный характер распределения по сечению.

6.3. Управляемый электрическим полем МКЭ в двухслойном композите Fe49Rh51/PZT

Исходный материал $Fe_{49}Rh_{51}$ для магнитной компоненты двухслойного композита $Fe_{49}Rh_{51}/PZT$ был изготовлен методом дуговой плавки из высокочистых элементов Fe (99.98 %), Rh (99.8 %) в гелиевой атмосфере 10^{-4} мбар. Полученный слиток Fe₄₉Rh₅₁ после очистки

подвергся отжигу в течение 7 дней при температуре 1000 °C. Затем он был закален в воздухе при комнатной температуре. С помощью методов сканирующей электронной микроскопии, рентгеновской энергодисперсионной спектроскопии и рентгеновской дифракции была проведена характеризация полученного образца, изучены: морфология, структура и элементный состав. Подробности получения и исследования структуры образца *Fe49Rh51* можно найти в работе [320].

Образец двухслойного МЭ композита Fe49Rh51/PZT был изготовлен из прямоугольных пластин полученного магнитокалорического сплава Fe49Rh51 (FeRh) и *PbZr*_{0.53}*Ti*_{0.47}*O*₃ (*PZT*) марки *ЦTC-19* (НИИ «ЭЛПА») коммерческой пьезокерамики склеиванием с помощью клея марки БФ-2. Образец РДТ, представлял собой марки ЦТС-19 пьезоэлектрическую керамику и заявленные производителем пьезоэлектрические коэффициенты составляли d_{31} = -170·10⁻¹²Кл/Н и d_{33} = 350·10⁻¹²Кл/Н. Обе компоненты композита были разрезаны на две прямоугольные пластины требуемых размеров, очищены в ультразвуковой ванне, покрыты клеем, склеены и зажаты с помощью специального механического зажима. Далее, полученный композит в зажатом состоянии был высушен при температурах 120°С в течение 2 часов и 150°С в течение 30 мин с последующим охлаждением в течение 12 часов. Размер прямоугольного композита $Fe_{49}Rh_{51}/PZT$ составлял 4,58×3,77×0,4 мм³ при толщине 0,2 мм для каждого слоя. Электрические контакты для приложения напряжения были нанесены на боковые стороны пластинки *PZT* с использованием серебряной пасты до склеивания в композит.

Измерения магнитострикции и адиабатического изменения температуры были выполнены с использованием регулируемой магнитной системы на основе дипольных структур Хальбаха, генерирующей амплитуду поля до 1,9 Тл и максимальную скорость изменения поля 0,5 Tc⁻¹. Измерение адиабатического изменения температуры образца проводилось с помощью дифференциальной медно-константановой термопары (тип T) с диаметром проводов 25 мкм, приклеенной к образцу. Деформации, возникающие в результате приложения магнитного и электрического полей, измеряли с помощью двух тензометрических датчиков (HBM 0.6/120LY11), приклеенных с обеих сторон композита. Для склеивания датчиков использовался тот же самый температурный протокол, что и при изготовлении композита. Перед проведением экспериментов работа тензометрических датчиков были предварительно протестированы на коммерческой пластине PZT. На 6.5 изображена эксперимента для одновременного рисунке схема измерения магнитострикции и МКЭ у исходного образца Fe49Rh51 и у композита Fe49Rh51/PZT в различных режимах приложения электрического поля.



Рисунок 6.5. Схема для одновременного измерения МКЭ и деформации для образца *FeRh* (а) и его композита *FeRh/PZT* (б) [104*].

Прямые измерения МКЭ были проведены по непрерывному протоколу: образец нагревался или охлаждался в нулевом магнитном поле в диапазоне температур от 270 до 350 К со скоростью 0,2 К/мин, и каждые 1 К выполнялся двойной цикл намагничивания – размагничивания (0→1.93Tл→0→-1.93Tл→0). Одновременные измерения магнитострикции и МКЭ на композите FeRh/PZT были проведены в двух режимах: при включённом на контакты пьезоэлектрика PZT электрическом напряжении («switch on») и в случае, когда оно было равно нулю («switch off»).

Для получения первоначальной информации о магнитострикции и МКЭ о магнитной компоненте композита *FeRh/PZT* был исследован исходный образец сплава *Fe49Rh51*. Измерения были выполнены по следующему протоколу: образец непрерывно нагревали со скоростью 0,2 К/мин, прикладывали магнитное поле при температуре немного ниже фазового перехода AФM-ФM ($T_{tr}^{heating}=313$ K), и в этом случае индуцированное полем преобразование приводит к максимальному МКЭ, достижимому при приложенном магнитном поле μ_0 H=1,9 Тл.

Результаты одновременных измерений полевых зависимостей коэффициента магнитострикции и адиабатического изменения температуры исходного образца $Fe_{49}Rh_{51}$ и его композита в области температуры АФМ-ФМ перехода приведены на рисунке 6.6. Измерения для сплава $Fe_{49}Rh_{51}$ на рисунке 6.6 отмечены синей линией. Максимальное

значение коэффициента магнитострикции достигает 0,17% при 312 К (рисунке 6.6 (а)). Это значение ниже, чем типичное изменение длины на ~0,3 %, измеренное в изотермических условиях в сплавах на основе FeRh, что означает, что приложенное магнитное поле $\Delta \mu_0 H$ =1,9 T недостаточно для завершения перехода АФМ-ФМ. Результаты измерений МКЭ показывают, что адиабатическое изменение температуры ΔT_{AD} превышает 5 К при максимальном значении приложенного магнитного поля $\Delta \mu_0 H$ =1,9 Tл. В результате гистерезиса характерных для магнитных материалов с фазовым переходом I рода, для сплава Fe₄₉Rh₅₁ наблюдается необратимость магнитострикции и МКЭ между первым и вторым приложением магнитного поля, так, например, необратимость ΔT_{AD} составила около 0,8 К (рисунок 6.6б).



Рисунок 6.6. Магнитополевые зависимости одновременных измерений деформации (а) и адиабатического изменения температуры T_{AD} (б) образца *FeRh* и его композита *FeRh/PZT* при температуре 312 К при различных режимах включения электрического поля (для справки 1 ppm=10⁻⁶)[104*].

На следующем этапы были проведены исследования на композите *FeRh/PZT* в области температуры перехода 312 К согласно приведенной схеме эксперимента (рисунок 6.66), при котором одновременно были измерены 3 различных сигнала: 1) адиабатическое изменение температуры композита, 2) величина деформации пластины Fe₄9Rh₅₁, вызванной приложением магнитного поля (магнитострикция) и 3) результирующая деформация в керамике PZT из-за комбинации магнитострикции и обратного пьезоэлектрического эффекта при различных режимах приложенного магнитного и электрического полей (рисунок 6.6 а,б). Как видно, склеенная керамика *PZT* служит тепловой нагрузкой, вызывая уменьшение значений адиабатического изменения температуры композита *FeRh/PZT* до $\Delta T_{AD} = 2$ К при изменении магнитного поля $\Delta \mu_0 H = 1,9$ Тл (рис.2,6)). В то же время вызванная полем деформация увеличивается до ~ 0,2% из-за неадиабатичности условий (рисунок 6.6, черная сплошная линия, тензодатчик 1).

Действительно, в адиабатических условиях при максимальном магнитном поле 1,9 Тл, доступном в наших экспериментах, переход из АФМ-состояния в ФМ-состояние не был завершен [320], и при 1,9 Тл некоторая часть образца все еще находится в низкотемпературной фазе. В неадиабатических условиях для преобразования требуются более низкие магнитные поля. Следовательно, в композите FeRh/PZT, где PZT действует как пассивная тепловая нагрузка, в поле 1,9 Тл большая часть образца переходит в ФМ состояние, и сопутствующий магнитообъемный эффект также выше (Это также можно наблюдать из более резких наклонов магнитополевой зависимости деформаций, измеренных на композите FeRh/PZT, см. рисунок 6.6(a)). Относительные значения деформации, измеренные в отрицательном и положительном знаках приложенных электрических полей ± 20 кВ/см практически одинаковы. Разница составляет менее 1%, что, по нашему мнению, связано с экспериментальными ошибками и не демонстрирует какихлибо существенных физических причин этого отклонения. Важно также отметить, что без приложения электрического напряжения к PZT керамике расширение FeRh приводит к изгибу пластины *PZT*, и это изменение длины составляет 0,04% (черная кривая на рисунке 6.6а, тензодатчик на *PZT*-керамике).

Приложенное электрическое поле в композите *FeRh/PZT* приводит к незначительным изменениям деформации в *FeRh* и адиабатического изменения температуры ΔT_{AD} . Видно, что величина эффекта не зависит от полярности электрического поля. В то же время в нулевом магнитном поле приложение электрического напряжения приводит к изменению относительной деформации *PZT* ~ 0,02% (красная и зеленая пунктирные линии на рисунке 6.6а, что связано с механическими напряжениями, индуцируемыми в *PZT* из-за обратного пьезоэлектрического эффекта. При приложении магнитного поля относительное изменение длины керамики *PZT*, вызванное изменением объема *FeRh*, достигает 0,05%.

Для наблюдения, управляемого электрическим полем МКЭ в композите *FeRh/PZT* были проведены измерения температурных зависимостей ΔT_{AD} в режимах «switch on» и «switch off» в магнитном поле 1,9 Тл в протоколах нагрева и охлаждения (рис. 6.7а, б). В отсутствие приложенного электрического поля («switch off») композит *FeRh/PZT* проявляет типичный обратный МКЭ с абсолютными значениями максимумов адиабатического изменениями температуры $|\Delta T_{AD}|=2,3$ К при 311,3 К в режиме нагрева (рис. 6.7а) и 2,2 К при 310,8 К в режиме охлаждения (рисунок 6.7б). Наблюдаемые значения $|\Delta T_{AD}|$ меньше 6,2 К для того же объемного образца Fe₄₉Rh₅₁, измеренного по непрерывному протоколу в режиме нагрева [320]. Это объясняется тепловыми потерями на приклеенных с обеих сторон тензодатчиках

и пьезоэлектрической компоненты – пластины РZT, которые играют роль пассивных элементов и не участвуют в процессе МКЭ. Приложение напряжения приводит к незначительному смещению магнитного перехода в сторону более низких температур и небольшому уменьшению абсолютных значений МКЭ. Следовательно, положение максимума $|\Delta T_{AD}|$ смещается на ~ 0,5 К в режиме нагрева и на ~0,8 К в режиме охлаждения при приложенном электрическом поле 20 кВ/см (соответствует 400 В напряжения, приложенному к *PZT*).



Рисунок 6.7. Температурные зависимости ΔT_{AD} композита FeRh/PZT в режимах «switch on» и «switch off» в магнитном поле 1,9 Тл в протоколах нагрева и охлаждения[104*].

Небольшое снижение значений $|\Delta T_{AD}|$ при приложении *PZT* к электрическому полю можно связать с деформацией, как следствие обратного пьезоэлектрического эффекта. Влияние механических деформаций вследствие обратного пьезоэлектрического эффекта на намагниченность (эффект Виллари) было обнаружено нами в двух- и трехслойных композитах с магнитной компонентой *FeRh*. Для оценки степени влияния механического напряжения индуцированного в результате обратного пьезоэлектрического эффекта на МКЭ было рассчитано относительное изменение $|\Delta T_{AD}|$ по формуле:

относительное изменение (
$$|\Delta T_{AD}|$$
) = $\frac{|\Delta T_{AD}|(E) - |\Delta T_{AD}|(0)}{|\Delta T_{AD}|(0)} * 100 \%$ (49)

где $|\Delta T_{AD}/(E)$ и $|\Delta T_{AD}/(0)$ соответствуют максимальным значениям адиабатического изменения температуры $|\Delta T_{AD}/$, измеренным в режимах «switch on» и «switch off». Рассчитанные относительные изменения составили около -3,9% и -3,2% для магнитного поля 1,9 Тл и электрического поля 20 кВ/см в режимах нагревания и охлаждения соответственно. Хорошо известно, что как приложенное магнитное поле, так и механическое воздействие влияют на температуру перехода магнитных материалов с ФП I рода. В $Fe_{49}Rh_{51}$ магнитное поле сдвигает АФМ-ФМ переход в сторону более низких

температур со степенью смещения по полю $dT_t/\mu odH = -9,7$ К/Тл, в то время как гидростатическое давление увеличивает температуру перехода АФМ-ФМ со степенью смещения по давлению $dT_t/dp = 0,54$ К/кбар согласно данным работы [20]. Напротив, механические силы, такие как одноосные растягивающие напряжения, сдвигают температуру перехода в сторону более низких температур со скоростью $dTt/d\sigma = -20$ К/ГПа, что наблюдалось для сплава с тем же составом в работе[43]. Учитывая нашу композитную структуру, следует ожидать, что механическое напряжение, создаваемое в образце *FeRh* изза обратного пьезоэлектрического эффекта, имеет сложную природу, которую мы попытаемся выяснить ниже с помощью эксперимента и моделирования.

Для получения количественной информации о деформации, вызванной в магнитоэлектрическом композите *FeRh/PZT* при различных режимах, приложенных магнитного и электрического полей, деформацию измеряли одновременно с ΔT_{AD} с помощью двух тензометрических датчиков (датчик 1 и датчик 2). Как видно из рис. 6.8, значения деформации от датчика 1 и датчика 2 имеют противоположные знаки, и значения деформации, регистрируемые датчиком 1, почти в 3 раза превышают те же значения, регистрируемые датчиком 2 в области магнитного фазового перехода как при нагреве (рис.6.8а), так и при охлаждении (рис.6.8б).



Рисунок 6.8. Температурные зависимости деформации композита FeRh/PZT в приложенных «switch off» (0 кB/см) и «switch on» (10 и 20 кB/см) режимах электрического и 1,9 Тл магнитного полей при нагреве (а) и охлаждении (б)[104*].

Такое поведение композита приводит к предположению, что доминирующим типом деформации, индуцируемой в режимах «включения/выключения», является деформация при изгибе, а не при растяжении. Мы предполагаем, что изгиб композита в основном вызван механической фиксацией *PZT*, приклеенного к нижней стороне *FeRh*. Сила, создаваемая пьезоэлектрическим напряжением, играет лишь вспомогательную роль.
Для лучшего понимания природы происходящей деформации в композите вблизи перехода было проведено моделирование методом конечных элементов (finite element modeling-FEM) с использованием пакетов COMSOL Multiphysics в режимах «switch on» и «switch off» 3D-модель, состоящая из двух слоев, имела те же размеры, что и в эксперименте. Для этого к модели были применены пакеты, рассчитывающие механику твердого тела, электростатику и теплопередачу твердых тел. Деформация РZT была описана с помощью интерфейса пьезоэлектрического эффекта пакета COMSOL Multiphysics по схеме "деформация-заряд", параметры материала были взяты у производителя. Электрическое поле было приложено вдоль направления z таким образом, что составляющая d₃₁ приводит к уменьшению PZT в плоскости XY. Свойства материала магнитного слоя FeRh были взяты из литературы [320]. Изменение объема на 1% было реализовано с помощью интерфейса теплового расширения COMSOL Multiphysics. Использовалась свободная тетраэдрическая сетка с максимальным размером элемента 0,366 мм. Тесты с дальнейшим уточнением сетки показали аналогичные результаты. Решение мультифизической задачи сходилось, и в качестве критерия завершения была выбрана относительная погрешность 0,01. Основные параметры использованные для FEM расчетов собраны в таблице 11.

Геометрия						
Длина	4,58 мм					
Толщина	3,77 мм					
Толщина PZT	0,2 мм					
Толщина FeRh	0,25 мм					
Свойства FeRh						
Модель	Структурная механика с тепловым расширением					
Изменение объема в области перехода	1 %					
Коэффициент Пуассона	0,3					
Модуль Юнга	170 ГПа					
Свойства РДТ						
Модель	Пьезоэффект (Strain-charge form)					
Относительная диэлектрическая проницаемость ${\epsilon_{11}}^{T}/{\epsilon_{0}}, {\epsilon_{33}}^{T}/{\epsilon_{0}}$	1450, 1750					

Таблица 11. Параметры модели *FeRh/PZT* для FEM расчетов[104*].

Электрическое поле (switch on)	400 B			
Пьезоэлектрические коэффициенты (d ₃₁ , d ₃₃ , d ₁₆)	-1,7*10 ⁻¹⁰ Кл/Н, 3,5 *10 ⁻¹⁰ Кл/Н, 4,0 *10 ⁻¹⁰ Кл/Н			
Коэффициенты связи k _p , k ₁₆ , k ₃₃	0.55, 0.60, 0.67			
Электрические константы по напряжению (пьезочувствительность) g ₃₁ , g ₃₃	-11.0 *10 ⁻³ В м/Н, 22.6*10 ⁻³ В м/Н			
Детали расчетов				
Сетка	Свободный тетраэдр			
Максимальный размер элемента	0.366 мм			

Рисунок 6.9 демонстрирует результаты моделирования эффекта в различных режимах приложения магнитного и электрического полей: видно, что при переходе в Φ M-состояние в режиме «switch off» деформации распределены неравномерно по объему магнитного слоя *FeRh*. Основной вклад в такое распределение вносит механическое соединение слоя *FeRh*, приклеенного к *PZT*. Толщины слоев *FeRh* и *PZT* в модели были такими же, как и в эксперименте. Как следует из моделирования, приложение электрического напряжения 400 В приводит к изгибу композита, который аналогичен, но примерно в десять раз меньше деформации, вызванной АФМ-ФМ переходом *FeRh*.

0.01

Относительная погрешность

Таким образом, увеличение масштаба связанного композита FeRh/PZT от тонких пленок с толщиной слоя FeRh менее 100 нм до объемных структур (толщина слоя FeRh сопоставима с толщиной $PZT \approx 0,2$ мм) сохраняет отклик на электрическое поле, что было подтверждено прямыми измерениями МКЭ и деформации, дополненные моделированием. Было видно, в двухслойном мультикалорическом композите FeRh/PZT с близким соотношением магнитных и пьезоэлектрических слоев МКЭ, а также температура магнитного ФП и ширина гистерезиса испытывают лишь небольшое влияние приложенного электрического поля. Измерения деформации с двух тензодатчиков, прикрепленных на противоположных сторонах композита, а также моделирование методом FEM показывают, что конечным типом деформации является не растяжение, а изгиб.

Это указывает на то, что в мультикалорических композитах с сопоставимыми толщинами магнитной и пьезоэлектрической компонент механическое напряжение, возникающее в магнитном слое из-за обратного пьезоэлектрического эффекта, не следует рассматривать как одноосное натяжение, как обычно предполагается при моделировании. Можно видеть, что типичная керамическая пластина *PZT* может индуцировать переход



Рисунок 6.9. Расчеты деформации композита: режим «switch off» – приложенное электрическое напряжение равно нулю, а изменение объема *FeRh* на 1% происходит в результате $A\Phi M$ - ΦM перехода (a); и режим «switch on» – аналогичные условия, но приложено напряжение 400 В. Здесь общее смещение увеличено в десять раз. Соответствующие нижние изображения под основными рисунками представляют собой поперечное сечение по диагонали [104*].

АФМ-ФМ в *FeRh*, но в то же время будет ограничивать дальнейшее развитие магнитоструктурного преобразования. Действительно, расширение *PZT*, вызванное приложенным напряжением, не превышает 500 ppm при 20 кВ/см (приложение более высокого напряжения для стимуляции приводит к электрическому пробою), в то время как аномальное расширение *FeRh* за счет магнитного ФП составляет почти 2000 ppm. Следовательно, *PZT* может способствовать переходу, но он также будет препятствовать дальнейшему распространению FeRh.

6.4. Выводы к Главе 6

- 1. Проведено исследование магнитных и магнитоэлектрических свойств композитов, представляющих собой двух-(FeRh/PZT) и трех-(PZT/FeRh/PZT) слойные структуры, изготовленые путем склеивания магнитных Fe₄₉Rh₅₁ (толщиной 0,25 мм) и пьезоэлектрических *PZT* (толщиной 0,4 мм) компонент. Были поставлены эксперименты, в которых магнитные свойства слоя FeRh управлялись с помощью механического воздействия, индуцированного приложенным электрическим полем за счет обратного пьезоэлектрическим эффектом (эффект Виллари), в результате было показано, что приложение на пьезоэлектрический слой электрического поля величиной 8 кВ/см снижает намагниченность слоя FeRh на 3,6 % для двух-(FeRh/PZT) и на 5,4 % для Tpex-(*PZT/FeRh/PZT*) слойных композитов. Относительное изменение намагниченности было оценено на основе изотерм намагниченности, измеренных при температуре 320 К, в области метамагнитного фазового перехода слоя FeRh при магнитном поле 0,5 Тл. Численное моделирование системы с параметрами, аналогичными экспериментальным, выявило неоднородное распределение намагниченности и механических напряжений по объему магнитного слоя при одновременном приложении магнитного и электрического полей. При этом расчеты показывают, что в трехслойной компоновке наблюдается более равномерное распределение механических напряжений[314*].
- 2. Было показано влияние обратного пьезоэлектрического эффекта, проявляющегося в пьезокерамическом слоев *PZT* при приложении электрического поля, на МКЭ и природу механических деформаций в МЭ композите *Fe49Rh51/PZT*. Для проведения этого исследования была разработана специальная экспериментальная вставка, позволяющая за счет двух тензодатчиков, прикрепленных к противоположным сторонам композита, одновременно измерять адиабатическое изменение температуры и деформации в различных режимах приложенных магнитного и электрического полей. Результаты экспериментов и моделирование, проведенное на основе метода конечных элементов, показали, что конечным типом деформации в композите является изгиб. При этом механическая деформация, вызванная электрическим полем, не превышает ~500 ppm, что в 4 раза меньше, чем расширение *Fe49Rh51* при переходе ~2000 ppm [104*].
- 3. Было продемонстрировано, что в объемном композите, состоящем из склеенных пластин керамики *PZT* и магнитокалорического материала с толщинами 1-2 мм, коммерческие *PZT* за счет обратного пьезоэффекта не могут обеспечить достаточные

механические усилия, необходимые для осуществления магнитоструктурного перехода мультикалорическом материале. Эксперимент показал, что приложение В электрического напряжения на PZT способствует запуску перехода, но в то же время ограничивает дальнейшее расширение компонента FeRh и, таким образом, блокирует АФМ-ФМ переход. В то же время, уменьшение толщины магнитокалорического материала по отношению к PZT может обеспечить возможность осуществления магнитоструктурного перехода. Полученные нами результаты показывают применимость макроскопических слоистых структур, таких как композиты типа FeRh/PZT, которые могут быть использованы для оценки эффективности новых мультикалорических «толстых» композитов с многослойным соединением, когда толщины магнитокалорического пьезоэлектрического И слоев сопоставимы [103*,104*,217*].

Экспериментальная часть работ по исследованию управления намагниченности электрическим полем (получение композитов, характеризация, измерения магнитных свойств) выполнены автором, расчеты выполнены совместно с коллегами из Саратовского государственного университета им. Н.Г. Чернышевского под руководством к.ф.-м.н., доцента Садовникова А. В.

Эксперименты по управлению электрическим полем МКЭ в МЭ композитах FeRh/PZT выполнены автором в лаборатории «Функциональные материалы» Технического университета Дармштадта (Technische Universität Darmstadt) (Дармштадт, Германия) руководимой проф. О. Гутфлейш при поддержке научного сотрудника к.ф.-м.н. Скокова К.П. Расчеты деформаций в композите FeRh/PZT выполнены совместно с доктором Т. Готшаль из Центра Гельмгольца (Дрезден-Россендорф, Германия).

Ряд предварительных исследований для проверки идеи управления МКЭ в композитах на основе FeRh выполнена совместно с аспирантом Родионовым В.В. (БФУ им. И. Канта, Калининград, Россия, диссертация успешно защищена в 2018 г.)

Глава 7. Магнитокалорические и магнитоэлектрические эффекты в мультикалорических композитах с типом связности 1-3

7.1. Постановка задачи

Мультикалорические композиты с типом связности 1-3 по природе взаимодействия между компонентами относятся к более известной группе композитных мультиферроиков цилиндрического типа. Природа этих взаимодействий основана на МЭ эффекте, который возникает в результате механической связи между компонентами композита и представляет собой фазу магнитострикционного материала с «гигантским» МКЭ, встроенного в матрицу цилиндрической формы (обычно, с длиной, значительно превышающей его диаметр) или наоборот (пьезоэлектрическая фаза с «гигантским» ЭКЭ встроена в магнитострикционную фазу). Дополнительным полезным эффектом потенциальным для практических приложений является КЭ, который может управляться за счет МЭ взаимодействия или же, наоборот, КЭ может быть использован для управления МЭ эффектом.

Повышенное внимание к мультикалорическим материалам отчасти объясняется возможностями контролировать калорические эффекты, которые имеют общую помощи приложения внешних полей физическую природу, при (магнитного, электрического, упругого), имеющих другую природу [4,28]. Важными представлениями данной группы материалов являются мультикалорические композиты с магнитоэлектрической (МЭ) природой взаимодействия с различным типом связности [321]. Большинство известных МЭ композитов, сформированных из пьезоэлектрического и магнитострикционного компонентов, имеют слоистую структуру и степень МЭ взаимодействия оценивается отдельно через поперечный и продольный МЭ коэффициенты α₃₃ и α₃₁, соответственно. Эти взаимодействия связаны с пьезоэлектрическими модулями d₃₃ и d₃₁, характеризующих соответственно продольный и поперечный пьезоэффекты. В отличие от слоистых, в волокнистых композитах благодаря их микрогеометрии магнитострикционный и пьезоэлектрический компоненты лучше связаны с механической точки зрения, а пьезомодули d_{33} и d_{31} одновременно вносят вклад в МЭ взаимодействие, что в итоге сможет способствовать усилению МЭ [322].

МЭ композиты с типом связности 1-3 технологически более сложны в получении и менее распространены среди композитных мультиферроиков [323]. Более известны керамические и полимерные пьезоэлектрические композиты типа связности 1-3 [324], которые применяются в качестве гидроакустических и УЗ преобразователей [325,326].

Что касается мультикалорических композитов типа связности 1-3 с МЭ взаимодействием, то данный тип материалов недостаточно исследован и технологически сложен для получения. Особое внимание стоит уделить природе взаимодействия между компонентами мультикалорических композитов с таким типом связности, особенно в интервале температур магнитных или СЭ ФП; эффекты, возникающие в результате этих взаимодействий и их взаимосвязи с КЭ, в свою очередь, могут стать основой для практических приложений. Ожидаемые конечные явления и эффекты, будут зависеть не только от магнитных, магнитострикционных, пьезоэлектрических характеристик и величин, наблюдаемых КЭ, но и от механических свойств компонент композитов. Тут будет интересным рассмотреть два случая: 1) обе компоненты композита имеют сопоставимые механические характеристики (модуль Юнга, коэффициент Пуассона, прочность на разрыв и т.д.) и 2) механические свойства компонент композита значительно отличаются друг от друга. В таком случае получение мультикалорических композитов для первого случая будет относиться к технологическим подходам, применяемым получению к керамических композитных МЭ композитов, в то время как второй случай- полимерным МЭ композитам. С точки зрения приложений, если керамические мультикалорические композиты 1-3 типа могут быть применены благодаря своим механическим свойствам для управления калорическими эффектами и магнитными свойствами для различных приложений энергетики и стрейнтроники, то полимерные композиты более предпочтительны в качестве гибких сенсоров и преобразователей энергии.

С учетом этого, в рамках исследований мультикалорических композитов типа связности 1-3 могут быть предложены следующие задачи:

1. Изучение технологических основ получения керамических и полимерных мультикалорических композитов типа связности 1-3.

2. Исследование физических принципов, лежащих в основе магнитокалорических свойств и МЭ явлений в интервале температур вблизи магнитных ΦΠ I рода в полимерных мультикалорических композитах, имеющих структуру с типом связности 1-3.

3. Управление МКЭ в мультикалориках-композитах цилиндрического типа через электрическое поле.

Стоит отметить, что выбор структуры ферромагнетик-пьезоэлектрик, который представляет собой встроенную в пьезоэлектрическую матрицу компоненту магнитного материала в ФП I рода в области комнатных температур обусловлен «гигантскими» МКЭ и

магнитострикцией в области температур переходов близких к комнатным, к результату которых ожидается их взаимосвязь с МЭ эффектами.

В качестве объектов исследования для первого случая нами был выбран керамический композит *MnAs/PZT*, на основе магнитного материала с «гигантским» МКЭ встроенного в матрицу коммерческой пьезокерамики *PZT*, а для второго – *NiMnGa/PVDF*, представляющий собой магнитокалорические микропровода сплава Гейслера семейства *NiMnGa*, встроенные в гибкую полимерную матрицу поливинилденфторида (*PVDF*) в электроактивной фазе.

7.2. Управление магнитокалорическим эффектом через электрическое поле в керамических магнитоэлектрических композитах MnAs/PZT типа связности 1-3

Использование механического воздействия в качестве второго управляющего внешнего поля является одним из распространенных подходов для наблюдения МультиКЭ и управления параметрами ФП [46,49]. Данный экспериментальный подход успешно реализован на магнитных материалах с ФП I рода: *FeRh* [20], *La-Fe-Si* [327,328] и *MnAs* [49]. Для создания механического воздействия на образец авторы этих работ использовали гидростатическое давление, создающее изостатическое сжатие.

Наша идея основана на использовании механического напряжения индуцируемого в результате обратного пьезоэффекта для управления МКЭ. Для реализации этой идеи мы предлагаем рассмотреть мультикалорический цилиндрический композит с МЭ типом взаимодействия, состоящий из двух компонент: полой пьезоэлектрической трубки и магнитокалорического материала, заполняющего её. Геометрия такого композита соответствует типу связности 1-3, похожие двух- или трехслойные цилиндрические МЭ композиты рассматривались в работах [329,330], однако они получили меньшее распространение, композиты 0-3 или 2-2 типа. Другой особенностью, чем рассматриваемого здесь образца является то, что он представляет собой тонкий цилиндр, длина которого значительно превышает диаметр *l>>d* (рисунок 7.1a) в отличие от более распространенной геометрии в форме кольца [322]. Взаимодействие между компонентами происходит за счет комбинации магнитострикции (в материале магнитного наполнителя) и пьезоэлектрического эффекта (в материале трубки). Учитывая, что в таком композите механическое воздействие вдоль оси цилиндра минимальное, а взаимодействие между компонентами композита осуществляется через внутреннюю поверхность трубки определяющим параметром выступает пьезомодуль d_{33} , который характеризует продольный пьезоэффект, поэтому электрические контакты наносятся на внутреннюю и наружную поверхности пьезоэлектрической трубки. В рассматриваемой модели для

управления параметрами МКЭ в материале с ФП I рода в отличие от упомянутых выше работ



Рисунок 7.1. Схематическое изображение композита *MnAs/PZT* (а), фото коммерческой трубки из пьезокерамики марки *ЦTC-19* (PZT) (б) и фото композита в проекции, перпендикулярной оси цилиндра *PZT* (в)[331*].

используется давление, создаваемое за счет квазиизостатического сжатия при приложении электрического напряжения к контактам трубки в результате обратного пьезоэффекта [331*]. В качестве доступных и простых решений для дизайна предложенного мультикалорического композита типа связности 1-3 нами в качестве пьезоэлектрической компоненты была выбрана коммерческая пьезокерамика цирконата-титаната свинца (*PZT*) в форме трубки, а в качестве магнитной – арсенид марганца *MnAs*, который демонстрирует высокие значения МКЭ в диапазоне температур 310-320 К [80,255]. Для создания композита образец монокристалла *MnAs*, полученный методом Бриджмена-Стокбаргера, [332] измельчался в порошок (d<200 мкм), перемешивался с эпоксидной смолой до однородной смеси, которой заполнялась полость коммерческого пьезоэлектрика *PZT* в форме тонкой трубки (Рисунок 7.1 б), на внутреннюю и наружную поверхности которой был предварительно нанесен тонкий слой (~10 мкм) серебряной пасты для создания электрических контактов. Материал трубки относится к коммерческой пьезокерамике

марки μTC -19 (ООО «ЭЛПА») и обладает пьезомодулями $d_{31} = 170 \cdot 10^{-12}$ Кл/Н и $d_{33} = 350 \cdot 10^{-12}$ ¹² Кл/Н. Приготовленный таким способом образец в течение 48 часов высушивался при T=18 ⁰С. Геометрические параметры и внешний вид полученного композита в поперечной проекции показан на рисунке 7.1 в. Анализ структуры выполненный на основе дифракционных методов рентгеноструктурного анализа монокристалла *MnAs* (метод Лауэ) и порошка MnAs (порошковый метод) подтвердил, что образец имеет гексагональную структуру NiAsтипа (пространственная группа P63/mmc)при комнатной температуре[333*]. Намагниченность измерялась вибрационным методом с использованием измерительной установки PPPMS (Quantum Design). Измерения теплового расширения и магнитострикции были выполнены с помощью метода тензометрических датчиков. Намагниченность и магнитострикция были измерены одновременно в одном экспериментальном цикле с использованием специально разработанной измерительной ячейки, адаптированной под установку PPMS [328]. Такой экспериментальный подход позволяет получить более реальную картину о природе взаимосвязи магнитных свойств и структуры образца в области температуры ФП I рода. МКЭ был изучен модуляционным методом [100]. Он относится к прямым методам измерения МКЭ, описание метода и его модернизация для мультикалорических измерений описано в пункте 2.3.1 параграфа 2.3. Измерения адиабатического изменения температуры ΔT_{AD} при приложении переменного магнитного поля были выполнены в двух режимах: с приложенным к контактам на трубке напряжением 100 В и без него. Схема подключения контактов и измерительного конца («горячий спай») дифференциальной термопары приведен на рисунке 7.1а. Для этих измерений образец помещался в регулируемый источник магнитного поля на постоянных магнитах типа Хальбах с амплитудным значением 1,8 Тл. Для измерений ΔT_{AD} была использована медь-константановую микротермопара дифференциального типа изготовленная точечной сваркой из проводов меди и константана диаметром 25 мкм.

На рисунке 7.2. приведены температурные зависимости намагниченности и относительного изменения линейных размеров в зависимости от температуры в магнитных полях 0,5 и 2 Тл в протоколах нагрева и охлаждения. На графике отчетливо наблюдается ФП I рода из ферромагнитного (ФМ) в парамагнитное (ПМ) состояние при температуре в области 320 К, который сопровождается изменением кристаллической структуры образца из гексагональной структуры типа *B81* (α -фаза, группа симметрии *P63/mmc*) в орторомбическую типа *B31* (β -фазу, группа симметрии *Pnma*) [332]. При этом переход сопровождается значительным выделением скрытой теплоты, аномальными изменениями объема кристаллической решетки (~0,17%), и магнитострикции (~2%) [332,334–336].



Рисунок 7.2. Температурные зависимости намагниченности и относительного изменения линейных размеров $\Delta l/l$ в магнитных полях 0,5 Тл (сплошная линия) и 2 Тл (пунктирная линия) образца монокристалла MnAs, использованного для изготовления магнитного компонента композита *MnAs/PZT*[331*].

Наблюдаемые минимумы относительного изменения линейных размеров ∆*l*/*l* в магнитных полях 0,5 Тл и 2 Тл (рисунок 7.2 справа) связано с уменьшением объема элементарной ячейки в области магнитоструктурного перехода и является характерным для *MnAs* [334,337].

Рассмотрим, чем определяется величина МКЭ в материалах с ФП 1 рода. Для этого найдем выражение для энтропии такой системы, которая, в основном, определяется энтропией магнитной и решеточной подсистем, а влияние других факторов пренебрежимо мало:

$$S_T(T, P, \mu_0 H) = S_{mag} + S_{latt}$$
(50).

В образцах MnAs при приложении магнитного поля и механического давления, наблюдается величина максимума $\Delta S = 267 \ \text{Дж} \cdot \text{кr}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ (5 Тл и 2,23 кбар), что значительно превышает теоретически рассчитанный верхний предел $\Delta S^{max} = R \ (2J + 1) = 103 \ \text{Дж} \cdot \text{кr}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ [7,49,338]. Объясняется данный факт наличием сильного магнитоупругого взаимодействия в *MnAs*, которое вносит дополнительный вклад в величину энтропии решеточной подсистемы, таким образом расчеты и экспериментальные данные показывают, что вклад этой подсистемы в МКЭ является доминирующим в *MnAs* и составляет около 70% [255]. Поэтому воздействуя на образец механически, мы можем изменять его структуру и тем самым значительно влиять на магнитокалорические свойства.



Рисунок 7.3. Адиабатическое изменение температуры ΔT_{AD} образца цилиндрического композита *MnAs/PZT*, как функция температуры при изменении магнитного поля на 1.8 Тл, измеренные при нулевом и 100 В электрическом напряжении, поданном на контакты PZT компоненты. Измерения проведены в режиме нагрева образца [331*].

На рисунке 7.3. приведены температурные зависимости прямых измерений МКЭ при нулевом и 100 В электрическом напряжении, поданном на контакты пьезоэлектрической трубки *PZT* при изменении магнитного поля на 1,8 Тл. Как видно, приложение напряжения 100 В к контактам пьезотрубки приводит к наблюдению небольшого увеличения величины максимума ΔT_{AD} до 3 К при 317,3 К, которая в случае нулевого электрического напряжения имеет максимум 2,8 К при 317,2 К. Эксперименты по управлению МКЭ MnAs через механическое воздействие были проведены с помощью косвенных методов на основе магнитных измерений с использованием соотношений Максвелла и показали, что при приложении гидростатического давления 223 МПа изменение энтропии увеличивалось от 47 до 267 Дж·кг⁻¹·К⁻¹ в магнитном поле 5 Тл [49].

Как известно, температура $\Phi \Pi MnAs$ является одной из самых чувствительных к изменению давления (dT_c/dp =-165 К·ГПа⁻¹) среди материалов с МФП I рода. Увеличение механического давления смещает температуру переход в низкотемпературную область, однако в нашем случае заметного изменения при приложении давления за счет обратного пьезоэффекта не наблюдается. Чтобы объяснить это, необходимо понимать характер и величину деформаций, возникающих при пьезосжатии образца. С этой целью нами было проведено компьютерное моделирование процессов, происходящих в эксперименте, в программном пакете COMSOL Multiphysics. Конфигурация моделируемой системе аналогична представленной на рисунке 7.1a, а параметры, используемые в модели представлены в Таблице 12.

Таблица 12. Материальные параметры компоненты *MnAs* и *PZT* модели мультикалорического композита *MnAs/PZT*: ρ – плотность, *Y* – модуль Юнга, *d*₃₃– пьезоэлектрический коэффициент в моде 33, *T*_C – температура Кюри, $\varepsilon^{G}_{33}/\varepsilon_{0}$ –относительная диэлектрическая проницаемость[331*].

Компонента	Обозначе ние	р, кг/м ³	Ү, ГПа	d33, пК/Н	Тс, К	Е ^б 33/ЕО	Источни к
Pb(Ti _{1-x} Zr _x)O ₃	РZТ (ЦТС-19)	7500	70	350	563	1750	Данные производ ителя
MnAs	MnAs	6310	32,2	-	317		[80,336]

Результаты расчетов наглядно демонстрируют, что в пустой трубке деформации распределены равномерно по длине, и наибольшая деформация порядка 0,04 мкм (рисунок 7.4.) наблюдается на внутренней стороне трубки, а добавление *MnAs* внутрь трубки делает деформации неоднородными по краям за счет упругой связи между *MnAs* и *PZT*.



Рисунок 7.4. Распределение деформаций (в мкм) по радиальной оси пустой пьезотрубки *PZT* (а) и композита *MnAs/PZT* (б) при включении электрического напряжения 100 В[331*].

Как показывают расчеты, распределение механического напряжения, возникающее в *MnAs* при подаче электрического напряжения 100 В, имеет однородный характер в центре и составляет ~3 МПа (рисунок 7.5.).

Однако давление распределено неоднородно вблизи краев трубки, что составляет около 20% от её общего объема, это может влиять на свойства ФП и объяснить наблюдаемое в нашем эксперименте отсутствие изменения температуры перехода при приложении механического давления. Несмотря на это полученные результаты



Рисунок 7.5. Расчетное распределение механического напряжения в модели композита *MnAs/PZT*: по объему (а) и вдоль радиуса (б); единица измерения - Па[331*].

согласуются с наблюдаемыми в работе [49], где прикладываемое гидростатическое давление 38 МПа в комбинации с магнитным полем 5 Тл увеличивали магнитную энтропию на ~60 Дж·кг⁻¹·К⁻¹, что сравнимо с изменением на ~6 Дж·кг⁻¹·К⁻¹ при давлении 3 МПа в нашем эксперименте.

Оценим адиабатическое изменение температуры ΔT_{AD}^{o6iii} в композите MnAs/PZT при одновременном приложении магнитного поля и механического давления. Оно складывается из $\Delta T_{AD}^{mar}(\mu_0 H)$ (вклад от чистого МКЭ) и $\Delta T_{AD}^{M3}(E)$ (вклад от МЭ взаимосвязи), которые зависят от величин прикладываемых магнитных и электрических полей:

$$\Delta T_{AD}^{\rm obiu} = \Delta T_{AD}^{\rm Mar}(\mu_0 H) + \Delta T_{AD}^{\rm M9}(E)$$
(51).

Вклад в ΔT_{AD}^{o6m} от МКЭ $\Delta T_{AD}^{Mar}(\mu_0 H)$ при небольших магнитных полях (<3 Тл) линейно зависит от внешнего магнитного поля. Для оценки $\Delta T_{AD}^{M9}(E)$ найдем характер зависимости механического напряжения от приложенного электрического напряжения. Если *PZT* трубку представить в виде развернутой прямоугольную пластины, то механическое воздействие, индуцируемое в результате обратного пьезоэффекта, может быть описано в виде задачи пьезоактуатора из пакета пъезоэлектрических пластин N, который в нашем случае равен 1. Такая система системе описывается общим уравнением:

$$S_3 = s^E \sigma + d_{33} E, (52),$$

где $S_3 = \Delta l/l$ – относительное смещение вдоль оси 3 (в нашем случае по направлению приложения поля Е и перпендикулярно оси цилиндра), $s^E = 1/Y$ – упругая податливость при постоянном электрическом поле *E*, обратно пропорциональная модулю Юнга *Y* в

выбранном направлении (в нашем случае $Y = Y_{33}$). С учетом того, что механическое напряжение препятствует деформации уравнение (52) примет вид:

$$S_3 = -s^E + d_{33}E, (53).$$

Уравнение (53) может быть представлено в виде:

$$\frac{\Delta l}{l_0} Y_{33} S_0 = d_{33} Y_{33} S_0 E - S\sigma, \tag{54}$$

Левая часть уравнения (54) описывает усилие упругой деформации

$$F_{\rm ynp} = \frac{\Delta l}{l_0} Y_{33} S_{0_{33}}$$
(55).

В правой части уравнения (54)

$$F_{3\pi} = d_{33}Y_{33}S_0E = \frac{d_{33}Y_{33}S_0U}{t},$$
(56)

первое слагаемое относится к усилию, создаваемое электрическим полем, а второе – усилие, приложенное к компоненте *MnAs* массой *m*₀, которая заполняет полость пьезоэлектрической трубки PZT.



Рисунок 7.6. Зависимость адиабатического изменения температуры ΔT_{AD} композита MnAs/PZT от управляющего электрического напряжения: красные точки – эксперимент, черная линия – расчеты (слева), изменение магнитного поля соответствует 1,8 Тл. Расчеты ΔT_{AD} от управляющего электрического напряжения при изменении магнитного поля на 1,8 Тл представлены на рисунке 7.6 (слева, черная линия) и представляет собой линейную функцию с коэффициентом наклона $k=d(\Delta T)/d(\Delta U)$ и свободным членом b, соответствующему чистому МКЭ в отсутствие электрического поля. Зависимость механического давления, создаваемого в композите MnAs/PZT от электрического напряжения (справа)[331*].

Механические силы, которые рассматриваются в эксперименте являются статическими. Из последнего уравнения видно, что механическая сила, создаваемая электрическим полем, пропорциональна напряжению. Расчеты ΔT_{AD} от управляющего электрического напряжения при изменении магнитного поля на 1,8 Тл представлены на рисунке 7.6 (слева, черная линия) и представляет собой линейную функцию с коэффициентом наклона $k = d(\Delta T)/d(\Delta U)$ и свободным членом b, соответствующему чистому МКЭ в отсутствие электрического поля. Проведенные рассуждения не учитывали наличия нелинейности и гистерезиса в зависимости изменения линейных размеров от приложенного поля при обратном пьезоэлектрическом эффекте в области больших напряжений, поэтому полученные формулы являются лишь приближенными, однако могут применяться для оценки рассматриваемых эффектов в области напряжений менее 100 В и небольших нагрузок. Для сравнения, на графике зависимости адиабатического изменения температуры от электрического напряжения (рисунок 7.6) также нанесены значения индуцируемого в композите давления в зависимости от управляющего электрического напряжения, полученные с помощью численного моделирования в COMSOL Multiphysics. Проведенные в этом исследовании эксперименты, расчеты, а также анализ литературных источников показывают, что управление величиной МКЭ возможно с помощью механического воздействия на образец, причем приложение даже небольших давлений ~3 МПа может оказывать заметное влияние на МКЭ. Один из возможных способов создания такого давления – это использование двухкомпонентных композитных структур, в которых электроиндуцированное сжатие будет механически воздействовать на магнитокалорический материал.

7.3. Магнитокалорический и магнитоэлектрические эффекты в полимерных композитах на основе магнитных микропроводов из сплавов Гейслера типа связности 1-3

Предложенный нами новый тип мультикалорического композита с МЭ взаимодействием представляет собой встроенные в пьезоэлектрическую полимерную матрицу магнитные микропровода, обладающие «гигантским» МКЭ. Одними из подходящих материалов в качестве магнитной компоненты для дизайна такого типа композитов, являются магнитные микропровода на основе сплавов Гейслера, как одни из хорошо изученных микроразмерных магнитокалорических материалов магнитные свойства, которых зависят от ряда физических характеристик: состав, диаметр и условия термообработки, а также от напряжений, вызываемых стеклянным покрытием [340–343]. В качестве матрицы композита был предложен поливинилиденфторид как наиболее

распространенный полимер с приемлемыми пьезоэлектрическими характеристиками при комнатной температуре [344].

Мультикалорический *NiMnGa/PVDF* представлял собой композит типа связности 1-3, состоящий из магнитных микропроводов сплава Гейслера состава *Ni48.5Mn22.7Ga22.8* (*NiMnGa*), встроенных в пьезополимерную матрицу поливинилденфторида (*PVDF*). Для этой цели, гранулы полимера *PVDF* (Alfa Aesar) были растворены в диметилформамиде (DMF) в массовом соотношении 1:30. Растворение было выполнено с помощью лабораторной магнитной мешалки при температуре 40 ⁰C в течение 60 минут. В качестве магнитной компоненты композита были использованы микропровода диаметром d =31 мкм сплава Гейслера *Ni48.5Mn22.7Ga22.8* в стеклянной оболочке с общим диаметром *D*=65 мкм, полученных методом Улитовского-Тейлора, по технологическому протоколу, описанному в работах [345,346].

Согласно данным, приведенным в [14-16], для высоких значений МКЭ микропровода NiMnGa отжигали при 600 ⁰С в течение 30 мин с последующей закалкой на воздухе, а затем удаляли стеклянное покрытие. Отожжённые микровопровода NiMnGa были отрезаны по нужной длине, выровнены параллельно на стеклянной подложке и покрыты раствором *PVDF* в соответствии с конфигурацией композита, соответствующего типу 1-3. Далее композит был высушен путем выпаривания растворителя в сухожаровом шкафу в соответствии с протоколом, описанным в работе [131].

Фотографии среза, полученного МЭ композита, показали, что микропровода распределены по объему неоднородно, хотя и аналогично схеме, показанной на рисунке 7.7. Описанный выше метод не позволяет получить композит с полностью параллельными и выровненными в объеме *PVDF* микропроводами. Это приводит к появлению токов утечки и снижению механических свойств композита. Проблемы такого рода типичны при изготовлении МЭ композитов и подробно описаны в работе Lupascu [347]. Расчетное объемное соотношение композита NiMnGa/PVDF составило 30/70, оцененное как:

$$\frac{V_{NiMnGa}}{V_{composite}} = \frac{V_{NiMnGa}}{V_{PVDF} + V_{NiMnGa}}$$
(57)

где V_{NiMnGa}, V_{PVDF} и V_{composite} – это объем использованных микропроводов NiMnGa, полимера PVDF и композита NiMnGa/PVDF соответственно.

Микроструктура микропроводов, используемых для изготовления композита, была изучена с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM-6390LV, а элементный состав подтвержден анализатором энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии

(EDS). Кристаллическая структура микропроводов была охарактеризована методами рентгеновской дифрактометрии (XRD) с использованием дифрактометра SIEMENS D-500 с излучением *CoKa* при комнатной температуре. Подробности структурных и магнитных исследований серии микропроводов, используемых для изготовления представленных композитов, были ранее описаны ранее в работе [340]. МКЭ композита *NiMnGa/PVDF* был измерен прямым методом путем измерения адиабатического изменения температуры ΔT_{AD} при приложении переменного магнитного по методике, описанной в работах [102]. Для этой цеди была использована медь-константановая дифференциальная термопара с диаметром проводов \emptyset =50 мкм. Для лучшего теплового контакта термопара была помещена между двумя прямоугольными пластинами полимерного композита coгласно схеме измерения МКЭ, представленной на рисунке 7.76. Для измерения разности потенциалов ΔU от термопары был использован селективный нановольтметр *SR830* Lock-in Amplifier, подключенный через блок предусилителя SR554. Для генерации переменного магнитного поля высокой амплитуды были использованы два источника:

1) система на основе вращающихся постоянных магнитов карусельного типа с амплитудой 0,62 Тл для измерения частотной зависимости МКЭ [23-24];

2) источник переменного магнитного поля амплитудой 1,8 Тл (AMT&C, Троицк, Россия) для измерения температурных зависимостей МКЭ.

МЭ эффект изучался через измерения МЭ коэффициента по напряжению согласно методике, описанной в работах [192,276]. Для измерения температурных зависимостей МЭ коэффициента была сконструирована и автоматизирована специальная температурная вставка, позволяющая проводить измерения в области температур 77-400 К [348]. Амплитуда переменного модулирующего поля составила ~2мТл, приложенное постоянное магнитное поле находилось в диапазоне 0 – 0,2 Тл. МЭ коэффициент был измерен в ориентации, когда плоскости, в которых приложены постоянное H_{AC} , переменное H_{DC} и МЭ напряжение U_{AC} были параллельны друг другу $H_{AC}||H_{DC}||U_{AC}$ (рисунок 7.7а). Композит для МЭ измерений имел форму прямоугольной пластины с размерами 0,2 мм×5 мм×3 мм (В×Д×Ш).

На рисунке 7.8 представлены результаты прямых измерений МКЭ в магнитном поле 1,8 Тл для композита *NiMnGa/PVDF*. Адиабатическое изменение температуры ΔT_{AD} демонстрирует максимумы ~ 0,04 К в области ~279 К в режиме нагрева и ~ 276 К в режиме охлаждения с узким гистерезисом. Наблюдаемый максимум адиабатического изменения



Рисунок 7.7. Схема образца NiMnGa/PVDF подготовленного для измерений МКЭ (а) и МЭ эффекта (б); фото поперечного среза образца (в)[349*].

температуры ΔT_{AD} связан с магнитным фазовым переходом ФМ-ПМ типа. Основываясь на температурной зависимости МКЭ, мы можем предположить, что наблюдаемое поведение скорее характерно для фазового перехода второго рода, а не первого. Наблюдаемый узкий температурный гистерезис, может быть обусловлен как относительно высокой скоростью изменения температуры образца, так и возможным магнитоструктурным (аустенит-мартенситный) фазовым переходом [340].

Как и ожидалось, значения максимумов ΔT_{AD} композита ниже, чем у отдельных микропроводов *NiMnGa* того же состава со снятой стеклянной оболочкой, и сопоставим с данными для микропроводов со стеклянным покрытием [340]. Это связано с тепловыми потерями на полимере PVDF, который играет роль пассивной матрицы, окружающей микропровода и не вносит вклад в МКЭ композита. Одна из главных проблем при практическом применении материалов с магнитоструктурными ФП – релаксационные процессы в циклическом магнитном поле, в том числе деградация МКЭ. Чтобы установить, как МКЭ зависит от скорости развертки магнитного поля, проводились измерения в циклическом магнитном с различными частотами модуляции переменного магнитного поля (рисунок 7.9).



Рисунок 7.8. Температурная зависимость адиабатического изменения температуры ΔT_{AD} образца композита *NiMnGa/PVDF* в протоколах нагрева и охлаждения; на вставке (а) – температурные зависимости адиабатического изменения температуры ΔT_{AD} для микропроводов *NiMnGa* с покрытием (2) и без стекла (1) в протоколе нагрева. Амплитуда изменения магнитного поля составляет 1,8 Тл[349*].

Из рисунка 7.9 можно сделать вывод о том, что температура максимума ΔT_{AD} остается постоянной при изменении частоты модуляции переменного магнитного поля, а значение максимума ΔT_{AD} заметно уменьшается при увеличении частоты модуляции от 0,5 Гц до 20 Гц. В работе [102] похожее поведение было продемонстрировано для сплава Гейслера $Ni_{2.07}Co_{0.09}Mn_{0.84}Ga$, в котором при увеличении частоты модуляции до 20 Гц происходило размытие максимума. Можно утверждать, что наблюдаемое уменьшение



Рисунок 7.9. Температурная зависимость адиабатического изменения температуры ΔT_{AD} для образца композита *NiMnGa/PVDF* при различных частотах переменного магнитного поля. Амплитуда переменного магнитного поля – 0,62 Тл[349*].

величины МКЭ не связано с используемой методикой измерения, поскольку ранее было показано, что существуют материалы, в которых наблюдается лишь слабая частотная зависимость МКЭ при тех же условиях измерения [102]. Мы можем предположить, что возможной причиной сильной частотной зависимости МКЭ могут быть долговременные релаксационные процессы, характерные для материалов с магнитоструктурными переходами.



Рисунок 7.10. Зависимость прямого МЭ коэффициента по напряжению α_{DME} от температуры для композита *NiMnGa/PVDF* на частоте 68,8 кГц при постоянном магнитном поле 0,2 Тл; на вставке (а): частотная зависимость коэффициента α_{DME} в нулевом постоянном магнитном поле H_{DC} при к температуре 292 К[349*].

Зависимость прямого МЭ коэффициента по напряжению α_{DME} от частоты модулированного переменного магнитного поля H_{AC} при нулевом постоянном магнитном поле смещения H_{DC} при комнатной температуре для образца композита *NiMnGa/PVDF* показана на рисунке 7.10 (вставка). На частоте около 68,8 кГц наблюдается резонансное усиление МЭ коэффициента, природа которого обусловлена электромеханическим резонансом в результате механического взаимодействия магнитострикционной *NiMnGa* и пьезоэктрической PVDF компонент композита, характерной для МЭ композитов. На представленной на рисунке 7.10 температурной зависимости МЭ коэффициента по напряжению α_{DME} , при температуре около ~270 К наблюдается максимум α_{DME} , который может быть связан с сильным магнитным упорядочением в области температур фазового перехода.

Как известно, для МЭ композитов МЭ коэффициент по напряжению пропорционален пьезомагнитным, пьезоэлектрическим и диэлектрическим свойствам композита [350]:

$$\alpha_{ME} = q * d/\varepsilon \tag{58}$$

где $q = \frac{\delta \lambda}{\delta H}\Big|_{H=H_{bias}}$ – пьезомагнитный коэффициент, d – пьезоэлектрический коэффициент, ε – диэлектрическая проницаемость, λ – коэффициент магнитострикции. Температурная зависимость МЭ коэффициента в нашем случае аналогична поведению

намагниченности микропроводов *NiMnGa* в этом диапазоне [14], хотя диэлектрические и

пьезоэлектрические свойства PVDF существенно не изменяются.

7.4. Выводы к Главе7

- 1. Продемонстрировано, что обратный пьезоэлектрический эффект может быть использован для получения квазиизостатического механического сжатия, которое, посредством изменения электрического напряжения, может быть использовано для управления МКЭ в МЭ композите MnAs/PZT цилиндрического типа. Показано, что электрическое напряжение 100 В, соответствующее электрическому полю Е ~0,3 кВ/мм, приложенное к стенкам пьезоэлектрической компоненты PZT композита MnAs/PZT, способствует увеличению максимального адиабатического изменения температуры на 0,2 К в области температуры магнитоструктурного ФП MnAs ~317 К при изменении магнитного поля на 1,8 Тл. Численный анализ с использованием метода конечных элементов показал, что электрическое напряжение 100 В способно создавать квазиизостатическое механическое напряжение в области внутри цилиндрической трубки из *PZT* ~3 МПа. Более того, в области слабых давлений до 10 МПа вклад в общее изменение адиабатической температуры от пьезомеханического сжатия линейно зависит от электрического напряжения, которое может быть использовано для управления магнитными и калорическими параметрами мультикалорических композитных материалов типа связности 1-3[331*,351*].
- 2. Обнаружена взаимосвязь магнитных, магнитокалорических и магнитоэлектрических свойств в полимерных композитах NiMnGa/PVDF типа связности 1-3, состоящих из магнитных микропроводов семейства сплавов Гейслера NiMnGa, встроенных в пьезополимерную матрицу из поливинилиденфторида PVDF, в котором максимум адиабатического изменения температуры ∆T_{AD}~0,04 К в области ~276 К сопровождался максимумом прямого МЭ коэффициента по напряжению. Наблюдаемая взаимосвязь

связана с механическим воздействием микропроводов *NiMnGa* в результате магнитострикции, которые наиболее выражены в области температуры магнитоструктурного ФП. Частотные измерения МКЭ показывают уменьшение максимума ΔT_{AD} примерно на 38 % при увеличении частоты модулирующего переменного поля с 0,5 Гц до 20 Гц, что может быть связано с длительными релаксационными процессами, характерными для магнитоструктурных переходов [349*].

Концептуализация задачи, подходы к реализации и получение композитных образцов выполнено автором. Измерения, управляемого электрическим полем МКЭ, выполнены автором в лаборатории физики низких температур и магнетизма Института физики им. Х.И. Амирханова ДФИЦ РАН, руководимой к.ф.-м.н. Алиевым А.М. с участием аспиранта Юсупова Д.М. Расчеты в COMSOL для композитов MnAs/PZT выполнены совместно с студентом магистратуры МГУ им. М.В. Ломоносова Колюшенковым М. А.

Глава 8. Приложения на основе мультикалорических материалов

8.1. Постановка задачи

Как было отмечено в Главе 1, основным прикладным аспектом мультикалорических материалов является возможность создания на их основе альтернативных систем охлаждения или улучшение эффективности существующих подходов твердотельного охлаждения, основанных на одиночных КЭ. Однако интересные эффекты и явления, наблюдаемые в мультикалориках позволяют расширить их практический потенциал – от элементов для хранения и обработки информации до «умных» материалов биомедицинского назначения.

Результаты, полученные в Главах 1-7 позволили нам выделить основные особенности мультикалорических материалов и эффектов, а также отметить наиболее перспективные для практических приложений мультикалорики. Как показывают результаты наших исследований и обзор литературы, наибольший прикладной потенциал демонстрируют мультикалорические материалы с магнитными ФП I рода. Прикладной аспект в таких материалах помимо «гигантских» КЭ и МультиКЭ имеет также резкое изменение намагниченности в области комнатных температур в результате ФП I рода.

Основной целью в рамках настоящей Главы является поиск и демонстрация возможностей практических приложений полученных в рамках Глав 1-7 научных результатов. Одной из наиболее интересных и актуальных задач является разработка устройства для демонстрации МультиКЭ и перспектив развития этого направления. Магнитные материалы, обладающие ФП 1 рода лучше всего подходят для этой цели. Также, наблюдающееся в таких материалах резкое изменение намагниченности, можно рассматривать как средство для управления волновыми процессами в новых устройствах, использующихся для передачи информации. Интересной задачей является изменение свойств термочувствительных полимеров за счет выделяемого или поглощаемого из-за КЭ тепла. Такие полимеры находят применение в биомедицине, где в качестве такого материала предлагается использовать мультикалорический сплав FeRh, обладающий низкой цитотоксичностью [73].

Очевидно, исследование всех возможных прикладных аспектов мультикалориков не может быть охвачено в рамках настоящего исследования, автор представляет наиболее актуальные и востребованные на его взгляд решений, как перспективы для дальнейшего их развития.

8.2. Лабораторный прототип демонстратора калорических и мультикалорических эффектов

Прикладные аспекты в исследованиях мультикалорических материалов и МультиКЭ как нами было актуализировано в Параграфе 1.4. прежде связаны с улучшением эффективности имеющихся прототипов твердотельного охлаждения через комбинацию различного вида внешних воздействий. Обзор литературы по прототипам на основе одиночных КЭ показывает, что наибольшее развитие получили разработки прототипов систем охлаждения на основе МКЭ и ЭлКЭ [1,352].

Текущий статус имеющихся прототипов на основе МКЭ освещен в обзорах, где представлены различные варианты реализации регенераторов и источников магнитного поля [1,353]. К примеру, в работах [354,355] предложен прототип с максимальной охлаждающей мощностью до 1000 Вт и максимальной разностью температур ~25 К, который, однако, требует большого количества магнитокалорического материала (Gd до 2,8 кг) и постоянных магнитов для сборки системы магнитной системы со структурой типа Хальбах (до 1,26 Тл), что является относительно затратным.

Прототипы твердотельных систем охлаждения на основе ЭлКЭ описаны в работах с различным вариантом дизайна регенераторов и растягивающих машин [6,356]. В основном, в качестве рабочего тела используются сплавы на основе Ni-Ti – материала с одним из высоких значений ЭлКЭ в области комнатной температуре. Одной из технических сложностей при разработке таких систем является громоздкость и габариты устройств для создания больших значений растягивающих (или сжимающих) напряжений, что в итоге приводит к тому, что установка перестает быт компактной.

Что касается систем, основанных на применении мультикалорических подходов, то ряд имеющихся на сегодняшний день прототипов ограничен и в основном посвящен реализации комбинированного внешнего воздействия магнитного поля и одноосного (или изотропное) сжатия на примере сплавов Гейслера Ni-Mn-In с МФП I рода в области комнатных температур [29,46,67]. Представленные решения реализованы на основе использования коммерческих механических машин для испытаний на разрыв или сжатие, не являются компактными и не совсем удобны для использования в лабораторных условиях.

Основная идея заключается в разработке простого и компактного лабораторного прототипа для демонстрации МультиКЭ при различных режимах комбинации магнитного поля и механического напряжения. Идея основывается на возможности сборки такого

прототипа из доступных комплектующих деталей, коммерческих постоянных магнитов и измерительных устройств, которые легко могут быть реализованы в лабораторных условиях. Для оптимизации технологического процесса сборки в лабораторных условиях предпочтительным является использование коммерческого конструкционного алюминиевого профиля и стандартных соединительных элементов к нему. Кроме того, программно-аппаратные средства для автоматизации измерений и сбора данных также должны основываться на распространённых и простых решениях. Очевидно, что такая система не будет способна демонстрировать диапазон температур («temperature span»), наблюдаемых на реальных прототипах, но вполне может быть использована для наблюдения КЭ и МультиКЭ, демонстрации возможностей применения МультиКЭ, изучения динамики этих эффектов в лабораторных условиях, а также проверки идей различных мультикалорических циклов, и в образовательных целях.

Дизайн лабораторного прототипа основывался на технических решениях, используемых при разработке прототипов магнитного охлаждения, которые в зависимости от способа перемещения регенератора или источника магнитного поля делятся на линейного и вращательного типа. Нами было изготовлено несколько предварительных версий прототипов линейного и вращательного типов и проведены тесты на образцах гранул Gd и порошка $La(Fe,Mn,Si)_{13}H_{1.65}$. В качестве оптимального для реализации комбинации внешнего магнитного поля и одноосного сжатия было выбрано техническое решение на основе источника магнитного поля вращательного типа и с использованием САПР платформы КОМПАС-3D предварительно была создана цифровая модель. Оптимальная однородность магнитного поля в рабочей области была рассчитана с помощью программного пакета COMSOL Multiphysics.

На рисунке 8.1 представлена цифровая модель лабораторного прототипа. Конструктивно прототип состоит из двух основных частей: магнитной и механической, которые предназначены для создания переменного магнитного поля и одноосного сжатия, соответственно. Источник магнитного поля представляет собой магнитную систему вращательного типа, изготовленную из четырех магнитных диполей 1, прикрепленных в крестообразной сборке к дискам из дюралюминия 2. Магнитный диполь 1 представляет собой два постоянных магнита прикрепленных к П-образному магнитопроводу 3 из конструкционной углеродистой магнитной стали марки 10 (аналог стали 1010, США).

При этом постоянные магниты расположены с противоположными сторонами полюсов друг к другу таким образом, что зазор между магнитами является рабочей областью. Общая сборка выполнена таким образом, что соседние магнитные диполи имеют



Рисунок 8.1. Цифровая модель (а) и фотография (б) лабораторного прототипадемонстратора мультикалорического эффекта: 1– магнитный диполь, 2– диски, 3– Побразный магнитопровод, 4– вал, 5– система подшипников, 6– алюминиевый профиль,7 – мотор-редуктор, 8– привод-актуатор, 9– оснастка из алюминиевого профиля,10– блок питания постоянного тока,11– датчик оборотов,12– первый датчик температуры,13– микроконтроллер,14– второй датчик температуры,15– кулер,16– приборная панель,17 – дисплей[339*].

противоположную полярность, обеспечивая тем самым создание переменного магнитного поля синусоидального типа. Зазор между постоянными магнитами при этом составил 40 мм.

Для изготовления магнитных диполей 1 были использованы коммерческие постоянные магниты, намагниченные аксиально, из NdFeB марки N38 в форме диска диаметром 50 мм и высотой 30 мм. Диски, с прикрепленными к ним магнитами 2, установлены на вал 4 и через систему подшипников 5 закреплены на несущую конструкцию из алюминиевого профиля 6. Диски приводятся в движение с помощью мотора-редуктора 7, обороты которого управляются через многофункциональный реверсивный регулятор

скорости. Механическая система для создания одноосного сжатия реализована на базе линейного привода-актуатора 8, установленного на специальную оснастку из алюминиевого профиля 9 с угловыми соединителями для крепления конструкции к раме магнитной системы. Актуатор управлялся с помощью блока питания постоянного тока 10 с рабочим напряжением 12 В. Актуатор имеет максимальную длину хода 50 мм и способен создавать в пиковом режиме нагрузку ~1500 Н. Направление, положение и скорость движения актуатора задавались помощью контроллера.

Измерение параметров магнитной системы (частота оборотов, температуры в рабочей области) осуществлялось с помощью датчиков: оборотов 11 на основе преобразователя Холла и температуры 12 на основе цифрового термометра сопротивления. Контроль за параметрами системы осуществлялся с помощью платформы Arduino Uno 13 на базе микроконтроллера ATmega328. Второй датчик температуры 14, установленный на двигатель, позволял проводить мониторинг температуры двигателя и с помощью кулера 15, управляемого через микроконтроллер, защищал двигатель от перегрева. Для удобства работы с фронтальной стороны была изготовлена приборная панель 16 с дисплеем 17.

Схема монтажа образца с его фотографией приведена на рисунке 8.2. Для измерения изменения температуры в результате КЭ и МультиКЭ была использована медьконстантановая термопара (Т-типа) 1 с диаметром проводов 50 мкм, концы которой были спаяны с помощью точечной микросварки. Для уменьшения индукционных наводок термопарные провода были предварительно скручены и склеены. Сигнал от термопары регистрировался с помощью термопарного преобразователя МАХ31856, включающий в себя модуль усиления, и считывался с помощью многофункциональной платформы Arduino Меда на базе микроконтроллера ATmega2560. Для уменьшения тепловых потерь на металлических деталях актуатора 2 к образцу были приклеены прокладки 3 из стеклотекстолита диаметром 10 мм, а для уменьшения потерь на рассеяние в окружающую среду – теплоизоляционный экран 4, заполненный изнутри стекловатой. Стеклотекстолит, прокладок, использованный для изготовления имел низкий коэффициент теплопроводности $\lambda \sim 0.3$ Вт·м⁻¹·К⁻¹ (для сравнения, у тефлона 0.26 Вт·м⁻¹·К⁻¹) и относительно высокую механическую прочность с модулем упругости 22 000 МПа (для сравнения, у дюралюминия ~77 000 МПа, тефлона при сжатии ~ 410 МПа) и пределом прочности на сжатие 300 – 500 МПа, благодаря которым поддерживаются условия эксперимента, близкие к адиабатическим, а нагрузка – одноосной. Сама термопара через специальную канавку была приклеена к центру образца согласно схеме, приведенной на рисунке 8.2.



Рисунок 8.2. Схема монтажа образца с его фотографией (а) в закрепленном для измерений виде: 1 – медь-константановая термопара (Т-типа), 2 – актуаторы, 3 – прокладки, 4 – теплоизоляционный экран [339*].

Как известно, сплавы семейства La(Fe,Mn,Si)13H1.65 с метамагнитным фазовым переходом в области комнатной температуры, сопровождающиеся значительным изоструктурным изменением объема решетки, являются одними ИЗ наиболее перспективных материалов для магнитного охлаждения, благодаря высоким значениям МКЭ, по своим параметрам не уступающим классическому магнитокалорическому материалу Gd [44]. Кроме того, с использованием $La(Fe,Mn,Si)_{13}H_{1.65}$ в качестве рабочих тел реализован ряд прототипов магнитного охлаждения [357,358]. С другой стороны, чувствительность температуры перехода к механическому давлению $dT_C/dp = -71 \text{ K} \cdot \Gamma\Pi a^{-1}$ для $La(Fe,Mn,Si)_{1,3}H_{1,65}$ является одной из высоких среди магнитных материалов с $\Phi\Pi$ I рода, благодаря чему он был рассмотрен как один из перспективных мультикалорических материалов, в которых термодинамический цикл системы оптимизируется за счет механического контроля магнитного гистерезиса [45]. С учетом этого в качестве тестового материала для лабораторного прототипа был использован порошок коммерческого сплава $LaFe_{11.4}Mn_{0.3}Si_{1.3}H_{1.6}$ (LFMSH) (маркировка MCP1372, Vacuumschmelze GmbH, Германия) с температурой магнитного перехода в области 290 – 295 К. Для проведения измерений КЭ и МультиКЭ порошок массой 400 мг был спрессован в образец в форме диска диаметром 10 мм и толщиной 1 мм под давлением 190 МПа. Избыточная механическая нагрузка при прессовании для получения более компактной структуры приводит к деградации МКЭ, и выбор оптимального давления прессования образца был выполнен на основе данных представленных в работе [359], где было установлено, что оптимальным является использование крупных гранул размерами более 200 мкм и давления прессования 100 МПа.

Перед прессовкой порошок *LaFe*_{11.4}*Mn*_{0.3}*Si*_{1.3}*H*_{1.6} не подвергался механическому помолу, поскольку крупные гранулы частиц обеспечивают лучшую компоновку образца.

Микроструктура образца была исследована с помощью сканирующего электронного микроскопа TESCAN MIRA (TESCAN ORSAY HOLDING, Brno, Czech Republic). В работе [111] можно найти результаты исследования магнитокалорических свойств порошка *LFMSH* и композитов на его основе, при исследовании применялись как прямые, так и косвенные методы. Калорические и мультикалорические эффекты были изучены прямым методом, по изменению температуры образца ΔT при приложении к нему некоторого внешнего воздействия: магнитного поля, одноосного сжатия и их комбинаций.



Рисунок 8.3. Магнитные измерения отдельного дипольного элемента с П-образным магнитопроводом источника переменного магнитного поля: координатная схема измерений (а), расчетные и экспериментальные распределения магнитного поля вдоль оси X в рабочем зазоре (б), расчетные (в) и экспериментальные (г) карты распределения поля в рабочем зазоре магнитной системы при $Z = 0[339^*]$.

Результаты магнитных измерений, проведённые на отдельном дипольном источнике магнитного поля, приведены на рисунке 8.3. В системе координат, представленной на рисунке 8.3а, были получены расчетные с помощью расчетов в COMSOL (рисунок 8.3в) и измеренные экспериментально с помощью тесламетра (рисунок 8.3г) карты распределения магнитного поля в рабочей области магнита. Для исследования реальной магнитной

конфигурации в рабочем зазоре, щуп тесламетра был установлен на систему двухкоординатного линейного перемещения. Картирование магнитного поля проводилось при фиксированной координате Z, которая находилась на центральной оси дисков постоянных магнитов согласно схеме, приведенной на рисунке 8.3а.

Как видно из рис. 8.36, расчетные и экспериментальные карты поля имеют близкую конфигурацию, хотя значения магнитного поля в центре отличаются. Это, прежде всего, связано к конкретными магнитными свойствами постоянных магнитов, которые могут отличаться от модельных, использованных для расчетов. Несмотря на то, что неоднородность вдоль оси X на всем диапазоне 40 мм составила 35 %, в области измерений 10 мм, соответствующей диаметру образца, неоднородность магнитного поля была не более 5 % (рисунок 8.3б).



Рисунок 8.4. Временная зависимость магнитного поля B(t) источника переменного магнитного поля прототипа на частоте 0,12 Гц. Синим пунктиром обозначена синусоидальная зависимость для идеального гармонического случая[339*].

Для изучения профиля магнитного поля в режиме переменного поля были проведены измерения магнитной индукции в центре рабочего зазора на различных частотах вращения дисков. Типичная временная развертка магнитного поля на частоте 0,12 Гц приведена на рисунке 8.4. Вследствие особенностей конструкции временная развертка имеет квазисинусоидальную форму, которая характерна для магнитных систем на основе постоянных магнитов карусельного типа [102,227]. При это один полный оборот отдельного магнитного диполя вокруг оси центрального вала соответствует двум периодам

магнитной системы. В режиме работы на низких оборотах двигателя система способна создавать переменное магнитное поле частотой до 2 Гц амплитудой 0,31 Тл. В режиме высоких оборотов двигателя частота может достигать до 8 Гц.

Механическое усилие, создаваемое линейным актуатором, зависит от тока, потребляемого электромотором, и скорости, соответствующие зависимости для которого приведены на рисунке 8.5. Как видно, создаваемая нагрузка прямо пропорциональна потребляемому току и обратно пропорциональна скорости перемещения актуатора.



Рисунок 8.5. Зависимость механического усилия, создаваемого актуатором от скорости линейного перемещения штока и силы тока питания электродвигателя[339*].

Несмотря на то, что более быстрая скорость приложения нагрузки является предпочтительным с точки зрения поддержания адиабатичности процесса, реализация такого сценария приводит к потере создаваемого актуатором механического усилия и не обеспечивает равномерную скорость приложения нагрузки.

С учетом этого, были использованы протоколы приложения нагрузки, обеспечивающие равномерную скорость перемещения актуатора и максимальную механическую нагрузку, что соответствует скорости 1,5 мм/с и току 2,8 А. Максимальное одноосное усилие, создаваемое актуатором, составляет F = 1500 H, что соответствует давлению $\sigma = \sigma_y = 19$ МПа ($\sigma_x = \sigma_x = 0$), определяемому из следующей формулы:

$$\sigma = \frac{F}{s} \tag{59}$$

где $S = \pi D^2/4$ – площадь образца диаметром *D*.

СЭМ снимки, использованной для изготовления образца фракции частиц и фрагмента спрессованного образца приведены, на рисунке 6.



Рисунок 8.6. СЭМ снимки фракции частиц, использованной для прессовки образца (а), и фрагмента спрессованного образца (б)[339*].

Как видно, размеры гранул, использованных для прессовки, не превышают 200 мкм, при этом размеры гранул с крупными размерами находятся в диапазоне 50 – 150 мкм (рисунок 8.6а). Несмотря на то, что использованная для прессовки нагрузка достаточна для компактирования гранул в образец формы диска, микротрещины и пористость микроструктуры сохраняется, что характерно для гидрированнных образцов на основе *La-Fe-Si* (рисунок 8.66).

Фотографии прессованного образца в форме диска с использованием 10 мм пресс-формы в фронтальной и боковой проекции после установки на одну из стеклотекстолитовых прокладок приведена на рисунке 8.7.



Рисунок 8.7. Фотографии прессованного образца в форме диска с использованием 10 мм пресс-формы в фронтальной (а) и боковой (б) проекциях после установки на одну из стеклотекстолитовых прокладок[339*].

Образец достаточно хорошо прессуется при выбранном давлении, хоть и сохраняет хрупкость. Для уменьшения хрупкости и коррозионной защиты магнитокалорических регенераторов используются клеевые связующие [359,360]. Проведенные ранее эксперименты показали, что использование клеевой связки для формовки приводит к уменьшению наблюдаемых величин МКЭ за счет тепловых потерь [111], в связи с чем компактирование порошка было выполнено без каких-либо связующих добавок. Для защиты от деформаций сдвига во время экспериментов по измерению КЭ, образец был приклеен к стеклотекстолитовой прокладке с таким же диаметром 10 мм, как и у самого образца *LFSMH*.

МКЭ эффект был изучен прямым методом как изменение температуры образца в адиабатических условиях при изменении приложенного магнитного поля в различных режимах. Проведенные измерения МКЭ при разных фиксированных температурах в режиме нагрева образца показали, что максимум $\Delta T_{MCE} = 0.8$ К наблюдается при температуре 292,15 К (19 °C) рисунок 8а, в области которой МФП I рода, что согласуется с результатами, ранее полученными на этом образце в работе [111].

Динамика МКЭ в области перехода, где наблюдается максимум ΔT_{MCE} , в виде временной развертки температуры образца при различных режимах приложенного магнитного поля представлены на рисунках 8.8а-б. В первом случае приложенное магнитное поле менялось по закону близкой к прямоугольной форме сигнала (рисунок 8.8а), а во втором – по гармоническому закону (рисунок 8.8б) согласно временной развертке, приведенной на рисунке 8.4. Как видно из рисунка 8.8а, при включении магнитного поля 0,31 Тл наблюдается положительный МКЭ, т.е. образец нагревается, и после достижения максимума в результате рассеяния тепла релаксирует обратно по экспоненциальному закону, а обратный МКЭ наблюдается при выключении поля с аналогичной временной зависимостью изменения температуры. Во втором случае периодическое изменение температуры образца в результате МКЭ определяется меняющимся по гармоническому закону магнитным полем. Скорость изменения магнитного поля ~ 0,2 Тл/с выбиралась исходя из потребности минимизировать эффекты, связанные с зависимостью величины МКЭ в образцах на основе *La-Fe-Si* от скорости изменения магнитного поля [361].



Рисунок 8.8. Измерения МКЭ образца *LFMSH*: температурная зависимость адиабатического изменения температуры ΔT_{MCE} (а), временные зависимости изменения температуры образца в результате МКЭ, измеренные в протоколах с различной формой изменения магнитного поля: прямоугольный (а) и квазисинусоидаьный (б). Временные развертки для каждого типа магнитного поля приведены на ординатах рисунков (а) и (б) справа[339*].

На рисунке 8.9 показана зависимость изменения температуры образца от времени при приложении одноосной нагрузки около магнитного фазового перехода в режиме медленного нагрева.

Приложение одноосного сжатия вызывает охлаждение образца на величину $\Delta T_{ElCE} = 0,26$ К при приложении одноосного механического напряжения 19 МПа. Форма зависимости $\Delta T(t)$ отличаются аналогичных зависимостей для МКЭ, поскольку динамика МКЭ и ЭлКЭ в материалах с ФП I рода отличаются друг от друга[67]. $\Delta T = 1,5$ К при быстром снятии изотропного сжатия 1 кбар, соответствующий БКЭ наблюдался для сплава $LaFe_{11.33}Co_{0.47}Si_{1.2}$ в работе [362].

Как было продемонстрировано ранее, при приложении магнитного поля или снятии одноосной нагрузки наблюдается положительный КЭ, т.е. образец нагревается и, наоборот,



Рисунок 8.9. Временная зависимость изменения температуры образца в результате ЭлКЭ под действием одноосного сжатия, измеренная в режиме нагрева образца *LFMSH*[339*].

одноосное сжатие и вывод образца из магнитного поля приводит к охлаждению образца, что соответствует отрицательному КЭ. Таким образом, для наблюдения синергетического эффекта с использованием внешних воздействий в динамическом режиме оптимальным протоколом является использование внешних полей противоположных знаков. В качестве примера, как более простое решение для технической реализации, был использован подход, при котором для наблюдения МультиКЭ используется комбинация одноосного сжатия и вывода из магнитного поля. Очевидно, одним из ключевых параметров для такого эксперимента является время приложения внешних воздействий. Разница во времени приложения внешних полей определялась как $\Delta t = t_{mag} - t_{load}$, где t_{mag} и t_{load} – времена начала вывода из магнитного поля и приложения одноосного механического сжатия.

Были рассмотрены три случая комбинации одноосного сжатия и вывода из магнитного поля с различными временами их приложения. Результаты приведены на рисунке 8.10. При этом для всех трех случаев амплитуды прикладываемых внешних воздействий – магнитного поля и одноосной нагрузки, составили 0,31 Тл и 19 МПа. Скорости изменения магнитного поля и механической нагрузки были различными по аналогии протоколу, который использовался при изучении в образце одиночных КЭ. Включение магнитного поля и одноосное сжатие соответствовало положительному знаку соответствующего поля, и, наоборот, вывод из магнитного поля и снятие нагрузки – отрицательному.
На рисунке 8.10а приведена временная зависимость изменения температуры в результате последовательных приложений одноосного сжатия и вывода из магнитного поля с разницей времени $\Delta t \sim 16$ с, соответствующая первому случаю. В качестве стартовой температуры была выбрана 292,5 К (19,3 °C), исходя из наблюдаемого максимума на температурной зависимости МКЭ. Из графика понятно, что в области выбранной температуры не наблюдается усиления общего КЭ при последовательном приложении внешних полей, хоть это и приводит к наблюдению КЭ одинаковых знаков. Очевидно, что выбранный протокол не может быть использован для циклов, основанных на МультиКЭ, поскольку после приложения одноосного сжатия до момента вывода из магнитного поля температура образца успевает вернуться в состояние, близкое к исходному. С другой стороны, последовательное приложение внешних полей с более длительной временной задержкой может быть использовано для управления рабочей температурой образца в мультикалорических прототипах охлаждения или контроля гистерезисными эффектами, как было предложено для сплавов Гейслера *Ni-Mn-In* в работе [29].

Временная зависимость изменения температуры от стартовой 291,5 К (18,3 °С) в результате последовательных приложений одноосного сжатия и вывода из магнитного поля с $\Delta t \sim 5$ с, меньшей, чем в предыдущем эксперименте, и соответствующей второму случаю приведена на рисунке 8.106. Как и в первом случае, синергетического эффекта в результате комбинации внешних воздействий не происходит, хоть и наблюдается небольшое пересечение изменений температуры в результате ЭлКЭ и МКЭ. Также привлекает внимание то, что помимо времени приложений внешних полей, должна быть откорректирована скорость изменения одноосной нагрузки и улучшена теплоизоляция для приближения условий эксперимента к адиабатическим, что и было учтено в следующем эксперименте.

Изменение температуры образца от стартовой 291,5 К (18,3 °C) при комбинированном приложении внешних воздействий с откорректированными условиями эксперимента приведено на рисунке 8.10в. Приложение одноосного сжатия и вывод из магнитного поля не было строго синхронным: вывод из магнитного поля осуществлялся с $\Delta t \sim 1$ с, т.е. временные развертки внешних полей были незначительно сдвинуты относительно друг друга. Как видно, использование данного протокола позволяет увеличить общий КЭ в выбранной точке по сравнению со значениями наблюдаемые в случае предыдущих двух экспериментов. Синхронизировав изменения магнитного поля и изотропного механического давления, рассматривая образец из семейства сплавов Гейслера *Ni-Mn-In*, в работе [67] было обнаружено такое же поведение. В нашем случае



Рисунок 8.10. Временные зависимости изменения температуры в результате комбинации одноосного сжатия и вывода из магнитного поля для трех случаев с различной разницей времени Δt их приложения: 16 с (а), 5 с (б) и 1 с (в)[339*].

адиабатическое изменение температуры для МультиКЭ, соответствующее третьему эксперименту, по абсолютному значению $|\Delta T|$ составляет 1,17 К (0,31 Тл и 19 МПа) при температуре 291,5 К, что превосходит соответствующее значение $|\Delta T| = 0,75$ К (0,31 Тл) при температуре 291,65 К для МКЭ (рисунок 8.11). Момент вывода образца из магнитного поля отражается в виде небольшого пика на временной зависимости температуры образца, что также наблюдалось в работе [67].



Рисунок 8.11. Временная зависимость абсолютного значения адиабатического изменения температуры для МультиКЭ с различной разницей Δt вывода из магнитного поля 0.31 Тл и приложения 19 МПа одноосного сжатия: 16 с (1), 5 с (2) и 1 с (3)[339*].

В нашей работе время приложения внешних полей подбиралось экспериментально. Конечной целью была демонстрация синергетического эффекта за счет комбинации КЭ одинаковых знаков. Незначительный сдвиг Δt в прикладываемых внешних полях обусловлен разной динамикой КЭ в материалах с ФП I рода и зависит, в том числе, от скорости развертки внешних полей. Возможность управления КЭ за счет подбора сценариев приложения магнитного и электрического полей была продемонстрирована для смесевых мультикалорических композитов с МКЭ и ЭКЭ[259]. Если сравнивать экономические аспекты использования твердотельных систем охлаждения на основе МКЭ и МультиКЭ, то для случая с МКЭ данный вопрос хорошо изучен и себестоимость прототипа, в основном, складывается из стоимости магнитокалорического материала для регенератора и стоимости источника магнитного поля [363]. Стоимость магнитной системы можно оценить с помощью параметра Λ_{cool} , который определяется объемом постоянных магнитов области в которой создается магнитное поле и типом магнитной сборки (Хальбах структура, С-типа и тд) [364]. В работе [365] предложен обобщённый подход к оценке магнитокалорических систем охлаждения, определяемый параметром D_{cost}:

$$D_{cost} \sim \frac{MCE}{Cost}$$
.....(60)

где *MCE* – общая величина, создаваемого МКЭ, за стоимость *Cost*.

Для сравнения экономической эффективности прототипов охлаждения на МКЭ Benke [365] предложен более комплексный параметр *D*_{cool}, который учитывают стоимости магнитного и магнитокалорического материалов:

$$D_{cool} = \left(\left[B_{max}^{2/3} \right] - \left[B_{min}^{2/3} \right] \right) * \frac{V_{MCM} * P_{field}}{P_{Mag} * V_{Mag} + P_{MCM} * V_{MCM}}$$
(61),

где B_{max} и B_{min} — максимальное и минимальное значения плотности магнитного потока, которые проходят через магнитокалорический материал во время цикла, P_{field} часть цикла, в течение которого магнитокалорический материал подвергается воздействию сильного магнитного поля (для большинства систем равен 0,5), V_{MCM} и V_{Mag} — объемы магнитокалорического материала и постоянных магнитов, P_{MCM} и P_{Mag} — объемные стоимости магнитокалорического материала и постоянных магнитов.

Для оценки мультикалорических систем охлаждения описанная методика не подходит, потому что в таких устройствах в качестве второго источника внешнего поля используется механическая нагрузка, и зависимость $\Delta T \sim \Delta B^{2/3}$ здесь не применима. Более того, D_{cool} не может быть корректно применен к прототипам демонстративного типа, используемого больше для исследовательских целей, поскольку D_{cool} зависит от объема магнитокалорического материала, а для исследовательских задач используется небольшой объем материала, который не полностью заполняет рабочий зазор магнитной системы. Оценки, проведенные с использованием формулы (58) не позволили провести адекватное сравнение нашего прототипа с описанными в работах [364,365]. Поэтому использовался более упрощенный способ оценки на основе формулы (59) по параметру *S*, который определяется как стоимость затрат на создание КЭ в 1 градус:

$$S \sim \frac{Cost}{CE}$$
 (62),

где Cost – суммарная стоимость источников магнитного поля и механического напряжения, CE – суммарный (ординарный или мультикалорический) КЭ, выражаемый в адиабатическом изменении температуры на 1 градус. Параметр *S* не связан с объемом материала, используемого в качестве рабочего тела, и пригоден только для оценки лабораторных прототипов для демонстрации и исследования КЭ и МультиКЭ. Поскольку *S* используется для оценки прототипов демонстрационного типа, объем исследуемого материала незначителен и не учитывается в суммарной стоимости *Cost*. Сравнительная оценка экономической эффективности магнитокалорических и мультикалорических подходов на примере нашего прототипа с использованием литературных данных по аналогичным системам приведена в таблице 13.

Тип КЭ	Материал	CE(ΔT), K	∆В,Тл	∆σ,МПа	Cost	S,Euro/K	Ссылка
МКЭ	Gd	2,3	0,62	-	2500	1 086,95	[102]
МКЭ	La(Fe,Mn,Si)13H1.65	0,75	0,31	-	400	533	наша работа
МультиК Э	La(Fe,Mn,Si) ₁₃ H _{1.65}	1,17	0,31	19	500	424	наша работа
МКЭ	Ni49.3Mn34.8In15.9	0,85	1	-	3000	3 529	[67]
МультиК Э	Ni49.3Mn34.8In15.9	2,3	1	490	9000	3 913	[67]

Таблица 13. Сравнительная оценка экономической эффективности прототипов для демонстрации МКЭ и МультиКЭ с близким конструктивным исполнением (на основе результатов работы [339*]).

Стоимость магнитов пропорциональна не только их массе, но и типу сборки их магнитной структуры. Очевидно, что увеличение создаваемого в рабочей области магнитного поля приводит к удорожанию системы. В нашем случае были использованы доступные, массово производимые, коммерческие магниты, под которые был адаптирован разрабатываемый источник магнитного поля.

Как видно из таблицы 13, создание суммарного КЭ, через адиабатическое изменение температуры в 1° при мультикалорическом подходе S = 424 Евро/К является на ~20 % менее затратным по сравнению с аналогичной по конструкции системой, но с использованием одиночного КЭ (МКЭ) S = 533 Евро/К, что может быть использовано для оптимизации разрабатываемых твердотельных систем охлаждения.

Идея твердотельного охлаждения на мультикалорическом принципе имеет перспективу с экономической точки зрения по сравнению с системами охлаждения на основе МКЭ за счет уменьшения общей массы постоянных магнитов и использования более актуаторов создания механической нагрузки. Преимуществами дешевых ДЛЯ мультикалорических прототипов по сравнению с системами на основе одиночных КЭ являются : по сравнению с магнитной - более низкая стоимость используемых постоянных магнитов при той же величине КЭ; по сравнению с механокалорической – более низкие механические нагрузки без потери величины КЭ, позволяющие минимизировать деградацию физических свойств (дефекты, микротрещины и др.) материала вследствие длительных циклических нагрузок высокой интенсивности, как, например, в прототипах эластокалорических холодильных систем [366,367].

8.3. «Умный» композит на основе мультикалорического материала FeRh и термочувствительного полимера для приложений магнитоуправляемой тераностики

Разработка новых функциональных материалов – одно из перспективных направлений в современном материаловедении. Такие материалы могут значительно менять свои физические свойства при воздействии на них различных внешних стимулов: магнитное поле, давление, температура, РН среды и др. Для этих материалов часто используется объединительный термин «умные», среди которых одними из перспективных для биомедицинских приложений являются термочувствительные полимеры [368]. Наиболее распространёнными примерами термочувствительных полимеров являются водорастворимые полимеры, которые в растворах проявляют нижнюю критическую температуру растворения (НКТР). Полимеры с НКТР растворяются при более низких температурах и нагревание их растворов приводит к их фазовому расслоению. Впервые полученный в 1950-е годы[369], поли(N-изопропилакриламид) (PNIPAM) является одним из перспективных термочувствительных полимеров. PNIPAM имеет НКТР в водных растворах: при нагревании в воде выше ~32 °C обратимым образом переходит из набухшего гидратированного состояния в сморщенное дегидратированное состояние и теряет около 90% своего объема [370]. Переход сопровождается изменением ряда физико-химических параметров: например, увеличение контактного угла смачивания при переходе из гидратированного состояния в дегидратированное при нагреве выше ~32 °C. Температура НКТР в *PNIPAM* близка к физиологическим температурам и благодаря этому PNIPAM рассматривается в качестве перспективного материала для тканевой инженерии («умные» скаффолды), регенеративной медицины («умные» импланты) и тераностики («отложенная» терапия) [371–373]. Сравнительно недавно был предложен новый способ изготовления «умных» покрытий имплантатов, В которых управление свойствами для термочувствительных полимеров происходит через МКЭ, а в качестве управляющего материала был предложен мультикалорик FeRh с «гигантским» МКЭ в области физиологических температур человека качестве [74]. Предложенный концепт объединяет в себе два явления:

1) МКЭ, когда магнитные материалы в адиабатических условиях меняют свою температуру при изменении приложенного магнитного поля;

2) Фазовый переход с НКТР, при котором полимер под действием температуры обратимо меняет свои физико-химические свойства.

При этом обратимое изменение свойства полимера, нанесенного на подложку из магнитного материала, осуществляется через изменение его температуры в результате МКЭ при включении или выключении магнитного поля. Новизна заключается в том, что НКТР достигается неинвазивно, путем приложения внешнего магнитного поля и без использования традиционных систем нагрева (охлаждения), требующих подвода электрических проводов.

Наше исследование было посвящено проверке этой концепции на мультикалорических материалах с известными магнитными свойствами и максимумами КЭ в области температур близких к физиологическим температурам человека. Для этой цели была разработана и собрана специальная измерительная вставка, которая позволяет в режиме реального времени наблюдать за управлением свойствами термочувствительного полимерного композита через магнитное поле [374*]. Стоит отметить, что для управления свойствами могут быть использованы и другие калорические эффекты – ЭКЭ, МехКЭ путем подбора в качестве второй компоненты композита соответствующий по величине эффекта и температуре перехода материал, однако преимущество использования МКЭ заключается в том, что магнитное поле позволяет бесконтактно управлять свойствами полимера, а требуемое изменение температуры достигаются при использовании коммерческих медицинских магнитных томографов.

На первом этапе для проверки идеи в качестве магнитной компоненты композита был использован образец Gd – классического магнитокалорического материала с температурой магнитного фазового перехода ФМ-ПМ при ~292 К и максимумом МКЭ в этой области. Образец композита *PNIPAM/Gd* был получен нанесением полимера *PNIPAM* на подложку Gd используя метод растворения (solvent casting) и технику полива раствора полимера на подложку. Для подложки был изготовлен слиток образца Gd (методом дуговой плавки (Gd чистотой 99,99 %, Гирмет, Россия)). Образец имел форму прямоугольника с размерами 8×4×1 мм³, был отполирован и очищен в этаноле. Полимерная основа была изготовления путем растворения порошка *PNIMAM* (Alfa Aesar, Kandel, Германия) в этаноле при комнатной температуре с последующим смешиванием до полного растворения. Далее, изготовленный таким способом, 3 % раствор PNIPAM был равномерно распределен и выровнен на подложке из Gd с использованием техники «ракельного ножа» («doctor blade»), отработанной нами в работах [133–136]. Затем образец был подвергнут медленной сушке в течение суток при температуре 22 °C в закрытой посуде с целью уменьшения пористости. Полученный затем образец был повторно высушен при 60 °C в течение 2 часов.

По аналогичному протоколу был приготовлен и композит *PNIPAM/FeRh*, состоящий из пленки PNIPAM нанесенной на подложку образца мультикалорического сплава $Fe_{49}Rh_{51}$. Образец $Fe_{49}Rh_{51}$ был изготовлен методом дуговой плавки из высокочистых порошков Fe (99.98 %) и Rh (99.8 %) в атмосфере гелия под давление 10^{-4} мбар с последующим отжигом при 1000 °C в течение 7 дней и закалкой в воздух. Использованный в качестве подложки образец $Fe_{49}Rh_{51}$ имел форму пластинки размерами $4.58 \times 3.77 \times 0.4$ мм³ и был детально изучен в работе [375].

Микроструктура композитов была изучена с помощью сканирующего микроскопа LEO-1450 с приставкой для анализа элементного состава на основе энергодисперсионной спектроскопии (Leica Microsystems Wetzlar Gmbh, Germany). МКЭ был изучен прямым методом, описанным в работах [102,214]. Для наблюдения управления свойствами образцов композитов через магнитное поле в *in situ* режиме была собрана специальная измерительная вставка, схема которой приведена на рис. 8.12.



Рисунок 8.12. Схема установки для in situ исследований термочувствительных композитов в магнитном поле:1 – образец, 2 – термоизолированная трубка, 3 – вода, 4 – нагреватель, 5 – термопара, 6 – видеокамера, 7 – источник магнитного поля [374*].

Образец (1) устанавливается в термоизолированную пластиковую трубку (2) с внутренним диаметром Ø 10 мм. Трубка заполняется ~78 мкл воды (pH 4.8) (2). Температура образца контролируется с помощью медь-константановой термопары Т-типа (3) и нагревателя (4), подключенных к PID-терморегулятору для поддержания выбранной температуры. Для наблюдения перехода с НКТР используется оптическая камера со светодиодной подсветкой (5) (Ø 10 мм, VGA 640×480, фокусное расстояние 10 мм), которая

вмонтирована в трубку. В качестве источника магнитного поля используется криогенная магнитная система замкнутого цикла (6) с максимальным полем в рабочей области 8 Тл.

Ввод в магнитное поле и вывод из магнитного поля измерительной вставки осуществлялось с помощью линейного актуатора.



Рисунок 8.13. СЭМ-снимки образца композита *PNIPAM/Gd*, снятые в профиль (а) и с поверхности (б) [374*].

На рис 8.13 приведены СЭМ-изображения образца композита PNIPAM/Gd снятые с поверхности и в профиль. Как видно из рис. 8.13а полимер однородно распределен на подложке Gd без заметных пор и микротрещин. Толщина полимерного слоя, оценённая из СЭМ-изображения профиля образца, составила около 120 мкм (рис.8.13б).



Рисунок 8.14. СЭМ-снимки образца композита *PNIPAM/FeRh*, снятые в профиль (а) и с поверхности (б)[376*,377*].

СЭМ-изображения образца композита *PNIPAM/FeRh*, снятые в аналогичном режиме приведены на рисунке 8.14. Толщина слоя полимера *PNIPAM* на подложке *FeRh*, оцененная из СЭМ-изображения, снятого в профиль, составила около 20 мкм. Для образца *PNIPAM/FeRh* наблюдалась лучшая однородность слоя полимера и его адгезия по

сравнению с *PNIPAM/Gd*. Лучшая адгезия для *PNIPAM/FeRh*, вероятно, связана с наличием микроцарапин на поверхности, полученных в результате шлифовки *FeRh* (Рисунок 8.146).



Рисунок 8.15. Температурные зависимости адиабатического изменения температуры ΔT_{AD} для образца, измеренные в различных магнитных полях для образцов *PNIPAM/Gd* (а) и *FeRh* (б)[374*, 376*,377*].

До экспериментов по управлению свойствами PNIPAM на обоих образцах были проведены предварительные измерения МКЭ на образцах композитов *PNIPAM/Gd* и *PNIPAM/FeRh*. На рис. 8.15 приведены температурные зависимости адиабатического изменения температуры образцов ΔT_{AD} , измеренные при различных значениях приложенного магнитного поля в диапазоне 0 – 8 Тл. Как видно для образца *PNIPAM/Gd* ΔT_{AD} демонстрирует максимум в области температуры 20 °C, что характерно для *Gd* и относится к прямому МКЭ [378]. Максимальное значение адиабатического изменения температуры $\Delta T_{AD} = 12,8$ °C наблюдалось при температуре ~24 °C при изменении магнитного поля на 8 Тл. В случае образца *PNIPAM/FeRh* имеет место обратный МКЭ, характерный для FeRh при котором он охлаждается при приложении магнитного поля. Максимум адиабатического изменения температуры ΔT_{AD} по абсолютному значению температуры составляет |–7,1| °C при температуре ~42,8 °C при изменении приложенного магнитного поля на 2 Тл и сопоставим с наблюдаемыми значениями МКЭ для сплава FeRh аналогичного состава.

In situ эксперимент по наблюдению управлению свойствами полимера в области НКТР с помощью магнитного поля состоял из 3 последовательных шагов и был организован по следующему протоколу:

Для PNIPAM/Gd:

Шаг 1. Прямой фазовый переход с НКТР (набухшее гидратированное состояние →сморщенное дегидратированное состояние) без магнитного поля путем обычного нагрева;

Шаг 2. Прямой фазовый переход с НКТР (набухшее гидратированное состояние →сморщенное дегидратированное состояние) в магнитном поле в результате прямого МКЭ (ввод в магнитное поле);

Шаг 3. Обратный фазовый переход с НКТР (сморщенное дегидратированное состояние → набухшее гидратированное состояние) в магнитном поле в результате обратного МКЭ (вывод из магнитного поля);

Случае образца *PNIPAM/FeRh* в протоколе были откорректированы шаг 2 и 3, поскольку в FeRh наблюдается обратный МКЭ, а именно:

Шаг 2. Обратный фазовый переход с НКТР (сморщенное дегидратированное состояние → набухшее гидратированное состояние) в магнитном поле в результате обратного МКЭ (ввод в магнитное поле);

Шаг 3. Прямой фазовый переход с НКТР (набухшее гидратированное состояние →сморщенное дегидратированное состояние) в магнитном поле в результате прямого МКЭ (вывод из магнитного поля);

Как было отмечено, *PNIPAM* при ~32 °C демонстрирует переход из набухшего гидратированного состояния в сморщенное дегидратированное. В наших экспериментах это явление можно визуально наблюдать с помощью оптической камеры как переход полимера из прозрачного состояния в непрозрачное. Для этой цели образец композита *PNIPAM/Gd* нагревали от 22 °C до 40 °C со скоростью 1,5 К/мин в нулевом магнитном поле, и отчетливо наблюдалось изменение оптической прозрачности полимера в этом диапазоне (*Шаг 1*). В качестве опорных точек были получены изображения в нулевом магнитном поле при гидратированном ~30 °C (рисунок 8.16а) и дегидратированном (рисунок 8.16б) состояниях ~34 °C для образца *PNIPAM/Gd*.

На следующих этапах были выполнены эксперименты по проверке концепции управления физическими свойствами полимера через магнитное поле, основной целью которых являлось демонстрация обратимого перехода с НКТР в результате прямого и обратного МКЭ: с помощью терморегулятора в камере была зафиксирована температура 30 °C, при которой *PNIPAM* находился в набухшем гидратированном состоянии (рисунок 8.16в). Затем измерительную вставку с образцом и закрепленной камерой вводили в



Рисунок 8.16. Скриншоты с камеры, снятые в различных состояниях наблюдения активации перехода с НКТР в композите *PNIPAM/Gd*: гидратированное состояние (а) и дегидратированное состояние (б) в нулевом магнитном поле; переход из гидратированного (в) в дегидратированное состояние (г) в результате ввода в магнитное поле; переход из гидратированного (д) в гидратированное состояние (е) при выводе из магнитного поля *(шаг 3)* [374*].

рабочую область сверхпроводящей магнитной системы с установленным магнитным полем 8 Тл. Как видно, благодаря прямому МКЭ происходит нагрев Gd, и в результате выделения тепла переводит *PNIPAM* в сморщенное дегидратированное состояние, что отчетливо наблюдается по изменению прозрачности полимера в воде (рисунок 8.16г). Обратный переход был осуществлен отключением магнитного поля, в результате которого, образец Gd охлаждается. Температура в измерительной трубке стабилизировалась на уровне 34 °C, при которой полимер находится в сморщенном дегидратированном состоянии (рисунок 8.16д). При выведении образца из магнитного поля происходит охлаждение образца, в результате которого полимер переходит в набухшее гидратированное состояние (рисунок 8.16е).

В отличии от образца *PNIPAM/Gd*, в случае *PNIPAM/FeRh* обратный переход с дегидратированного (сморщенное) в гидратированное (набухшее) состояние наблюдается при включении магнитного поля за счет обратного МКЭ, возникаемого в *FeRh* и, наоборот, выключение магнитного поля индуцирует прямой переход (рис. 8.17). Стоит обратить



Рисунок 8.17. Скриншоты с камеры, снятые в различных протоколах наблюдения активации перехода с НКТР в композите *PNIPAM/FeRh*: (*шаг 1*) гидратированное состояние (а) и дегидратированное состояние (б) в нулевом магнитном поле; (*шаг 2*) переход из дегидратированного (в) в гидратированное состояние (г) при вводе в магнитное поле; (*шаг 3*) переход из гидратированного (д) в дегидратированное состояние (е) при выводе из магнитного поля (*шаг 3*)[376*,377*].

внимание, что в случае с *PNIPAM/FeRh* наблюдаются более выраженные переходы с полным переходом полимера из одного состояния в другое вследствие того, что температура НКТР полимера *PNIPAM* близка к температуре магнитного фазового перехода *FeRh*, в области которой наблюдается максимум МКЭ.

С точки зрения перспектив практического приложения, очевидно, что более привлекательным является композит на основе FeRh, за счет его меньшей токсичности по сравнению Gd, и обратного МКЭ, который удобен для активации перехода в термочувствительном полимере *PNIPAM* включением магнитного поля. Стоит отметить, что в ходе серий экспериментов был установлен ряд вопросов и проблем, ограничивающих эффективное применение предложенного подхода для реализации задач контролируемого сброса лекарств, а именно:

1. Потери, связанные с рассеянием тепла на окружающей композит среде в том числе и биологической в случае их использования в реальных условиях.

2. Адгезия полимера. При циклическом воздействии магнитного поля, высока вероятность отделения полимера от подложки. Необходимо развивать различные физическо-химические способы модификации поверхности (обработка плазмой, лазерное паттернирование, «сшивка» полимера и пр.).

3. Качественная и количественная оценка контролируемого магнитными полем выброса лекарственных средств, реально используемых в биомедицине.

Из вышеотмеченных пунктов, более проработанным на наш взгляд являются проблемы исследования рассеяния тепла в реальных биологических системах и изучены в ряде работ [379]. Например, подобная проблема, связанная с рассеянием тепла на биологических объектах, активно исследуется в задачах магнитной гипертермии [380]. В работах [71] предложена загрузка лекарства путем его распределения в объёме водного раствора полимера *PNIPAM* находящегося в гидратированном состоянии.





230

В качестве альтернативного решения по оптимизации загрузки и сброса лекарственного средства нами была предложена модификация поверхности *FeRh* путем изготовления на его поверхности периодических структур по типу «лунок», в которые загружается лекарственное средство, которое в свою очередь покрывается слоем термочувствительного полимера. Такой подход по нашему предположению позволит решить две проблемы: 1) загрузить большее количество лекарственного средства 2) улучшить адгезию полимера за счет модификации топографии поверхности *FeRh*.

Для этой цели с помощью волоконного лазерного гравера (мощность 50 Вт) на всей поверхности образца FeRh были изготовлены микроуглубления в форме «лунок» на фиксированном расстоянии друг от друга. Полученная после модификации поверхность была изучена с помощью сканирующей электронной микроскопии (рис 8.18). Согласно полученным СЭМ снимкам полученные «лунки» имеют круглую форму со средним диаметром около 180 мкм и находятся на расстоянии около 150 мкм друг от друга. Форма «лунки» в целом близка к полусфере с неоднородностью внутренней поверхности и характерным оплавлением краев в результате воздействия лазерного излучения. Точное определение глубины «лунок» на основе полученных СЭМ снимков было проблематичным, их максимальная глубина (с учетом образованного в результате воздействия лазерного луча «бортика» по всему диаметру «лунки») находится в диапазоне 40-80 мкм. Полученный в результате образец FeRh был промыт в этаноле и помещен в УЗ ванну в течение 30 минут дополнительной очистки поверхности.



Рисунок 8.19. Временная зависимость изменения температуры обычного и модифицированного композита *PNIPAM/FeRh* в результате обратного МКЭ при приложении 1,8 Тл магнитного поля [381*].

На основе геометрических и физических параметров исходного образца *FeRh* и термочувствительного полимера *PNIPAM* была построена модель смарт-композита с

обычной и модифицированной поверхности *FeRh* с геометрией периодических углублений, приближенных полученным экспериментально (рисунок 8.18)[381]. Моделирование тепловых процессов в результате обратного МКЭ при приложении 1.8 Тл магнитного поля выполненные с использованием пакета *COMSOL Multiphysics* показывают, что процессы перевода полимера из дегидратированного в гидратированное в области температуры НКТР ~ 32 °C происходит достаточно быстро за время менее 0,1 с, а модификация поверхности позволяет увеличить время активации полимерного слоя толщиной 20 мкм с ~20 мс для обычного композита до ~60 мс для модифицированного композита (Рисунок 8.19). 3D-карты распределения температуры в образце *PNIPAM/FeRh* с модифицированной геометрией поверхности в выбранный момент времени при приложении магнитного поля 1,8 Тл представлены на рисунке 8.20.



Рисунок 8.20. 3D карты распределения температуры в модифицированном образце *PNIPAM/FeRh* в фиксированный момент времени при приложении магнитного поля 1,8 Тл[381*].

Это позволяет нам отслеживать динамику изменения температуры и, как видно, задержка изменения температуры локализована только в областях, где расположены углубления и связана с их геометрией. Как видно из рисунка 8.20 полный перевод полимера из дегидратированное состояния в гидратированное происходит за 60 мс. Результаты наших расчетов, основанных на экспериментально полученных параметрах, показывают, что

геометрия образцов играет важную роль в управлении свойствами смарт-композитов на основе термочувствительных полимеров. Таким образом, выбранный подход модификации может быть потенциально использован для предлагаемого нами подхода, когда эти периодические углубления могут быть использованы как микроконтейнеры для загрузки лекарств и могут быть сверху покрыты слоем полимера *PNIPAM*.

Это актуально для потенциальных биомедицинских применений, связанных с контролируемым высвобождением лекарств, что было реализовано для дальнейших экспериментов с загрузкой лекарства.

Загрузка лекарственного средства и последующее покрытие термочувствительным полимером *PNIPAM* была выполнена с помощью ранее использованного протокола с использованием ракельного ножа. В качестве лекарственного средства был использован Доксорубицин-ЛЭНС® (ООО «ЛЭНС-ФАРМ», Россия). Доксорубицин (Doxorubicin) (DOX) относится к фармако-терапевтической группе противоопухолевых средств и является цитотоксическим антрациклиновым антибиотиком, выделенным из культуры Streptomyces peucetius var. Caesius и используется для лечения ряда злокачественных новообразований (солидные опухоли, лейкозы, лимфомы) [382]. Выбор данного препарата в первую очередь было обусловлено его доступностью и простотой обнаружения с помощью УФ–видимой спектроскопии.

На рисунке 8.21 приведены оптические и СЭМ снимки образца композита *PNIPAM/FeRh* после загрузки доксорубицина в «лунки» на поверхности FeRh и покрытия его термочувствительным полимером *PNIPAM*. СЭМ-изображения, снятые с поверхности

и профиля образца позволяет заключить, что полимер *PNIPAM* не покрывает ровным слоем поверхность подложки FeRh, однако полностью закрывает «лунки» и исключает потери доксорубицина, толщина слоя полимера на торцах пластинки FeRh равна около 16 мкм.

Эксперимент по *in situ* наблюдению контролируемого магнитным полем сброса доксорубицина состоял из следующих шагов:

1. В отсутствие магнитного поля образец помещался в теплоизолированную камеру, в которой устанавливалась температура 40 °C;

2. Вводилось фиксированное количество воды, затем производилась постепенная термостабилизация, температура устанавливалась равной 36 °C, при этом полимер *PNIPAM* находится в дегидративном состоянии (визуально выглядит оптически непрозрачным);

3. Ввод образца в магнитное поле, перевод полимера *PNIPAM* в гидратированное состояние (оптически прозрачен), наблюдение сброса лекарства;



Рисунок 8.21. Оптические (а) и СЭМ (б-г) изображения с поверхности образца композита *PNIPAM/FeRh* после загрузки доксорубицина [376*,377*].

Для реализации этого эксперимента была разработана CAD модель каркаса измерительной вставки с уточненными параметрами (размеры образца, диаметр камеры, диаметр рабочего зазора магнитной системы и др.), которая представляла улучшенную версию использованной в ранних экспериментах с *PNIPAM/Gd* и *PNIPAM/FeRh* и учитывала имевшие ранее конструктивные недостатки (нежесткое закрепление образца, недостаточная термостабилизация, тепловые потери за счет сложного контроля объема окружающей среды) (рисунок 8.22а).

Каркас модели был напечатан на 3D принтере FDM методом из филамента PLA. Каркас для закрепления объекта был исследования напечатан под размеры конкретного исследуемого образца (рисунок 8.22 б). Для поддержания внутри камеры фиксированной температуры с требуемой точностью $\pm 0,2^{\circ}$ С использовалась медь-константановая термопара, приклеенная к корпусу держателя образца, а также нагреватель из константанового провода диаметром 0,1 мм, бифилярно намотанный на трубку. После закрепления образца на внутренний пластиковый кожух коаксиально надевался наружный пластиковый кожух и фиксировался крепежными болтами и гайками. Оптическая камера для наблюдения за ходом эксперимента подводилась по внутреннему отверстию 1 наружного пластикового кожуха, согласно общей схеме эксперимента, приведенной на рис. 8.19. В соответствии с описанной последовательностью эксперимента в первую очередь

производился монтаж образца, его закрепление, фокусировка камеры и установка изначальной температуры системы терморегулятора LakeShore 335 на уровне 40 °C. Далее по специальному отверстию с помощью медицинского шприца вводилось ~3,5 мкл воды температурой около 40 °C с последующей медленной термостабилизацией до 36 °C.





Данная процедура была выполнена для исключения преждевременного выброса доксорубицина за счет охлаждения полимера до температуры НКТР. Выбор стартовой температуры в 36 °C был обусловлен ее близостью к физиологическим температурам человека. При этой температуре полимер *PNIPAM* находится дегидратированном состоянии и все еще удерживает загруженный доксорубицин. Далее вставка с помощью линейного актуатора вводилась в рабочую область криогенной магнитной системы, при котором за в результате обратного МКЭ полимер *PNIPAM* охлаждался до температуры НКТР 32°C, при котором происходил выброс доксорубицина. Магнитное поле в рабочей области магнита составила 3 Тл, что сопоставимо с магнитными характеристиками современных коммерческих систем МРТ (2 – 3 Тл).

На рисунке 8.23 приведены оптические фотографии, снятые в различных режимах до и после активации сброса лекарственного средства, по которым качественно можно оценить реализуемость концепта на примере препарата доксорубицин. Для проверки наблюдаемого эффекта, полученного в результате сброса магнитным полем, водный раствор лекарства с помощью шприца был собран с поверхности образца и исследован с помощью UV-VIS спектрофотометра (Shimadzu UV-3600) в режиме пропускания и спектрометром комбинационного рассеяния.



Рисунок 8.23. Скриншоты, снятые с камеры до (а) и после (б) включения магнитного поля 3 Тл с поверхности образца PNIPAM/DOX/FeRh [376*,377*].

Условия регистрации спектров: щель 1,0 нм; однократный режим сканирования; средняя скорость сканирования; кварцевая кювета (1 см); диапазон регистрации 300–1200 нм. Программа обработки данных UVProbe 2.10.

На рисунке 8.24 показаны спектры, записанные для доксорубицина в водных растворах в режиме пропускания на спектрофотометре. Известно, что большинство лекарственных препаратов обладают свойственным им светопоглощением в УФ-области, а некоторые из них вступают в химические реакции, приводящие к образованию окрашенных соединений. Это позволяет разрабатывать новые методы, основанные на оптических свойствах соединений и направленные, в первую очередь, на определение активных компонентов без их разделения. Обычно при спектрофотометрии измеряют показатель поглощения или оптическую плотность, которая, согласно закону Бера, при определенных условиях пропорциональна концентрации раствора [383]. Их измерения позволяют веществ в растворах неизвестной концентрации. определить содержание При предварительном изучении спектров поглощения растворов мы обнаружили, что доксорубицин имеет ярко выраженный минимум при длине волны 476 нм. Для количественного определения растворенного препарата мы подготовили и измерили спектры пропускания растворов с известной концентрацией доксорубицина. Результаты спектрофотометрического анализа показывают, что концентрация доксорубицина в исследуемом образце составляет 0,014 мг/мл (рисунок 8.24).



Рисунок 8.24. Спектрофотометрические спектры водных растворов доксорубицина различной концентрации и раствора доксорубицина, выброшенного с образца PNIPAM/DOX/FeRh, в режиме пропускания в видимой и ультрафиолетовой областях[376*,377*].

Осцилляторная спектроскопия, включая рамановскую микроспектроскопию, широко используется в последние несколько лет для изучения потенциальных биомедицинских применений [384].



Рисунок. 8.25. Спектры комбинационного рассеяния полимера *PNIPAM* (а), *DOX* (б) и выброшенного *DOX* с образца *PNIPAM/DOX/FeRh* (в)[376*,377*]

Действительно, рамановская микроспектроскопия продемонстрировала себя как мощный неинвазивный инструмент диагностики и мониторинга. На рисунке 8.25 показаны

спектры комбинационного рассеяния полимера *PNIPAM*, *DOX* и выброшенного раствора *DOX* в воде, выброшенного с *PNIPAM/DOX/FeRh*. Характерные пики комбинационного рассеяния для DOX в основном расположены в области 440, 462, 989, 1082, 1209, 1241, 1299, и 1448 см⁻¹. Эти характерные пики раскрывают обширную структурную информацию о молекулах *DOX* [385,386]. Полосы 440 и 462 см⁻¹ связаны с колебаниями связей ССО и СО соответственно. Наличие этих пиков, относящихся к *DOX*, в спектре (рисунок 8.25в – выброшенный DOX) указывает на стабильность высвобожденного *DOX*.

Для проверки биосовместимости композитов *PNIPAM/FeRh* была проведена серия тестов.



Рисунок 8.26. МТТ-тест РМЕГ через 72 ч после культивирования на поверхности PNIPAM/FeRh [376*,377*].

Для этого PNIPAM/DOX/FeRh был очищен от всех остатков доксорубицина и PNIPAM и повторно покрыт слоем полимера PNIPAM тем же методом, что и ранее. Для биологических тестов были использованы первичные мышиные эмбриональные фибробласты (PMEF) при 3-м пассаже, полученные от 13-дневных эмбрионов мышейгибридов B10GFP/Balb/c, несущих зеленый флуоресцентный белок (GFP). Использование этого типа клеточной культуры считалось целесообразным, поскольку необходимо было избегать применения флуоресцентных красителей, чтобы предотвратить окрашивание МТТ-тест PNIPAM/FeRh исследуемых образцов. показал, что не оказывает цитотоксического действия, не индуцирует гибель клеток и снижает пролиферативную (рисунок 8.26). Первичные мышиные эмбриональные активность фибробласты культивировали на том же образце PNIPAM/FeRh, который использовался в качестве основы, и исследовали процессы их пролиферации через 24, 48 и 72 часа.



Рисунок 8.27. Морфология клеток первичных эмбриональных фибробластов мыши GFP, выращенных на поверхности *PNIPAM/FeRh* после 24, 48 и 72 часов совместного культивирования. Красными линиями обозначены зоны расположения лунок для лучшей идентификации клеток расположенных непосредственно в лунках. Контрольные клетки выращены на пластике для культивирования клеток (полистироле). Масштаб составляет 100 мкм[376*,377*].

Морфологический анализ показывает, что подложка *PNIPAM/FeRh* обеспечивает хорошую клеточную адгезию, распространение клеток и активную пролиферацию в течение 72 часов наблюдения (рисунок 8.27). Часть прилипших клеток локализуется непосредственно в лунках, где они также имеют распластывающийся характер распространения, что подтверждает высокий уровень биосовместимости разработанного каркаса.



Рисунок 8.28. СЭМ-снимки первичных мышиных эмбриональных фибробластов, культивированных образце PNIPAM/Rh (изображения с области, где находятся полимер PNIPAM (а) и сплав FeRh (б))[376*,377*].

Видно, что некоторые из клеток активно распространяются не только в лунках, но и на

поверхности каркаса, а их клеточная морфология характерна для активно делящихся

фибробластоподобных клеток. На рисунке 8.28 показаны СЭМ-изображения отдельных клеток, культивируемых на поверхности *PNIPAM/FeRh*. Как уже отмечалось, *PNIPAM* не полностью покрывает модифицированную лазером поверхность FeRh. Как видно из изображений, клетки фиксируются и развиваются не только на поверхности полимера *PNIPAM* (рисунок 8.28а), но и непосредственно на *FeRh* (рисунок 8.28б).

8.4. Управление спин-волновым транспортом в композитных структурах на основе железо-иттриевого граната и сплава FeRh

В последние годы достаточно активно развивается новое направление в исследовании спин-волновых процессов в нерегулярных микро- и наноразмерных магнитных структурах известное как магноника [387,388], которая, в перспективе, может найти широкое применение в области создания новых компактных, энергоэффективных устройств для хранения, обработки и передачи информации, работающих в СВЧ-диапазоне [389].

Одним из перспективных материалов волноводных структур для магноники являются пленки железо-иттриевого граната (*YIG*), благодаря низким величинами затухания спиновых волн. Так, например, активно изучаются системы из латеральных магнитных волноводов на основе YIG, используемых в качестве фильтрующих элементов в магнонных сетях.

Отдельный практической интерес представляют собой поиск новых способов управления характеристиками спиновых волн в таких волноводных структурах. Одним из способов управления характеристиками спиновых волн является создание композитных структур на основе *YIG*, в которых управление осуществляется за счет конкретного свойства или эффекта, который является продуктом действия вспомогательной компоненты композита. Одним из таких подходов является магнонная стрейнтроника, при котором спин-волновым транспортом управляется через механические напряжения, индуцируемые в результате пьезоэлектрического эффекта [390].

Наша идея основана на использовании в качестве управляющей компоненты мультикалорических магнитных материалов с ФП I рода в области комнатных температур. Выходным полезным эффектом в нашем подходе является резкое изменение намагниченности в узкой области температур, которое характерно для материалов с ФП I рода. Такое изменение намагниченности может быть индуцировано различными способами: магнитным полем, механическим напряжением, температурой. Наиболее удобным стимулом является температура, с помощью которой в том числе может быть

осуществлен локальный нагрев, например, лазером, для сверхбыстрых процессов управления изменением намагниченностью, которая влияет на динамику спиновых волн в YIG. Одним из удобных материалов для предложенного механизма управления спинволновым транспортом является мультикалорический сплав *FeRh* с резким АФМ-ФМ переходов в области комнатной температуры, за счет чего может быть реализован механизм температурного «автоотключения» путем его нагрева и перевода из АФМ состояния в ФМ.



Рисунок 8.29. Модель композитной структуры *YIG/FeRh* для экспериментов по управлению спиновыми волнами(а), распределение внутреннего магнитного поля $H_{\text{внутр}}$ (х) при различных вариантах геометрических параметров сплава $Fe_{48}Rh_{52}$ (б); фото ячейки для экспериментов по управлению спино-волновым транспортом: компонента *FeRh* установлена на волноводную компоненту *YIG* с системами возбуждения CPW₁ и детектирования CPW₂[391*,392*].

Для этой задачи были изготовлены различные модели композитных волноводных структур. С использованием модификации метода конечных элементов для моделирования электродинамической задачи распространения электромагнитной волны в магнитных полосах были рассчитаны, а затем и изготовлены композитные магнонные структуры с различной геометрией микроволноводов (простой и связанный), а также соотношением размеров[391*-393*]. Таким образом, комбинируя эти структуры, возможно добиться большего контроля над дисперсией и динамикой спиновых волн. На рисунке 8.29a приведена схема простейшего типа композитного микроволновода *YIG/FeRh*, который представляет собой слой компоненты *YIG*, выполняющего роль волноводной структуры, на поверхности которого размещен слой сплава *FeRh*, который выполняет функцию, управления спин-волновым транспортом путем воздействия на внутреннее поле волноводной компоненты *YIG*. Волноводная компонента YIG представляет собой

ферримагнитный слой пленки железо-иттриевого граната $Y_3Fe_5O_{12}$, эпитаксиально выращенного на подложке гадолиний-галлиевого граната $Gd_3Ga_5O_{12}(GGG)$. В качестве управляющей компоненты был использован образец сплава $Fe_{48}Rh_{52}$ (*FeRh*) в форме параллелепипеда с известными магнитными свойствами, который помещался посредине волновой структуры согласно схеме, приведенной на рисунке 8.29а. При этом *FeRh* помещался в однородное магнитное поле напряженностью H₀=1000 Э, направленное по оси *у*. Геометрические параметры каждой из компонент композитной волноводной структуры YIG/FeRh, согласно схеме, представленной на рисунке 8.29а, приведены в таблице 14.

Таблица 14. Геометрические размеры компонент композитной волноводной структуры YIG/FeRh (адаптировано из данных работ[391*,392*]).

YI	Ĵ	GGG		FeRh	
Толщина t _{YIG} ,	ширина	Толщина t _G ,	Толщина	ширина	Длина wFeRh,
МКМ	Wyig, MKM	МКМ	t _{FeRh} , MKM	WYIG, MKM	
10	500	500	50	500	40

Для возбуждения поверхностных магнитостатических волн (ПМСВ) была использована схема (рисунок 8.29а), состоящая из полос возбуждения СВЧ сигнала в виде полосы волноводной антенны CPW₁ и полосы детектирования выходного сигнала CPW₂ [394,395]. Расстояние между СРW1 и СРW2 составляло 10 мм, а ширина полосы возбуждения CPW – около 400 МГц в диапазоне частот 5 ГГц. В такой структуре одним важных параметров, от которых зависит режим распространения ПМСВ, является геометрия управляющей компоненты FeRh. Для определения оптимальной геометрии FeRh для наиболее эффективного распространения ПМСВ были рассчитаны значения внутреннего магнитного поля Н_{внутр} в средней части слоя YIG вдоль оси *x* при различных конфигурациях геометрии *FeRh* в форме параллелепипеда (рисунок 8.296). Были выбраны три варианта с различными значениями комбинаций t_{FeRh} и w_{FeRh}:1) 200 мкм и 40 мкм (вариант 1 – красная пунктирная линия на рисунке 8.296), 2) 200 мкм и 90 мкм (вариант 2 – синяя пунктирная линия на рис. 8.276) и 3)150 мкм и 90 мкм (вариант 3 – зеленая пунктирная линия на рис. 8.29в), соответственно. Как показывают расчеты, от выбора геометрических размеров FeRh толщины t_{FeRh} и ширины w_{FeRh} значительно зависит величина и распределение внутреннего поля Н_{внутр}. Например, в случае варианта 3 внутреннее магнитное поле уменьшилось на 240 Э, что уже является критичным для распространения ПМСВ. Такое изменение внутреннего поля Н_{внутр} преобразует дисперсию и распространение спиновых волн в волноводе YIG.

Для предварительной проверки идеи влияния намагниченности компоненты FeRh на динамику спиновых волн были проведены эксперименты по измерению параметров ПМСВ (полоса пропускания, дисперсия) при различных режимах нагрева FeRh с помощью ИКлазера: в обычном состоянии при P_L=0 мВт и при нагреве на мощности P_L=225 мВт. Фото ячейки для экспериментов по управлению распространением ПМСВ приведено на рисунке 8.29в. Дисперсионные характеристики и абсолютное значение коэффициента пропускания *S*₂₁ ПМСВ были измерены микроволновым методом с использованием векторного сетевого анализатора Agilent Technologies E8362C PNA (VNA). Эксперименты проводились при относительно небольшой входной мощности Р₀ = -5дБм в линейном режиме распространения ПМСВ. Для нагрева был использован непрерывный лазерный источник мощностью до 450 мВт длиной волны 830 нм. Лазерный луч локально фокусировался на верхней грани FeRh в форме эллипса. Для контроля температуры образца использовалась ИК-камера. Результаты экспериментов и расчетов по изучению параметров ПМСВ приведены на рисунке 8.30. Начало и конец полосы ПМСВ при различных режимах нагрева *FeRh* обозначены на рисунках 8.30 а-б обозначены как f_{01} и f_{11} (P_L=0 мВт), f_{02} и f_{12} (P_L=225 мВт).



Рисунок 8.30. Экспериментально измеренное пропускание ПМСВ на изготовленном образце при различной мощности ИК-лазера (0 МВт – синяя кривая, 225 МВт – красная кривая) (а); экспериментально измеренная дисперсионная характеристика при w = 200 мкм и d = 20 мкм (б); результаты микромагнитного моделирования о передаче спиновых волн ПМСВ, проходящих через конструкцию (в); На вставке к рисунку а) приведена мощность ИК-лазера как функция температуры нагреваемой компоненты *FeRh* [391*,392*].

Как показывают эксперименты по измерению пропускания (рисунок 8.30а) и дисперсионные характеристики ПМСВ (рисунок 8.30б), а также результаты микромагнитного моделирования (рисунок 8.30а), нагрев магнитной компоненты *FeRh* ИК-лазером приводит к сушению полосы ПМСВ после перехода сплава *FeRh* из АФМ состояния в ФМ как по экспериментальным, так и по численным данным, когда f_{12} - $f_{02} < f_{11}-f_{01}$.Динамика распространения спиновых волн в композитных волноводных структурах *YIG/FeRh* была изучена для трех случаев, соответствующие конкретному магнитному состоянию управляющей магнитной компоненты *FeRh* (Рисунок 8.31а).



Рисунок 8.31. Температурная зависимость намагниченности сплава Fe₄₈Rh₅₂, измеренные в режиме нагрева (красная линия) и охлаждения (синяя линия) (а); карты распределения динамической намагниченности в волноводной структуре при различных магнитных состояниях управляющей компоненты *FeRh* (б - г)[391*,392*].

Случай I соответствует АФМ состоянию образца сплава Fe48Rh52, при котором компонента *FeRh* имеет минимальную намагниченность. Нагрев и образца до области температур ~320 К приводит к росту намагниченности FeRh, при котором образец сплава *Fe48Rh52* находится в области АФМ-ФМ перехода (Случай II). Дальнейший нагрев приводит к полному переходу в ФМ состояние и намагниченность принимает максимальное значение (Случай III). В модели композитной волноводной структуры YIG/FeRh в области возбуждения CPW₁ задается входной сигнал переменного магнитного поля $b_z(t) = b_0 sin(2\pi f t)$ с плавно нарастающей в момент включения амплитудой $b_0 = 0.01$ мТл и частотой f. С учетом значений намагниченности M_{sat} намагниченности компоненты FeRh, соответствующей конкретному типу магнитного состояния (Случай I-III) на основе метода конечных элементов были рассчитаны распределения динамической намагниченности m_z^2 $+m_x^2$ в композитной волноводной структуре YIG/FeRh на частоте 5,2 ГГц для всех трех случаев (Рисунок 8.31а-в). Как показывают расчеты, меняя температуру *FeRh* можно управлять спин-волновым транспортом в *YIG*: если, например, *FeRh* находящийся в АФМ состоянии уменьшает распространение ПМСВ (Случай I), то влияние намагниченности соответствующей ФМ состоянию *FeRh* (Случай III), практически блокирует распространению ПМСВ и приводит к их полному затуханию. Таким образом, за счет полного или локального нагрева *FeRh* различными способами (резистивный нагреватель, термоэлектрик, ИК-лазер) можно управлять спин-волновым транспортом в *YIG*.



Рисунок 8.32. Результаты расчета динамической намагниченности в исследуемой структуре до (левые панели) и после (правые панели) компоненты из сплава *FeR*h на разных частотах: $f_1 = 5,23 \Gamma \Gamma \mu$ (а - б), $f_2 = 5,27 \Gamma \Gamma \mu$ (в - г), $f_3 = 5,32 \Gamma \Gamma \mu$ (д - е) [391*,392*].

Как показывает моделирование формирование модового рисунка наблюдается в области полосы YIG после пластины FeRh (x>5 мм). На рисунке 8.32 показано пространственное распределение интенсивности спиновых волн в области до FeRh (левые панели) и после прохождения спиновых волн через область FeRh (правые панели). Можно отметить, что прохождение спиновых волн через область неоднородного внутреннего магнитного поля сопровождается изменением интерференционной картины широтных мод, что может быть объяснено фильтрацией поперечных по ширине спин-волновых мод в предлагаемой структуре, в то время как сигнал в виде первая и третья моды

распространяются вдоль полосы [396]. Данные расчеты показывают, в структуре *YIG/FeRh* может быть реализован режим фильтрации спиновых волн.

8.4. Выводы к Главе 8

- Показана принципиальная возможность создания в лабораторных условиях системы для демонстрации КЭ и МультиКЭ. Для этой цели разработан и собран компактный лабораторный прототип для демонстрации КЭ и МультиКЭ возникающих в результате разовых или циклических воздействий одноосной механической нагрузки и магнитного поля. Для сплава LaFe_{11.4}Mn_{0.3}Si_{1.3}H_{1.6} с ФП I рода в области комнатной температуры показана возможность наблюдения МКЭ, ЭлКЭ и МультиКЭ. Показано, что путем подбора протоколов приложения комбинированных внешних воздействий: магнитного поля и механической нагрузки, возможно усиление общего калорического эффекта, которое из прямых измерений адиабатического изменения температуры по абсолютному значению составляет |ΔT| =1,17 К (0,31 Тл и 19 МПа) при температуре 291,5 К для МультиКЭ и превосходит соответствующее значение |ΔT| = 0,75 К (0,31 Тл) при температуре 291,65 К для одиночного КЭ, а именно МКЭ[339*].
- 2. Расчётно (на примере композита PNIPAM/FeRh) и экспериментально (на примере PNIPAM/Gd и PNIPAM/FeRh) продемонстрированы возможности управления состоянием термочувствительного полимера PNIPAM в результате МКЭ в магнитной компоненте композита. Продемонстрирована возможность высвобождения лекарственного средства доксорубицин, загруженного в PNIPAM/FeRh в результате МКЭ в магнитном поле 3 Тл доступном для коммерческих источников МРТ, которое было подтверждено с помощью методов УФ-видимой спектрофотометрии и рамановской микроспектроскопии. Показано, что клетки первичных эмбриональных фибробластов мыши GFP, выращенных на поверхности PNIPAM/FeRh, показывают хорошую биосовместимость, обеспечивая их эффективную адгезию И пролиферативную активность. Полученные результаты могут быть использованы при разработке магнитоуправляемых перспективных композитных систем биомедицинского назначения [374*,376*,381*].
- 3. Продемонстрирована возможность управления спин-волновым транспортом в композитной волноводной структуре YIG/FeRh через управление намагниченностью FeRh, находящегося в окрестности температуры магнитного перехода АФМ-ФМ. Рассчитаны спектры и дисперсионные характеристики спиновых волн в исследуемой магнонной структуре при различных магнитных состояниях FeRh, а также

характеристики фильтрации мод для поверхностной магнитостатической спиновой волны. Анализ результатов показал, что структура *YIG/FeRh* может использоваться как функциональная единица в планарных магнонных сетях, благодаря сильному влиянию температуры *FeRh* на внутреннее магнитное поле *YIG*, которым возможно управлять, в том числе, локально с помощью лазерного источника [391*,392*].

Концептуализация, сборка лабораторного прототипа и эксперименты по измерениям МультиКЭ выполнены автором лично. Цифровая модель прототипа и расчеты выполнены совместно со студентом магистратуры Московского Государственного Технического Университета им. Н.Э. Баумана Самсоновым Д.О. Эксперименты по магнитоуправляемому сбросу лекарства и характеристика композита выполнены в Институте физики им. Х.И. Амирханова ДФИЦ РАН при поддержке аспиранта Юсупова Д.М. Измерительная вставка для in situ экспериментов разработана автором. Биологические эксперименты выполнены совместно с коллегами из лаборатории тераностики и ядерной медицины Института теоретической и экспериментальной биофизики РАН, руководимой к.б.-н. Поповым А.Л. Расчеты в COMSOL были выполнены совместно со студентом магистратуры МГУ им. М.В. Ломоносова Колюшенковым М.А. Эксперименты по управлению спин-волновым транспортом выполнены совместно с коллегами из Саратовского государственного университета им. Н.Г. Чернышевского под руководством к.ф.-м.н., доцента Садовникова А. В.

Основные результаты и выводы

1. Установлено, что максимумы изменений магнитной энтропии в области температур магнитного фазового перехода для катионзамещенных оксидных мультиферроиков феррита висмута зависят как от типа замещающего редкоземельного иона, так и его концентрации и определяются не только магнитным моментом замещаемых ионов, но и их ионным радиусом. Наблюдаемые максимумы электрокалорического эффекта связаны с магнитоэлектрической природой образцов, которые наиболее выражены в области температуры магнитных фазовых переходов.

2. Установлено, что приложение магнитного поля до 12 Тл расширяет ФМ область сдвигает МИФП в сторону более низких температур со степенью смещения $dT_m/\mu_0 dH = -9.2$ К/Тл, в то время как гидростатическое давление до 12 кбар восстанавливает стабильность АФМ фазы и сдвигает МИФП в высокотемпературную область со с $dT_m/dP = 3.4$ К/кбар. Исследования МультиКЭ, проведенные косвенным методом ИЗ измерений намагниченности под изостатическим сжатием, показывают, что гидростатическое давление может быть использовано для управления максимумом изменения магнитной энтропии. Полученная экспериментальная Р–Т диаграмма объясняется с помощью расчетов методом DFT в рамках эффектов обменной корреляции, выходящих за рамки хорошо известного GGA, а экспериментальный наклон dT_m/dP воспроизводится теоретически, когда в вычислительной суперячейке учитывались дефекты на противоположных участках.

3. Обнаружено, что в «природном» мультикалорике $Fe_{48}Rh_{52}$ с сосуществующим ферромагнитным и сегнетоэластическим упорядочением комбинация приложения магнитного поля 1 Тл и одноосного растяжения 104 МПа приводит к наблюдению синергетического эффекта при котором максимум по абсолютному значению $|\Delta T_{AD}^{MyльтиK\Im}$ /= |-3,41| К при 330 К, что превышает аналогичные значения для одиночных калорических эффектов: $|\Delta T_{AD}^{MK\Im}$ /= |-2,9| К (1Тл) для МКЭ и $|\Delta T_{AD}^{\Im nK\Im}$ /= |-0,5| К (104 МПа) для ЭлКЭ. Показано, что при комбинированном приложении магнитного поля и одноосного растяжения МультиКЭ не является математической суммой одиночных КЭ и для усиления конечного эффекта следует учитывать несколько факторов: 1) геометрию образца и 2) амплитудно-временные характеристики прикладываемых полей.

4. Установлено, что в предложенной модели мультикалорического керамического композита *MnAs/PMN-PT* типа связности 0-3 фазовый сдвиг $\varphi = -\pi/4$ между приложенными магнитным и электрическим полями может обеспечить синергетический эффект и усилить МультиКЭ при рабочей температуре 316 К, которая выше температуры МФП I рода ФМ

компоненты композита. Также получено, что при небольшом фазовом сдвиге (до $\pi/2$) происходит плавное изменение средней температуры всей структуры, причем знак изменения температуры связан как со знаком фазового сдвига, так и с начальной температурой композита, что обусловлено смещением начальной температуры ФМ компоненты за счет ЭКЭ в процессе выделения и поглощения тепла

5. Обнаружено, что в полимерных мультикалорических композитах типа связности 0-3 GdSiGe/PVDF введение магнитокалорических микрочастиц GdSiGe в матрицу PVDF с концентрацией массовой доли 2 и 12 % приводит к увеличению доли содержания электроактивных β - и γ фаз, ответственных за пьезоэлектрические и пироэлектрические свойства. В результате, для образца с массовой долей магнитной компоненты 12 % при 305 К был обнаружен максимум МЭ коэффициента 2,2 В/см Э, связанный магнитным фазовым переходом (ФМ-ПМ) GdSiGe компоненты композита, который сопровождается максимумом изменения магнитной энтропии. Показано, что магнитополевая зависимость МЭ коэффициента для композитов GdSiGe/PVDF коррелируется с уравнениями Белова-Горяги, описывающих полевую зависимость МКЭ, а общее изменение энтропии может иметь вклад от пироэлектрического эффекта PVDF и МЭ взаимодействия магнитной и пьезоэлектрической компонент композита, что может быть использовано для дизайна новых мультикалорических композитов.

6. Установлено, что в объемном слоистом мультикалорическом композите $Fe_{49}Rh_{51}/PZT$ c сопоставимымии значениями толщин пьезокерамики PZT И магнитокалорического материала $Fe_{49}Rh_{51}$ механические напряжения, создаваемые при приложении электрического напряжения, способны управлять МКЭ, но недостаточны для того, чтобы вызвать магнитоструктурный переход *Fe49Rh51*. Проведенные расчеты на основе метода конечных элементов и эксперименты с использованием тензометрии показали, что в области температуры магнитного ФП I рода Fe₄₉Rh₅₁ в результате комбинации приложенного магнитного поля и электрического поля деформация образца *Fe49Rh51/PZT* по природе близка к изгибу. Полученные результаты показывают применимость макроскопических слоистых структур, таких как композиты Fe49Rh51/PZT для оценки эффективности новых мультикалорических «толстых» композитов с многослойным соединением, когда толщины магнитокалорического и пьезоэлектрического слоев сопоставимы.

7. На примере сплава LaFe_{11.4}Mn_{0.3}Si_{1.3}H_{1.6} продемонстрирована возможность прямого наблюдения как одиночных – МКЭ, ЭлКЭ, так и МультиКЭ под действием в динамическом режиме магнитного поля и одноосной механической нагрузки. 249

Продемонстрировано, что путем подбора протоколов приложения комбинированных внешних воздействий: магнитного поля и одноосной механической нагрузки, возможно наблюдение синергетического эффекта для адибатического изменения температуры, которое по абсолютному значению составляет $|\Delta T| =1,17$ К (0,31 Тл + 19 МПа) при температуре 291,5 К для МультиКЭ и превосходит соответствующее значение $|\Delta T| = 0,75$ К (0,31 Тл) при температуре 291,65 К для МКЭ. Полученные результаты показывают применимость комбинации внешних полей различной природы для усиления общего калорического эффекта, как одного из путей оптимизации магнитокалорических систем охлаждения.

8. Обнаружено, что в композите, состоящего из термочувствительного полимера поли(N-изопропилакриламид) и магнитокалорического материала с температурой фазового перехода в области близкой к комнатной, обратимый фазовый переход в полимере в области температуры 32 °C из гидратированного состояния в дегидратированное может быть индуцирован за счет магнитокалорического эффекта путем включения (выключения) магнитного поля. Работоспособность идеи проверена на примере композитов *PNIPAM/Gd* и *PNIPAM/FeRh* с использованием специальной разработанной для этой цели экспериментальной вставки для in situ наблюдений в магнитном поле до 8 Тл. При этом продемонстрирована возможность использования предложенного подхода для сброска лекарственного средства доксорубицин в магнитном поле 3 Тл доступном для коммерческих томографов на примере композита *PNIPAM/FeRh* и предварительно подтверждена его биосовместимость.

Список авторских публикаций по теме диссертации

Статьи в рецензируемых научных журналах, индексируемых в базах данных Web of Science, Scopus, RSCI, а также в изданиях, рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальности:

Алиров А.А., Каллаев С.Н., Омаров З.М., Юсупов Д.М., Chaudhary Y., Bendre S.T., Макоед И.И. Теплоемкость наноструктурированных мультиферроиков BiFe_{1-x}Zn_xO₃ // Физика твердого тела. – 2017. – Т.59, № 9. – С. 1859-1862. [Переводная версия] Атігоv А. А., Kallaev S. N., Omarov Z. M., Yusupov D. M., Chaudhary Y. A., Bendre S. T., Makoed I. I. Heat capacity of nanostructured multiferroics BiFe_{1-x}Zn_xO₃ // Physics of the Solid State. – 2017. – Vol. 59, issue 9. – Р. 1859-1862. –DOI:10.1134/S1063783417090037. IF = 0,84 (SJR)^{*}. Q4 (SJR)^{**}. Объем: 0,46 п.л. Вклад автора: 0,7.

Личный вклад: Формулирование идеи, постановка задачи, интерпретация и обсуждение результатов, написание основного текста статьи.

А2. Макоед И.И., Ревинский А.Ф., Горбачук Н.И., Пащенко А.В., Леденев Н.А., Амиров А.А., Юсупов Д.М., Янушкевич К.И. Структура и диэлектрические свойства мультиферроиков Bi_{0.80}Gd_{0.20-x}La_xFeO₃ // Известия Российской Академии Наук. Серия физическая. – 2018. – Т. 82, № 5. – Р. 642-645. [Переводная версия] Makoed I. I., Ravinski A. F., Gorbachuk N. I., Pashchenko A. V., Liedienov N. A., Amirov A. A., Yusupov D. M., Janushkevich K. I. Structure and dielectric properties of Bi_{0.80}Gd_{0.20-x} La_xFeO₃ multiferroics // Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics. – 2018. – Vol. 82, issue 5 – Р. 570-573. – DOI:10.3103/S1062873818050210. IF = 0,53 (SJR). Q4 (SJR) Объем: 0,46 п.л. Вклад автора: 0,3.

Личный вклад: интерпретация и обсуждение результатов, написание части текста статьи.

A3. Pashchenko A.V., Liedienov N.A., Pashchenko V.P., Prokopenko V.K., Burhovetskii V.V., Voznyak A.V., Fesych I.V., Tatarchuk D.D., Didenko Y.V., Gudymenko A.I., Kladko V.P., Amirov A.A., Levchenko G.G. Modification of multifunctional properties of the magnetoresistive La_{0.6}Sr_{0.15}Bi_{0.15}Mn_{1.1-x}BxO_{3-δ} ceramics when replacing manganese with 3d-ions of Cr, Fe, Co, Ni // Journal of Alloys and Compounds. – 2018. – Vol. 767. – P. 1117-1125. – DOI:10.1016/j.jallcom.2018.07.178. IF = 5,80 (JIF). Q1 (SJR). Объем: 1,03 п.л. Вклад автора: 0,25.

Личный вклад: интерпретация и обсуждение результатов, написание части текста статьи.

A4. Calisir I., Amirov A. A., Kleppe A. K., Hall D. A. Optimisation of functional properties in lead-free BiFeO₃–BaTiO₃ ceramics through La³⁺ substitution strategy // Journal of Materials Chemistry A. – 2018. – Vol. 6, issue 13. – P. 5378-5397. – DOI:10.1039/C7TA09497C. IF = 10,70 (JIF). Q1(SJR). Объем: 4,50 п.л.

Вклад автора: 0,5. Личный вклад: Интерпретация и обсуждение результатов, проведение магнитоэлектрических измерений, написание части текста статьи.

Алиров А.А., Гусейнов М.М., Юсупов Д.М., Абдулкадирова Н.З., Chaudhary Y.A., Bendre S.T. Рентгеновские и мёссбауэровские исследования структурных особенностей мультиферроиков BiFe_{1-x}Zn_xO₃ // Поверхность. рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2018. – №.7. – С. 108-112. [Переводная версия] Amirov A. A., Guseynov M. M., Yusupov D. M., Abdulkadirova N. Z., Chaudhary Y. A., Bendre S. T. X-Ray diffraction and mössbauer studies of the structural features of BiFe_{1-x}Zn_xO₃ Multiferroics //Journal of Surface Investigation: X-Ray, Synchrotron and Neutron Techniques. – 2018. – Vol. 12. – P. 732-736. – DOI:10.1134/S1027451018040031. IF=0,50 (JIF). Q4 (SJR). Объем: 0,57 п.л.

Вклад автора: 0,5. Личный вклад: Формулирование идеи, постановка задачи, интерпретация и обсуждение результатов, написание части текста статьи.

A6. Amirov A. A., Makoed I. I., Chaudhari Y. A., Bendre S. T., Yusupov D. M., Asvarov A. S., Liedienov N. A., Pashchenko A. V. Magnetocaloric effect in BiFe_{1-x}Zn_x O₃ Multiferroics // Journal of Superconductivity and Novel Magnetism. – 2018. – Vol. 31.– P. 3283-3288. – DOI:10.1007/s10948-018-4590-2. IF = 1,60 (JIF). Q3 (SJR). Объем: 0,69 п.л. Вклад автора: 0,5.

Личный вклад: Формулирование идеи, постановка задачи, написание основного текста статьи.

А7. Амиров А.А., Старков А.С., Старков И.А., Каманцев А.П., Родионов В.В. Управляемый электрическим полем магнитный переход в магнитоэлектрических композитах на основе сплава Fe₄9Rh₅₁ // Письма о материалах. – 2018. – Т. 8, № 3. – С.
353-357. – DOI: 10.22226/2410-3535-2018-3-353-357. IF = 0,80 (JIF), Q3 (SJR). Объем: 0,57 п.л. Вклад автора: 0,5.

Личный вклад: Формулирование идеи, постановка задачи, изготовление образца, проведение экспериментов, написание части текста статьи.

- A8. Starkov I. A., Amirov A. A., Starkov A. S. On Thermodynamic Description of Finite-Size Multiferroics // Materials Research Proceedings. 2018. Vol. 9. Р. 167-173. DOI:10.21741/9781644900017-32. IF = 0,46 (SJR), (SJR). Объем: 0,80 п.л. Вклад автора: 0,5.
- А9. Старков А.С., Пахомов О.В., Родионов В.В., Амиров А.А., Старков И.А. Оценка термодинамической эффективности твердотельного охладителя на основе мультикалорического эффекта // Письма в журнал технической физики. 2018. Т. 44, № 6. С. 42-49. [Переводная версия] Starkov A. S., Pakhomov O. V., Rodionov V. V., Amirov A. A., Starkov I. A. Estimation of the thermodynamic efficiency of a solid-state cooler based on the multicaloric effect // Technical Physics Letters. 2018. Vol. 44, issue 3. P. 243-246. DOI: 10.1134/S1063785018030276. IF = 0,80 (JIF). Q3 (SJR). Объем: 0,462 п.л. Вклад автора: 0,3.

Личный вклад: Формулирование идеи, постановка задачи, интерпретация и обсуждение результатов, написание части текста статьи.

A10. Amirov A. A., Chaudhari Y. A., Bendre S. T., Chichay K. A., Rodionova V. V., Yusupov D. M., Omarov Z. M. Phase transitions and magnetoelectric coupling in BiFe_{1-x}Zn_xO₃ multiferroics // The European Physical Journal B - Condensed matter and complex systems. – 2018. – Vol. 91, issue 4 – P. 63. – DOI:10.1140/epjb/e2018-80557-3. IF = 1,60 (JIF). Q3 (SJR). Объем: 0,57 п.л. Вклад автора: 0,7.

Личный вклад: Формулирование идеи, постановка задачи, измерения МЭ свойств, интерпретация и обсуждение результатов, написание основного текста статьи.

A11. Amirov A. A., Rodionov V. V., Starkov I. A., Starkov A. S., Aliev A. M. Magneto-electric coupling in Fe₄₈Rh₅₂-PZT multiferroic composite // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2019. – Vol. 470. – Р. 77-80. – DOI:10.1016/j.jmmm.2018.02.064. IF=2,50 (JIF). Q2 (SJR). Объем: 0,46 п.л. Вклад автора: 0,5.

Личный вклад: Формулирование идеи, постановка задачи, интерпретация и обсуждение результатов, написание основного текста статьи.

A12. Makoed I. I., Amirov A. A., Liedienov N. A., Pashchenko A. V., Yanushkevich K. I. Predicted model of magnetocaloric effect in BiFeO₃-based multiferroics // Solid State Sciences. – 2019. – Vol. 95. – P. 105920. – DOI:10.1016/j.solidstatesciences.2019.06.009. IF = 3,40 (JIF). Q2 (SJR). Объем: 0,80 п.л. Вклад автора: 0,5.

Личный вклад: Формулирование идеи, постановка задачи, интерпретация и обсуждение результатов, написание части текста статьи.

A13. Makoed I. I., Amirov A. A., Liedienov N. A., Pashchenko A. V., Yanushkevich K. I., Yakimchuk D. V., Kaniukov E. Y. Evolution of structure and magnetic properties in Eu_xBi_{1-x}FeO₃ multiferroics obtained under high pressure // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2019. – Vol. 489. – P. 165379. – DOI:10.1016/j.jmmm.2019.165379. IF = 2,50 (JIF). Q2 (SJR). Объем: 1,15 п.л. Вклад автора: 0,5.

Личный вклад: Формулирование идеи, постановка задачи, интерпретация и обсуждение результатов, написание части текста статьи.

A14. Amirov A. A., Rodionov V. V., Komanicky V., Latyshev V., Kaniukov E. Y., Rodionova V. V. Magnetic phase transition and magnetoelectric coupling in FeRh/PZT film composite // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2019. – Vol. 479. – P. 287-290. – DOI:10.1016/j.jmmm.2019.01.079. IF = 2,50 (JIF). Q2 (SJR). Объем: 0,46 п.л. Вклад автора: 0,5.

Личный вклад: Формулирование идеи, постановка задачи, измерения МЭ свойств, интерпретация и обсуждение результатов, написание основного текста статьи.

A15. Starkov I., Amirov A., Nikulin V., Starkov K., Starkov A. Temperature hysteresis in bilayer FeRh/PZT structure // Journal of Physics Conference Series. – 2019. – Vol. 1389. – P. 012084. – DOI: 10.1088/1742-6596/1389/1/012084. IF = 0,56 (SJR). Q4 (SRJ). Объем: 0,69 п.л. Вклад автора: 0,7.

Личный вклад: Формулирование идеи, постановка задачи, проведение магнитных измерений, интерпретация и обсуждение результатов, написание основного текста статьи.

A16. Andrade V. M., Amirov A., Yusupov D., Pimentel B., Barroca N., Pire A. L., Belo J. H., Pereira A. M., Valente M. A., Araújo J. P., Reis M. S. Multicaloric effect in a multiferroic composite of Gd₅(Si,Ge)₄ microparticles embedded into a ferroelectric PVDF matrix // Scientific reports. – 2019. – Vol. 9, issue 1. – P. 18308. – DOI:10.1038/s41598-019-54635-8. IF: 3,80 (JIF). Q1 (SJR). Объем: 1,15 п.л. Вклад автора: 0,5.

Личный вклад: Формулирование идеи, постановка задачи, измерения МЭ свойств, интерпретация и обсуждение результатов, написание части текста статьи.

А17. Старков А.С., Пахомов О.В., Родионов В.В., Амиров А.А., Старков И.А. Оценка термодинамической эффективности работы твердотельных охладителей и генераторов на мультикалорическом эффекте // Журнал технической физики. – 2019. – Т. 89, №.4. – С. 590-598. [Переводная версия] Starkov A. S., Pakhomov O. V., Rodionov V. V., Amirov A. A., Starkov I. A. Evaluation of the thermodynamic efficiency of solid-state coolers and generators based on the multicaloric effect // Technical Physics. – 2019. – Vol. 64, issue 4. – P. 547-554. – DOI:10.1134/S1063784219040224. IF: 1,10 (JIF). Q3 (SJR). Объем: 0,92 п.л. Вклад автора: 0,5.

Личный вклад: Формулирование идеи, постановка задачи, интерпретация и обсуждение результатов, написание части текста статьи.

A18. Amirov A.A., Baraban I.A., Grachev A.A., Kamantsev A.P., Rodionov V.V., Yusupov D.M., Rodionova V.V., Sadovnikov A.V. Voltage-induced strain to control the magnetization of bi FeRh/PZT and tri PZT/FeRh/PZT layered magnetoelectric composites // AIP Advances. – 2020. – Vol. 10.– 025124. – DOI: 10.1063/1.5130026. IF = 1,40 (JIF). Q2 (SJR). Объем: 0,46 п.л. Вклад автора: 0,5.

Личный вклад: Формулирование идеи, постановка задачи, измерения намагниченности, интерпретация и обсуждение результатов, написание основного текста статьи.

A19. Starkov I., Amirov A., Khanov L., Starkov A. Magnetobarocaloric effect in (1-x)La_{0.85} Ag_{0.15}MnO₃-(x)0.67 PNN-0.33PT magnetoelectric composite // Ferroelectrics. – 2020. – Vol. 569, issue 1. – P. 222-226. – DOI:10.1080/00150193.2020.1822680. IF: 0,60 (JIF). Q4 (SJR). Объем: 0,5775 п.л. Вклад автора: 0,7.

Личный вклад: Формулирование идеи, постановка задачи, изготовление образцов, проведение измерений МКЭ, интерпретация и обсуждение результатов, написание основного текста статьи.

А20. Каманцев А.П., Амиров А.А., Кошкидько Ю.С., Салазар Мехиа К., Маширов А.В., Алиев А.М., Коледов В.В., Шавров В.Г. Магнитокалорический эффект в сплаве Fe49Rh51 в импульсных магнитных полях до 50 T // Физика твердого тела. – 2020. – Т. 62. №.1 – С. 117-120. [Переводная версия] Kamantsev A. P., Amirov A. A., Koshkid'ko Yu. S., Salazar Mejía C., Mashirov A. V., Aliev A. M., Koledov V. V., Shavrov V. G. Magnetocaloric effect in alloy Fe49Rh91 in pulsed magnetic fields up to 50 T // Physics of the Solid State. – 2020. – Vol. 62. – Р. 160-163. – DOI:10.1134/S1063783420010151. IF = 0,90 (JIF). Q4 (SJR). Объем: 0,46 п.л. Вклад автора: 0,4.

Личный вклад: Постановка задачи, интерпретация и обсуждение результатов, написание части текста статьи.

A21. Makoed I.I., Liedienov N.A., Pashchenko A.V., Levchenko G.G., Tatarchuk D.D., Didenko Y.V., Amirov A.A., Rimski, G.S., Yanushkevich K.I. Influence of rare-earth doping on the structural and dielectric properties of orthoferrite La_{0.50}R_{0.50}FeO₃ ceramics synthesized under high pressure // Journal of Alloys and Compounds. – 2020. – Vol. 842. – P. 155859.
– DOI: 10.1016/j.jallcom.2020.155859. IF = 5,80 (JIF). Q1 (SJR). Объем: 1,27 п.л. Вклад автора: 0,25.

Личный вклад: Интерпретация и обсуждение результатов, написание части текста статьи.

A22. Amirov A. A., Cugini F., Kamantsev A. P., Gottschall T., Solzi M., Aliev A. M., Spichkin Yu. I., Koledov V. V., Shavrov V. G. Direct measurements of the magnetocaloric effect of Fe₄₉Rh₅₁ using the mirage effect // Journal of Applied Physics. – 2020. – Vol. 127, issue 23. – P.233905. – DOI: 10.1063/5.0006355. IF: 2,70 (JIF). Q2 (SJR). Объем: 0,80 п.л. Вклад автора: 0,7.

Личный вклад: Постановка задачи, измерения МКЭ прямым методом, интерпретация и обсуждение результатов, написание основного текста статьи.

A23. Amirov A. A., Yusupov D. M., Mukhuchev A. M., Zhukov A., Zhukova V., Rodionova V.V., Aliev A. M. Multiferroic polymer composite based on Heusler-type magnetic microwires

with combined magnetocaloric and magnetoelectric effects // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2020. – Vol. 510. – Р. 166884. – DOI:10.1016/j.jmmm.2020.166884. IF=2,50 (JIF). Q2 (SJR). Объем: 0,46 п.л. Вклад автора: 0,7.

Личный вклад: Формулирование идеи, постановка задачи, изготовление композитного образца, проведение измерений МКЭ и МЭ эффекта, интерпретация и обсуждение результатов, написание основного текста статьи.

А24. Амиров А. А., Макоед И. И., Юсупов Д. М. Мультикалорический эффект в феррите висмута // Челябинский физико-математический журнал. – 2020. – Т. 5, №. 2. – С. 140-149. – DOI:10.24411/2500-0101-2020-15201. IF = 0,63 (SJR). Q3 (SJR). Объем: 1,15 п.л. Вклад автора: 0,7.

Личный вклад: Формулирование идеи, обзор литературы, написание текста статьи.

А25. Амиров А. А., Юсупов Д. М., Соболев К. В. Полимерный мультикалорический композит Fe-Rh/PVDF // Письма о материалах. – 2021. – Т. 11, №. 2(42). – С. 213-217. – DOI:10.22226/2410-3535-2021-2-213-217. IF = 0,80 (JIF), Q3 (SJR). Объем: 0,57 п.л. Вклад автора: 0,7.

Личный вклад: Формулирование идеи, постановка задачи, изготовление композитного образца, проведение измерений магнитных свойств, интерпретация и обсуждение результатов, написание основного текста статьи.

- A26. Omelyanchik A., Antipova V., Gritsenko C., Kolesnikova V., Murzin D., Han Y., Turutin A. V., Kubasov I. V., Kislyuk A. M., Ilina T. S., Kiselev D. A., Voronova M. I., Malinkovich M. D., Parkhomenko Y. N., Silibin M., Kozlova E. N., Peddis D., Levada K., Makarova L., Amirov A., Rodionova V. Boosting magnetoelectric effect in polymer-based nanocomposites // Nanomaterials. 2021. Vol. 11, issue 5. P. 1154. DOI: 10.3390/nano11051154, IF = 4,40 (JIF). Q1 (SJR). Объем: 2,54 п.л. Вклад автора: 0,25. Личный вклад: Формулирование идеи, изготовление композитных образцов, проведение измерений МЭ свойств, интерпретация и обсуждение результатов, написание части текста статьи.
- A27. Amirov A. A., Gottschall T., Chirkova A. M., Aliev A. M., Baranov N. V., Skokov K. P., Gutfleisch O. Electric-field manipulation of the magnetocaloric effect in a Fe₄₉Rh₅₁/PZT composite // Journal of Physics D: Applied Physics. – 2021. – Vol. 54, issue 50. – P.505002.

– DOI: 10.1088/1361-6463/ac25ae. IF = 3,10 (JIF). Q2 (SJR). Объем: 0,8 п.л. Вклад автора: 0,6.

Личный вклад: Формулирование идеи, постановка задачи, изготовление композитного образца, проведение основных измерений по управлению МКЭ электрическим полем, интерпретация и обсуждение результатов, написание основного текста статьи.

A28. Amirov A. A., Yusupov D. M., Murliev E. K., Gritsenko C. A., Aliev A. M., Tishin A. M. Smart thermoresponsive composite activated by magnetocaloric effect // Materials Letters. – 2021. – Vol. 304. – P. 130626. – DOI: 10.1016/j.matlet.2021.130626. IF = 2,70 (JIF). Q2 (SJR). Объем: 0,46 п.л. Вклад автора: 0,7.

Личный вклад: Формулирование идеи, постановка задачи, изготовление композитного образца, проведение основных измерений по управлению свойствами полимера в магнитном поле, интерпретация и обсуждение результатов, написание основного текста статьи.

A29. Rodionov V., Amirov A., Annaorazov M., Lähderanta E., Granovsky A., Aliev A., Rodionova V., Thermal hysteresis control in Fe₄₉Rh₅₁ alloy through annealing process / Processes. – 2021. – Vol. 9, issue 5. – P. 772. – DOI:10.3390/pr9050772. IF = 3,35 (SJR), Q2 (SJR). Объем: 1,03 п.л. Вклад автора: 0,25.

Личный вклад: Интерпретация и обсуждение результатов, написание основого текста статьи.

А30. Одинцов С. А., Амиров А. А., Грачев А. А., Родионова В. В., Садовников А. В., Модовая фильтрация поверхностных магнитостатических волн в YIG/FeRh // Физика твердого тела. 2021. –Т.63, № 9. – С. 1317-1320. – DOI:10.21883/FTT.2021.09.51307.24H. IF = 0,90 (JIF). Q4 (SJR). Объем: 0,46 п.л. Вклад автора: 0,4.

Личный вклад: Формулирование идеи, постановка задачи, интерпретация и обсуждение результатов, написание части текста статьи.

А31. Амиров А. А. Современные тренды в исследовании мультикалорических материалов // Челябинский физико-математический журнал. – 2021. – Т. 6, № 1. – С. 78-86. – DOI: 10.47475/2500-0101-2021-16106. IF = 0,63 (SJR). Q3 (SJR). Объем: 1,03 п.л. Вклад автора: 1,0.

Личный вклад: Формулирование идеи, обзор литературы, написание текста статьи.

A32. Odintsov S. A., Amirov A. A., Kamantsev A. P., Grachev A. A., Rodionova V. V., Sadovnikov A. V., Tunable Spin Wave Propagation in YIG/Fe-Rh Stripe // IEEE Transactions on Magnetics. – 2022. – Vol. 58, issue 2. – P. 1-4. – DOI: 10.1109/TMAG.2021.3085402. IF = 2,1 (JIF). Q2 (SJR). Объем: 0,46 п.л. Вклад автора: 0,4.

Личный вклад: Формулирование идеи, постановка задачи, интерпретация и обсуждение результатов, написание части текста статьи.

А33. Амиров А. А., Тишин А. М., Пахомов О. В. Мультикалорики - новые материалы энергетики и стрейнтроники (обзор) // Физика твердого тела. – 2022. – Т. 64, № 4. – С. 395-411. [Переводная версия] Amirov A.A., Tishin A. M., Pakhomov O.V. Multicalorics – new materials for energy and straintronics (Review) // Physics of the Solid State. – 2022. – Vol. 64, issue 4. – Р. 395-409. – DOI: 10.21883/PSS.2022.04.53494.34s. IF = 0,9 (JIF). Q4 (SJR). Объем: 1,73 п.л. Вклад автора: 0,7.

Личный вклад: Формулирование идеи, обзор литературы, интерпретация и обсуждение результатов, написание основного текста статьи.

А34. Саломатова Е. И., Одинцов С. А., Сахаров В. К., Хивинцев Ю. В., Амиров А. А., Садовников А. В. Распространение спиновых волн в композитной структуре YIG/FeRh в виде системы связанных микроволноводов // Физика твердого тела. – 2022. – Т. 64, № 9. – С. 1263-1266. [Переводная версия] Salomatova E. I, Odintsov S. A., Sakharov V. K., Khivintsev Yu. V., Amirov A. A., Sadovnikov A. V. Spin wave propagation in a YIG/FeRh composite structure as a system of coupled microwaveguides // Physics of the Solid State. – 2022. – Vol. 64, issue 9. – Р. 1255-1258. –DOI: 10.21883/PSS.2022.09.54161.12HH. IF = 0,9 (JIF). Q4 (SJR). Объем: 0.46 п.л. Вклад автора: 0,3.

Личный вклад: Формулирование идеи, постановка задачи, интерпретация и обсуждение результатов, написание части текста статьи

А35. Тааев Т. А., Амиров А. А., Алиев А. М., Чиркова А., Солдатов И. В., Шефер Р. Исследование магнитного фазового перехода сплава Fe₄₉Rh₅₁ с использованием Керрмикроскопии // Физика металлов и металловедение. – 2022. – Т. 123, № 4. – С. 430-435. [Переводная версия] Тааеv Т. А., Amirov A. A., Aliev A. M., Chirkova A., Soldatov I. V., Schäfer R. Kerr microscopy study of magnetic phase transition in Fe₄₉Rh₅₁ // Physics of Metals and Metallography. – 2022. – Vol. 123, issue 4. – Р. 402-406. – DOI:10.1134/S0031918X22040123. IF = 1,10 (JIF). Q3 (SJR). Объем: 0,57 п.л. Вклад автора: 0,4.

Личный вклад: Формулирование идеи, постановка задачи, интерпретация и обсуждение результатов, написание части текста статьи.

A36. Sobolev K., Kolesnikova V., Omelyanchik A., Alekhina Y., Antipova V., Makarova L., Peddis D., Raikher Y. L., Levada K., Amirov A., Rodionova V. Effect of Piezoelectric BaTiO₃ Filler on Mechanical and Magnetoelectric Properties of Zn_{0.25}Co_{0.75} Fe₂O₄/PVDF-TrFE Composites // Polymers. – 2022. – Vol. 14, issue 22. – P. 4807. – DOI: 10.3390/polym14224807. IF = 4,70 (JIF). Q1 (SJR). Объем: 1,84 п.л. Вклад автора: 0,3.

Личный вклад: Формулирование идеи, изготовление композитных образцов, измерения магнитоэлектрических свойств, интерпретация и обсуждение результатов, написание части текста статьи.

- A37. Orudzhev F., Alikhanov N. M., Amirov A. A., Rabadanova A., Selimov D., Shuaibov A., Gulakhmedov R., Abdurakhmanov M., Magomedova A., Ramazanov S., Sobola D., Giraev K., Amirov A. M., Rabadanov K., Gadzhimagomedov S., Rabadanov M., Rodionova V. Porous hybrid PVDF/BiFeO₃ smart composite with magnetic, piezophotocatalytic, and light-emission properties // Catalysts. 2023. Vol. 13, issue 5. P. 874. DOI: 10.3390/catal13050874. IF = 3,80 (JIF). Q2 (SJR) Объем: 2,42 п.л. Вклад автора: 0,25. *Личный вклад: Изготовление композитных образцов, написание части текста статьи.*
- A38. Amirov A.A., Anokhin A.S., Talanov M.V., Sokolovskiy V.V., Kutzhanov M.K., Huang H., Reznichenko L.A., Es'kov A.V., Aliev A.M. Multicaloric Effect in 0–3-Type MnAs/PMN–PT Composites // Journal of Composites Science. 2023. Vol. 7, issue 9. P. 400. DOI: 10.3390/jcs7090400. IF = 3,00 (JIF). Q2 (SJR). Объем: 2,07 п.л. Вклад автора: 0,6.

Личный вклад: Формулирование идеи, постановка задачи, изготовление композитных образцов, измерения магнитных и магнитокалорических свойств, интерпретация и обсуждение результатов, написание основного текста статьи.

A39. Kamantsev A.P., Amirov A.A., Zaporozhets V.D., Gribanov I.F., Golovchan A.V., Valkov V.I., Pavlukhina O.O., Sokolovskiy V.V., Buchelnikov V.D., Aliev A.M., Koledov V.V. Effect of magnetic field and hydrostatic pressure on metamagnetic isostructural phase transition and multicaloric response of Fe₄₉Rh₅₁ alloy // Metals. – 2023. – Vol. 13, issue 5. – P. 956. – DOI: 10.3390/met13050956. IF = 2,96 (SJR), Q1 (SJR). Объем: 1,38 п.л. Вклад автора: 0,5.

Личный вклад: Формулирование идеи, постановка задачи, интерпретация и обсуждение результатов, написание части текста статьи.

A40. Shao C., **Amirov A. A.**, Huang H. A review on different theoretical models of electrocaloric effect for refrigeration // Frontiers in Energy. – 2023. – Vol. 17, issue 4. – P.478-503. – DOI: 10.1007/s11708-023-0884-6. IF = 3,10 (JIF), Q2 (SJR). Объем: 3,00 п.л. Вклад автора: 0,3.

Личный вклад: Интерпретация и обсуждение результатов, написание части текста статьи.

А41. Каманцев А. П., Амиров А. А., Юсупов Д. М., Головчан А. В., Ковалёв О. Е., Комлев А. С., Алиев А. М. Магнитокалорический эффект в композитах на основе La(Fe, Mn,Si)₁₃H_x: эксперимент и теория // Физика металлов и металловедение. – 2023. – Т. 124, № 11. – С. 1074-1085. [Переводная версия] Каmantsev А. Р., Amirov А. А., Yusupov D. M., Golovchan A. V., Kovalev O. E., Komlev A. S., Aliev A. M. Magnetocaloric Effect in La(Fe,Mn,Si)₁₃H_x Based Composites: Experiment and Theory // Physics of Metals and Metallography. – 2023. – Vol. 124. – Р. 1121-1131. – DOI: 10.1134/S0031918X23601695. IF = 1,10 (JIF). Q3 (SJR). Объем: 1,27 п.л. Вклад автора: 0,5.

Личный вклад: Формулирование идеи, постановка задачи, изготовление композитных образцов, расчеты МКЭ косвенными методами, проведение измерений МКЭ методами ИК-термометрии, интерпретация результатов, написание части текста статьи. А42. Каманцев А. П., Амиров А. А., Юсупов Д. М., Бутвина Л. Н., Кошкидько Ю. С., Головчан А. В., Вальков В. И., Алиев А. М., Коледов В. В., Шавров В. Г. Современные бесконтактные оптические методы измерения магнитокалорического эффекта // Физика металлов и металловедение. – 2023. – Т. 124, № 11. – С. 1025-1043. [Переводная версия] Kamantsev A. P., Amirov A. A., Yusupov D. M., Butvina L. N., Koshkid'ko Y. S., Golovchan A. V., Valkov V. I., Aliev A. M., Koledov V. V., Shavrov V. G. Advanced non-contact optical methods for measuring the magnetocaloric effect // Physics of Metals and Metallography. – 2023. – Vol. 124. – P. 1075-1091. – DOI: 10.1134/S0031918X23601646. IF = 1,10 (JIF). Q3 (SJR). Объем: 1,96 п.л. Вклад автора: 0,5.

Личный вклад: Формулирование идеи, проведение измерений МКЭ методом ИКтермометрии, интерпретация результатов, написание части текста статьи.

A43. Amirov A., Samsonov D. Demonstration of the multicaloric effect in a laboratory prototype // Journal of Applied Physics. – 2024. – Vol. 136, issue 5. – Р. 053902. – DOI: 10.1063/5.0221231. IF = 2,70 (JIF). Q2 (SJR). Объем: 1,27 п.л. Вклад автора: 0,7.

Личный вклад: Формулирование идеи, постановка задачи, сборка прототипа, проведение измерений, интерпретация результатов, написание основного текста статьи.

A44. Amirov A. A., Koliushenkov M. A., Mukhuchev A. A., Yusupov D. M., Govorina V. V., Neznakhin D. S., Govor G. A., Aliev A. M. Multicaloric response tuned by electric field in cylindrical MnAs/PZT magnetoelectric composite // Journal of Applied Physics. – 2024. – Vol. 136, issue 11. – P. 113903. – DOI: 10.1063/5.0231720. IF=2,70 (JIF). Q2 (SJR). Объем: 0,92 п.л. Вклад автора: 0,6.

Личный вклад: Формулирование идеи, постановка задачи, изготовление композитного образца, измерения намагниченности, линейного расширения, МКЭ, интерпретация и обсуждение результатов, написание основного текста статьи.

A45. Govorina V. V., Amirov A. A., Stashkova L. A., Govor G. A., Neznakhin D. S. Anisotropy of the Magnetocaloric effect in MnAs single crystal // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2024. – Vol. 609. – Р. 172483. – DOI: 10.1016/j.jmmm.2024.172483. IF = 2,50 (JIF). Q2 (SJR). Объем: 0,57 п.л. Вклад автора: 0,4.

Личный вклад: Постановка задачи, интерпретация и обсуждение результатов, написание части текста статьи

A46. Amirov A.A., Chirkova A.M., Volegov A. S., Komlev A. S., Baranov N. V., Aliev A. M. Degradation of the magnetocaloric effect in Fe₄₈Rh₅₂ alloys under cyclic magnetic field // Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics. – 2024. – Vol. 88, issue S2 – P. S269 – S274. – DOI:10.1134/S1062873824709383. IF = 0,53 (JIF). Q4 (SJR). Объем: 0,69 п.л. Вклад автора: 0,5.

Личный вклад: Постановка задачи, интерпретация и обсуждение результатов, написание части текста статьи.

A47. Amirov, A. A., Permyakova, E. S., Yusupov, D. M., Savintseva, I. V., Murliev, E. K., Rabadanov, K. S, Popov A. L., Chirkova A. M., Aliev A. M. Thermoresponsive PNIPAM/FeRh smart composite activated by a magnetic field for doxorubicin release // ACS Applied Engineering Materials. – 2025. – Vol. 3, issue 2. – P.410-418 – DOI: 10.1021/acsaenm.4c00730. IF = - (JIF). - (SJR). Объем: 0,92 п.л. Вклад автора: 0,7.

Личный вклад: Формулирование идеи, постановка задачи, изготовление композитного образца, разработка установки, проведение экспериментов с наблюдением сброса лекарства, интерпретация и обсуждение результатов, написание основного текста статьи.

A48. Amirov A. A., Koliushenkov M. A., Yusupov D. M., Murliev E. K., Chirkova A. M., Kamantsev A. P. A model of a "smart" thermoresponsive composite with convertible surface geometry controlled by the magnetocaloric effect // Journal Composites Science. – 2025. – Vol. 9, issue 3. – P.97. – DOI: 10.3390/jcs9030097. IF = 3,00 (JIF). Q2 (SJR). Объем: 1,03 п.л. Вклад автора: 0,6.

Личный вклад: Формулирование идеи, постановка задачи, изготовление композитного образца, интерпретация и обсуждение результатов, написание основного текста статьи.

Иные публикации:

Монографии

A49. Amirov A. Magnetic Materials and Technologies for Medical Applications. В 11 т. Т. 15. Multiferroic, magnetic, and magnetoelectric nanomaterials for medical applications; ред. Tishin A. – 1-е издание. – Woodhead Publishing Series in Electronic and Optical Materials. –2021. – 662 с. – ISBN: 9780128225325. Объем: 2,54 п.л. Вклад автора: 1.

Личный вклад: Обзор литературы, написание основного текста главы

*«Journal Impact Factor» по базе данных Journal Citation Reports по состоянию на начало 2025 года.

** «Citations per document (2 years)» по базе данных Scimago Journal & Country Rank по состоянию на начало 2025 года.

Список литературы

- 1. Kitanovski A., Tušek J., Tomc U., Plaznik U., Ožbolt M., Poredoš A. Magnetocaloric energy conversion From theory to applications. Springer Cham., 2015. 456 p.
- Klinar K., Law J.Y., Franco V., Moya X., Kitanovski A. Perspectives and Energy Applications of Magnetocaloric, Pyromagnetic, Electrocaloric, and Pyroelectric Materials // Advanced Energy Materials. - 2024. - Vol. 14. - P. 2401739. -DOI:10.1002/aenm.202401739.
- 3. Moya X., Kar-Narayan S., Mathur N.D. Caloric materials near ferroic phase transitions // Nature Materials. 2014. Vol. 13, № 5. P. 439–450. DOI:10.1038/nmat3951.
- 4. *Amirov A.A., Tishin A. M., Pakhomov O.V. Multicalorics --- new materials for energy and straintronics (R e v i e w) // Physics of the Solid State. 2022. Vol. 64, № 4. P. 383. DOI:10.21883/pss.2022.04.53494.34s.
- 5. Greco A., Masselli C. Electrocaloric cooling: A review of the thermodynamic cycles, materials, models, and devices // Magnetochemistry. 2020. Vol. 6, № 4. P. 1–31. DOI:10.3390/magnetochemistry6040067.
- 6. Cazorla C. Novel mechanocaloric materials for solid-state cooling applications // Applied Physics Reviews. 2019. Vol. 6, № 4. DOI:10.1063/1.5113620.
- Tishin A.M., Spichkin Y.I. The magnetocaloric effect and its applications // The Magnetocaloric Effect and its Applications. - 2016. - P. 1–475. -DOI:10.1887/0750309229.
- Stern-Taulats E., Castán T., Mañosa L., Planes A., Mathur N.D., Moya X. Multicaloric materials and effects // MRS Bulletin. - 2018. - Vol. 43, № 4. - P. 295–299. -DOI:10.1557/mrs.2018.72.
- 9. Schmid H. Multi-ferroic magnetoelectrics // Ferroelectrics. 1994. Vol. 162, № 1. P. 317–338. DOI:10.1080/00150199408245120.
- 10. Aizu K. Possible Species of Ferromagnetic, Ferroelectric, and Ferroelastic Crystals // Physical Review B. 1970. Vol. 2, № 3. P. 754–772. DOI:10.1103/PhysRevB.2.754.
- Bukharaev A.A., Zvezdin A.K., Pyatakov A.P., Fetisov Y.K. Straintronics: a new trend in micro- and nanoelectronics and material science // Physics-Uspekhi. - 2018. - Vol. 188, № 12. - P. 1288–1330. - DOI:10.3367/ufnr.2018.01.038279.
- 12. Nan C.-W., Bichurin M.I., Dong S., Viehland D., Srinivasan G. Multiferroic magnetoelectric composites: Historical perspective, status, and future directions // Journal of Applied Physics. 2008. Vol. 103, № 3. P. 31101. DOI:10.1063/1.2836410.
- 13. Cohen L.F. Contributions to Hysteresis in Magnetocaloric Materials // Physica Status Solidi B. 2018. Vol. 255, № 2. DOI:10.1002/pssb.201700317.
- Stern-Taulats E., Castán T., Planes A., Lewis L.H., Barua R., Pramanick S., Majumdar S., Mañosa L. Giant multicaloric response of bulk Fe₄₉Rh₅₁ // Physical Review B. - 2017. -Vol. 95, № 10. - DOI:10.1103/PhysRevB.95.104424.

- 15. *Amirov A.A. Modern trends in studies of multicaloric materials // Челябинский Физико-Математический Журнал. - 2021. - Vol. 6, № 1. - Р. 78–86. - DOI:10.47475/2500-0101-2021-16106.
- *Shao C., Amirov A.A., Huang H. A review on different theoretical models of electrocaloric effect for refrigeration // Frontiers in Energy Research. - 2023. – Vol. 17. – P. 478–503. - DOI:10.1007/s11708-023-0884-6.
- 17. Vopson M.M. The multicaloric effect in multiferroic materials // Solid State Communications. 2012. Vol. 152, № 23. P. 2067–2070. DOI:10.1016/j.ssc.2012.08.016.
- Mañosa L., González-Alonso D., Planes A., Bonnot E., Barrio M., Tamarit J.-L., Aksoy S., Acet M. Giant solid-state barocaloric effect in the Ni–Mn–In magnetic shape-memory alloy // Nature Materials. 2010. Vol. 9, № 6. P. 478–481. DOI:10.1038/nmat2731.
- Planes A., Castán T., Saxena A. Thermodynamics of multicaloric effects in multiferroics // Philosophical Magazine. - 2014. - Vol. 94, № 17. - P. 1893–1908. -DOI:10.1080/14786435.2014.899438.
- Stern-Taulats E., Planes A., Lloveras P., Barrio M., Tamarit J.-L., Pramanick S., Majumdar S., Frontera C., Mañosa L. Barocaloric and magnetocaloric effects in Fe49Rh51 // Physical Review B. 2014. Vol. 89, № 21. P. 214105. DOI:10.1103/PhysRevB.89.214105.
- Stern-Taulats E., Gràcia-Condal A., Planes A., Lloveras P., Barrio M., Tamarit J.L., Pramanick S., Majumdar S., Mañosa L. Reversible adiabatic temperature changes at the magnetocaloric and barocaloric effects in Fe49Rh51 // Applied Physics Letters. - 2015. -Vol. 107, № 15. - DOI:10.1063/1.4933409.
- Gràcia-Condal A., Stern-Taulats E., Planes A., Mañosa L. Caloric response of Fe49Rh51 subjected to uniaxial load and magnetic field // Physical Review Materials. 2018. Vol. 2, № 8. DOI:10.1103/PhysRevMaterials.2.084413.
- Старков А.С., Старков И.А. Мультикалорический эффект в твердом теле: новые аспекты // Журнал экспериментальной и теоретической физики. - 2015. - Vol. 146, № 2. - Р. 297–303. - DOI:10.7868/s0044451014080082.
- Starkov I.A., Starkov A.S. A generalized thermodynamic theory of the multicaloric effect in single-phase solids // International Journal of Solids and Structures. - 2016. - Vol. 100– 101. - P. 187–194. - DOI:10.1016/j.ijsolstr.2016.08.015.
- Starkov A.S., Starkov I.A. Multicaloric effect in finite-dimensional multiphase structures // 2019 IEEE International Symposium on Applications of Ferroelectrics (ISAF). - IEEE, 2019. - P. 1–3. - DOI:10.1109/ISAF43169.2019.9034927.
- 26. Флёров И.Н., Михалёва Е.А., Горев М.В., Карташев А.В. Калорические и мультикалорические эффекты в кислородных ферроиках и мультиферроиках // Физика твердого тела. - 2015. - Vol. 53, № 3. - Р. 421–431.
- Mikhaleva E., Flerov I., Kartashev A., Gorev M., Cherepakhin A., Sablina K., Mikhashenok N., Volkov N., Shabanov A. Caloric effects and phase transitions in ferromagnetic-ferroelectric composites xLa0.7Pb0.3MnO3-(1-x)PbTiO3 // Journal of Materials Research. - 2013. - Vol. 28, № 24. - P. 3322–3331. - DOI:10.1557/jmr.2013.360.

- 28. Hou H., Qian S., Takeuchi I. Materials, physics and systems for multicaloric cooling // Nature Reviews Materials. 2022. Vol. 7, № 8. P. 633–652. DOI:10.1038/s41578-022-00428-x.
- Gottschall T., Gràcia-Condal A., Fries M., Taubel A., Pfeuffer L., Mañosa L., Planes A., Skokov K.P., Gutfleisch O. A multicaloric cooling cycle that exploits thermal hysteresis // Nature Materials. - 2018. - Vol. 17, № 10. - P. 929–934. - DOI:10.1038/s41563-018-0166-6.
- Khomskii D. Classifying multiferroics: Mechanisms and effects // Physics. 2009. Vol. 2. - P. 20. - DOI:10.1103/physics.2.20.
- Ursic H., Bobnar V., Malic B., Filipic C., Vrabelj M., Drnovsek S., Jo Y., Wencka M., Kutnjak Z. A multicaloric material as a link between electrocaloric and magnetocaloric refrigeration // Scientific Reports. - 2016. - Vol. 6, № May. - P. 1–5. -DOI:10.1038/srep26629.
- 32. Balli M., Roberge B., Fournier P., Jandl S. Review of the magnetocaloric effect in RMnO3 and RMn2O5 multiferroic crystals // Crystals. 2017. Vol. 7, № 2. DOI:10.3390/cryst7020044.
- Wagh A.A., Suresh K.G., Anil Kumar P.S., Elizabeth S. Low temperature giant magnetocaloric effect in multiferroic GdMnO3 single crystals // Journal of Physics D: Applied Physics. - 2015. - Vol. 48, № 13. - P. 135001. - DOI:10.1088/0022-3727/48/13/135001.
- Liu W., Gottschall T., Scheibel F., Bykov E., Aubert A., Fortunato N., Beckmann B., Döring A.M., Zhang H., Skokov K., Gutfleisch O. A matter of performance and criticality: A review of rare-earth-based magnetocaloric intermetallic compounds for hydrogen liquefaction // Journal of Alloys and Compounds. - 2024. - Vol. 995. - P. 174612. -DOI:10.1016/j.jallcom.2024.174612.
- 35. Ramachandran B., Rao M.S.R. Low temperature magnetocaloric effect in polycrystalline BiFeO3 ceramics // Applied Physics Letters. 2009. Vol. 95, № 14. DOI:10.1063/1.3242411.
- Zheng G.P., Uddin S., Zheng X., Yang J. Structural and electrocaloric properties of multiferroic-BiFeO3 doped 0.94Bi0.5Na0.5TiO3-0.06BaTiO3 solid solutions // Journal of Alloys and Compounds. - 2016. - Vol. 663. - P. 249–255. -DOI:10.1016/j.jallcom.2015.12.056.
- Dey K., Indra A., Majumdar S., Giri S. Critical behavior and reversible magnetocaloric effect in multiferroic MnCr2O4 // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 2017.
 Vol. 435. P. 15–20. DOI:10.1016/j.jmmm.2017.03.068.
- 38. Edström A., Ederer C. Prediction of a Giant Magnetoelectric Cross-Caloric Effect around a Tetracritical Point in Multiferroic SrMnO3 // Physical Review Letters. 2020. Vol. 124, № 16. DOI:10.1103/PhysRevLett.124.167201.
- 39. Maurel L., Marcano N., Prokscha T., Langenberg E., Blasco J., Guzmán R., Suter A., Magén C., Morellón L., Ibarra M.R., Pardo J.A., Algarabel P.A. Nature of antiferromagnetic order in epitaxially strained multiferroic SrMnO3 thin films // Physical

Review B - Condensed Matter and Materials Physics. - 2015. - Vol. 92, № 2. - DOI:10.1103/PhysRevB.92.024419.

- 40. Zakharov A. Crystal lattice parameter and structural distortions in Fe-Rh alloy at phase transitions // Fizika Metallov i Metallovedenie. 1967. Vol. 24, № 1. P. 84–90.
- Kouvel J.S., Hartelius C.C. Anomalous Magnetic Moments and Transformations in the Ordered Alloy FeRh // Proceedings of the Seventh Conference on Magnetism and Magnetic Materials. - 1962. - P. 1343–1344. - DOI:10.1007/978-1-4899-6391-8_133.
- Nikitin S.A., Myalikgulyev G., Tishin A.M., Annaorazov M.P., Asatryan K.A., Tyurin A.L. The magnetocaloric effect in Fe₄₉Rh₅₁ compound // Physics Letters A. 1990. Vol. 148, № 6–7. P. 363–366. DOI:10.1016/0375-9601(90)90819-A.
- 43. Nikitin S.A., Myalikgulyev G., Annaorazov M.P., Tyurin A.L., Myndyev R.W., Akopyan S.A. Giant elastocaloric effect in FeRh alloy // Physics Letters A. 1992. Vol. 171, № 3– 4. - P. 234–236. - DOI:10.1016/0375-9601(92)90432-L.
- 44. Fujita A., Fujieda S., Hasegawa Y., Fukamichi K. Itinerant-electron metamagnetic transition and large magnetocaloric effects in La(FexSi1-x)13 compounds and their hydrides // Physical Review B. 2003. Vol. 67, № 10. P. 104416. DOI:10.1103/PhysRevB.67.104416.
- 45. Lovell E., Bez H.N., Boldrin D.C., Nielsen K.K., Smith A., Bahl C.R.H., Cohen L.F. The La(Fe,Mn,Si)13Hz magnetic phase transition under pressure // Physica Status Solidi Rapid Research Letters. 2017. Vol. 11, № 8. DOI:10.1002/pssr.201700143.
- Gràcia-Condal A., Gottschall T., Pfeuffer L., Gutfleisch O., Planes A., Mañosa L. Multicaloric effects in metamagnetic Heusler Ni-Mn-In under uniaxial stress and magnetic field // Applied Physics Reviews. - 2020. - Vol. 7, № 4. - P. 041406. -DOI:10.1063/5.0020755.
- Chirkova A., Bittner F., Nenkov K., Baranov N.V., Schultz L., Nielsch K., Woodcock T.G. The effect of the microstructure on the antiferromagnetic to ferromagnetic transition in FeRh alloys // Acta Materialia. - 2017. - Vol. 131. - P. 31–38. -DOI:10.1016/j.actamat.2017.04.005.
- Albertini F., Kamarád J., Arnold Z., Pareti L., Villa E., Righi L. Pressure effects on the magnetocaloric properties of Ni-rich and Mn-rich Ni2MnGa alloys // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. - 2007. - Vol. 316, № 2, Special Issue. - P. 364–367. -DOI:10.1016/j.jmmm.2007.03.020.
- 49. Gama S., Coelho A.A., De Campos A., Magnus A., Carvalho G., Gandra F.C.G., Von Ranke P.J., De Oliveira N.A. Pressure-induced colossal magnetocaloric effect in MnAs // Physical Review Letters. 2004. Vol. 93, № 23. DOI:10.1103/PhysRevLett.93.237202.
- 50. Patel S., Kumar M. Influence of grain size on the electrocaloric and pyroelectric properties in non-reducible BaTiO3 ceramics // AIP Advances. 2020. Vol. 10, № 8. DOI:10.1063/5.0017348.
- 51. Kim B.C., Cheon C. II. Electro-caloric effects in the BaTiO3-based solid solution ceramics // Journal of the Korean Ceramic Society. - 2020. - Vol. 57, № 5. - P. 578–584. - DOI:10.1007/s43207-020-00053-w.

- 52. Marathe M., Renggli D., Sanlialp M., Karabasov M.O., Shvartsman V.V., Lupascu D.C., Grünebohm A., Ederer C. Electrocaloric effect in BaTiO3 at all three ferroelectric transitions: Anisotropy and inverse caloric effects // Physical Review B. - 2017. - Vol. 96, № 1. - P. 014102. - DOI:10.1103/PhysRevB.96.014102.
- 53. Liu Y., Wei J., Janolin P.-E., Infante I.C., Lou X., Dkhil B. Giant room-temperature barocaloric effect and pressure-mediated electrocaloric effect in BaTiO3 single crystal // Applied Physics Letters. 2014. Vol. 104, № 16. DOI:10.1063/1.4873162.
- 54. Stern-Taulats E., Lloveras P., Barrio M., Defay E., Egilmez M., Planes A., Tamarit J.L., Mañosa L., Mathur N.D., Moya X. Inverse barocaloric effects in ferroelectric BaTiO3 ceramics // APL Materials. 2016. Vol. 4, № 9. DOI:10.1063/1.4961598.
- 55. Moya X., Stern-Taulats E., Crossley S., González-Alonso D., Kar-Narayan S., Planes A., Mañosa L., Mathur N.D. Giant Electrocaloric Strength in Single-Crystal BaTiO3 // Advanced Materials. - 2013. - Vol. 25, № 9. - P. 1360–1365. -DOI:10.1002/adma.201203823.
- 56. Bai Y., Ding K., Zheng G.P., Shi S.Q., Cao J.L., Qiao L. The electrocaloric effect around the orthorhombic-tetragonal first-order phase transition in BaTiO3 // AIP Advances. 2012. Vol. 2, № 2. DOI:10.1063/1.4732146.
- Chauhan A., Patel S., Vaish R. Multicaloric effect in Pb(Mn1/3Nb2/3)O3-32PbTiO3 single crystals // Acta Materialia. - 2015. - Vol. 89. - P. 384–395. -DOI:10.1016/j.actamat.2015.01.070.
- 58. Binek C., Burobina V. Near-room-temperature refrigeration through voltage-controlled entropy change in multiferroics // Applied Physics Letters. 2013. Vol. 102, № 3. DOI:10.1063/1.4788690.
- Mikhaleva E., Eremin E., Flerov I., Kartashev A., Sablina K., Mikhashenok N. Magnetization and magnetocaloric effect in La0.7Pb0.3MnO3 ceramics and 0.85(La0.7Pb0.3MnO3)-0.15(PbTiO3) composite // Journal of Materials Research. - 2014.
 Vol. 30, № 2. - P. 278–285. - DOI:10.1557/jmr.2014.369.
- 60. Liu Y., Phillips L.C., Mattana R., Bibes M., Barthélémy A., Dkhil B. Large reversible caloric effect in FeRh thin films via a dual-stimulus multicaloric cycle // Nature Communications. 2016. Vol. 7. DOI:10.1038/ncomms11614.
- 61. Zhao R., Huang H., He W., Wang H., Jafri H.M., Wang J., Ma X. Tunable temperature dependence of electric-field-control multicaloric effects // Journal of Alloys and Compounds. 2019. Vol. 806. P. 1491–1496. DOI:10.1016/j.jallcom.2019.07.291.
- Cherifi R.O., Ivanovskaya V., Phillips L.C., Zobelli A., Infante I.C., Jacquet E., Garcia V., Fusil S., Briddon P.R., Guiblin N., Mougin A., Ünal A.A., Kronast F., Valencia S., Dkhil B., Barthélémy A., Bibes M. Electric-field control of magnetic order above room temperature. // Nature Materials. - 2014. - Vol. 13, № 4. - P. 345–351. -DOI:10.1038/nmat3870.
- Hu Q.B., Li J., Wang C.C., Zhou Z.J., Cao Q.Q., Zhou T.J., Wang D.H., Du Y.W. Electric field tuning of magnetocaloric effect in FeRh0.96Pd0.04/PMN-PT composite near room temperature // Applied Physics Letters. 2017. Vol. 110, № 22. P. 222408. DOI:10.1063/1.4984901.

- 64. Moya X., Hueso L.E., Maccherozzi F., Tovstolytkin A.I., Podyalovskii D.I., Ducati C., Phillips L.C., Ghidini M., Hovorka O., Berger A., Vickers M.E., Defay E., Dhesi S.S., Mathur N.D. Giant and reversible extrinsic magnetocaloric effects in La0.7Ca0.3MnO3 films due to strain // Nature Materials. 2013. Vol. 12, № 1. P. 52–58. DOI:10.1038/nmat3463.
- 65. Gong Y.Y., Wang D.H., Cao Q.Q., Liu E.K., Liu J., Du Y.W. Electric field control of the magnetocaloric effect // Advanced Materials. 2015. Vol. 27, № 5. P. 801–805. DOI:10.1002/adma.201404725.
- 66. Vopson M.M. The multicaloric effect in multiferroic materials // Solid State Communications. 2012. Vol. 152, № 23. P. 2067–2070. DOI:10.1016/j.ssc.2012.08.016.
- Czernuszewicz A., Kaleta J., Lewandowski D. Multicaloric effect: Toward a breakthrough in cooling technology // Energy Conversion and Management. - 2018. - Vol. 178. - P. 335– 342. - DOI:10.1016/j.enconman.2018.10.025.
- 68. Gottschall T., Bykov E., Gràcia-Condal A., Beckmann B., Taubel A., Pfeuffer L., Gutfleisch O., Mañosa L., Planes A., Skourski Y., Wosnitza J. Advanced characterization of multicaloric materials in pulsed magnetic fields // Journal of Applied Physics. 2020. Vol. 127, № 18. DOI:10.1063/5.0006079.
- Hou H., Finkel P., Staruch M., Cui J., Takeuchi I. Ultra-low-field magneto-elastocaloric cooling in a multiferroic composite device // Nature Communications. 2018. Vol. 9, № 1. P. 4075. DOI:10.1038/s41467-018-06626-y.
- 70. Olabi A.G., Grunwald A. Design and application of magnetostrictive materials // Materials and Design. 2008. Vol. 29, № 2. P. 469–483. DOI:10.1016/j.matdes.2006.12.016.
- 71. Tishin A., Rochev J., Gorelov A. Magnetic carrier and medical preparation for controllable delivery and release of active substances, a method of production and method of treatment using thereof: patent US 9,017,713, B2. USA, 2015.
- Zverev V.I., Pyatakov A.P., Shtil A.A., Tishin A.M. Novel applications of magnetic materials and technologies for medicine // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 2018. Vol. 459. P. 182–186. DOI:10.1016/j.jmmm.2017.11.032.
- Tishin A.M., Spichkin Y.I., Zverev V.I., Egolf P.W. A review and new perspectives for the magnetocaloric effect: New materials and local heating and cooling inside the human body // International Journal of Refrigeration. - 2016. - Vol. 68. - P. 177–186. -DOI:10.1016/j.ijrefrig.2016.04.020.
- 74. *Amirov A. Multiferroic, magnetic, and magnetoelectric nanomaterials for medical applications // Magnetic Materials and Technologies for Medical Applications. 2021. P. 469–484. DOI:10.1016/B978-0-12-822532-5.00003-0.
- 75. Komlev A.S., Gimaev R.R., Zverev V.I. Smart magnetocaloric coatings for implants: Controlled drug release for targeted delivery // Physics Open. - 2021. - Vol. 7. - P. 100063.
 - DOI:10.1016/j.physo.2021.100063.
- Barbic M., Dodd S.J., Morris H.D., Dilley N., Marcheschi B., Huston A., Harris T.D., Koretsky A.P. Magnetocaloric materials as switchable high contrast ratio MRI labels //

Magnetic Resonance in Medicine. - 2019. - Vol. 81, № 4. - P. 2238–2246. - DOI:10.1002/mrm.27615.

- 77. Barbic M., Dodd S.J., ElBidweihy H., Dilley N.R., Marcheschi B., Huston A.L., Morris H.D., Koretsky A.P. Multifield and inverse-contrast switching of magnetocaloric high contrast ratio MRI labels // Magnetic Resonance in Medicine. 2021. Vol. 85, № 1. P. 506–517. DOI:10.1002/mrm.28400.
- Cao Y., Yuan Y., Shang Y., Zverev V.I., Gimaev R.R., Barua R., Hadimani R.L., Mei L., Guo G., Fu H. Phase transition and magnetocaloric effect in particulate Fe-Rh alloys // Journal of Materials Science. - 2020. - Vol. 55, № 27. - P. 13363–13371. -DOI:10.1007/s10853-020-04921-y.
- Sun S., Anders S., Thomson T., Baglin J.E.E., Toney M.F., Hamann H.F., Murray C.B., Terris B.D. Controlled Synthesis and Assembly of FePt Nanoparticles // Journal of Physical Chemistry B. - 2003. - Vol. 107, № 23. - P. 5419–5425. -DOI:10.1021/jp027314o.
- Koshkid'ko Y.S., Dilmieva E.T., Cwik J., Rogacki K., Kowalska D., Kamantsev A.P., Koledov V.V., Mashirov A.V., Shavrov V.G., Valkov V.I., Golovchan A.V., Sivachenko A.P., Shevyrtalov S.N., Rodionova V.V., Shchetinin I.V., Sampath V. Giant reversible adiabatic temperature change and isothermal heat transfer of MnAs single crystals studied by direct method in high magnetic fields // Journal of Alloys and Compounds. - 2019. -Vol. 798. - P. 810–819. - DOI:10.1016/j.jallcom.2019.05.246.
- Kamantsev A.P., Koledov V.V., Mashirov A.V., Dilmieva E.T., Shavrov V.G., Cwik J., Tereshina I.S. Magnetocaloric effect of gadolinium at adiabatic and quasi-isothermal conditions in high magnetic fields // Solid State Phenomena. - 2015. - Vol. 233–234. - P. 216–219. - DOI:10.4028/www.scientific.net/SSP.233-234.216.
- 82. Morrish A.H. The Physical Principles of Magnetism // Wiley-IEEE Press. Piscataway: IEEE Press. 1965. Vol. 1, № 1. P. 1–700. DOI:10.1002/9780470546581.
- Tocado L., Palacios E., Burriel R. Direct measurement of the magnetocaloric effect in Tb5Si2Ge2 // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. - 2005. - Vol. 290-291 PA. -P. 719–722. - DOI:10.1016/j.jmmm.2004.11.347.
- Marcos J., Casanova F., Batlle X., Labarta A., Planes A., Mañosa L. A high-sensitivity differential scanning calorimeter with magnetic field for magnetostructural transitions // Review of Scientific Instruments. 2003. Vol. 74, № 11. P. 4768–4771. DOI:10.1063/1.1614857.
- 85. Moya X., Mañosa L., Planes A., Krenke T., Duman E., Acet M., Wassermann E.F. Calorimetric study of the inverse magnetocaloric effect in ferromagnetic Ni–Mn–Sn // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. - 2007. - Vol. 316, № 2. - P. e572–e574. -DOI:10.1016/j.jmmm.2007.03.024.
- 86. Jeppesen S., Linderoth S., Pryds N., Kuhn L.T., Jensen J.B. Indirect measurement of the magnetocaloric effect using a novel differential scanning calorimeter with magnetic field // Review of Scientific Instruments. 2008. Vol. 79, № 8. DOI:10.1063/1.2957611.
- Porcari G., Cugini F., Fabbrici S., Pernechele C., Albertini F., Buzzi M., Mangia M., Solzi M. Convergence of direct and indirect methods in the magnetocaloric study of first order

transformations: The case of Ni-Co-Mn-Ga Heusler alloys // Physical Review B. - 2012. - Vol. 86, № 10. - P. 104432. - DOI:10.1103/PhysRevB.86.104432.

- Sanlialp M., Shvartsman V.V., Lupascu D.C., Molin C., Gebhardt S. Direct electrocaloric measurements using a differential scanning calorimeter // 2015 Joint IEEE International Symposium on the Applications of Ferroelectric (ISAF), International Symposium on Integrated Functionalities (ISIF), and Piezoelectric Force Microscopy Workshop (PFM). -IEEE, 2015. - P. 159–162. - DOI:10.1109/ISAF.2015.7172694.
- Sanlialp M., Shvartsman V.V., Acosta M., Dkhil B., Lupascu D.C. Strong electrocaloric effect in lead-free 0.65Ba(Zr0.2Ti0.8)O3-0.35(Ba0.7Ca0.3)TiO3 ceramics obtained by direct measurements // Applied Physics Letters. 2015. Vol. 106, № 6. DOI:10.1063/1.4907774.
- 90. Casanova F., Batlle X., Labarta A., Marcos J., Mañosa L., Planes A. Entropy change and magnetocaloric effect in (formula presented) // Physical Review B Condensed Matter and Materials Physics. 2002. Vol. 66, № 10. P. 1–4. DOI:10.1103/PhysRevB.66.100401.
- Moya X., Mañosa L., Planes A., Aksoy S., Acet M., Wassermann E.F., Krenke T. Cooling and heating by adiabatic magnetization in the Ni50Mn34In16 magnetic shape-memory alloy // Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics. - 2007. - Vol. 75, № 18. - P. 184412. - DOI:10.1103/PhysRevB.75.184412.
- 92. Levitin R.Z., Snegireva V.V., Kopylov A.V., Lagutin A.S., Gerber A. Magnetic method of magnetocaloric effect determination in high pulsed magnetic fields // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 1997. Vol. 170, № 1–2. P. 223–227. DOI:10.1016/S0304-8853(96)00688-9.
- 93. Kohama Y., Marcenat C., Klein T., Jaime M. AC measurement of heat capacity and magnetocaloric effect for pulsed magnetic fields // Review of Scientific Instruments. 2010. Vol. 81, № 10. DOI:10.1063/1.3475155.
- Kihara T., Katakura I., Tokunaga M., Matsuo A., Kawaguchi K., Kondo A., Kindo K., Ito W., Xu X., Kainuma R. Optical imaging and magnetocaloric effect measurements in pulsed high magnetic fields and their application to Ni–Co–Mn–In Heusler alloy // Journal of Alloys and Compounds. 2013. Vol. 577. P. S722–S725. DOI:10.1016/j.jallcom.2012.02.018.
- Gottschall T., Kuz'min M.D., Skokov K.P., Skourski Y., Fries M., Gutfleisch O., Zavareh M.G., Schlagel D.L., Mudryk Y., Pecharsky V., Wosnitza J. Magnetocaloric effect of gadolinium in high magnetic fields // Physical Review B. 2019. Vol. 99, № 13. P. 134429. DOI:10.1103/PhysRevB.99.134429.
- 96. Sample H.H., Neuringer L.J., Rubin L.G. Low temperature thermometry in high magnetic fields. III. Carbon resistors (0.5–4.2 K); thermocouples. // Review of Scientific Instruments. 1974. Vol. 45, № 1. P. 64–73. DOI:10.1063/1.1686450.
- 97. McDonald D.W. Temperature measurement error due to the effects of time varying magnetic fields on thermocouples with ferromagnetic thermoelements // Review of Scientific Instruments. 1977. Vol. 48, № 8. P. 1106–1107. DOI:10.1063/1.1135194.

- 98. Kollie T.G., Anderson R.L., Horton J.L., Roberts M.J. Large thermocouple thermometry errors caused by magnetic fields // Review of Scientific Instruments. 1977. Vol. 48, № 5. P. 501–511. DOI:10.1063/1.1135063.
- 99. Shir F., Mavriplis C., Bennett L.H. Effect of Magnetic Field Dynamics on the Copper-Constantan thermocouple performance // Instrumentation Science and Technology. 2005.
 Vol. 33, № 6. P. 661–671. DOI:10.1080/10739140500311239.
- 100.Koshkid'ko Y.S., Ćwik J., Ivanova T.I., Nikitin S.A., Miller M., Rogacki K. Magnetocaloric properties of Gd in fields up to 14 T // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 2017. Vol. 433. P. 234–238. DOI:10.1016/j.jmmm.2017.03.027.
- 101. Aliev A.M. Direct magnetocaloric effect measurement technique in alternating magnetic fields // ArXiv. 2014. https://doi.org/10.48550/arXiv.1409.6898.
- 102. Aliev A.M., Batdalov A.B., Khanov L.N., Koledov V.V., Shavrov V.G., Tereshina I.S., Taskaev S.V. Magnetocaloric effect in some magnetic materials in alternating magnetic fields up to 22 Hz // Journal of Alloys and Compounds. - 2016. - Vol. 676. - P. 601–605. -DOI:10.1016/j.jallcom.2016.03.238.
- 103. *Amirov A.A., Rodionov V.V., Starkov I.A., Starkov A.S., Aliev A.M. Magneto-electric coupling in Fe₄₈Rh₅₂-PZT multiferroic composite // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 2018. Vol. 470. P. 77–80. DOI:10.1016/j.jmmm.2018.02.064.
- 104. *Amirov A.A., Gottschall T., Chirkova A.M., Aliev A.M., Baranov N.V., Skokov K.P., Gutfleisch O. Electric-field manipulation of the magnetocaloric effect in a Fe₄₉Rh₅₁/PZT composite // Journal of Physics D: Applied Physics. 2021. Vol. 54, № 50. DOI:10.1088/1361-6463/ac25ae.
- 105.*Amirov A., Yusupov D., Komlev A., Koliushenkov M., Kamantsev A., Aliev A. Multicaloric effect in Fe₄₈Rh₅₂ alloy: case of combination magnetic field and uniaxial tension // ArXiv. 2025. https://doi.org/10.48550/arXiv.2502.18087.
- 106. Christensen D.V., Bjørk R., Nielsen K.K., Bahl C.R.H., Smith A., Clausen S. Spatially resolved measurements of the magnetocaloric effect and the local magnetic field using thermography // Journal of Applied Physics. 2010. Vol. 108, № 6. DOI:10.1063/1.3487943.
- 107. Hirayama Y., Iguchi R., Miao X.-F., Hono K., Uchida K. High-throughput direct measurement of magnetocaloric effect based on lock-in thermography technique // Applied Physics Letters. 2017. Vol. 111, № 16. P. 163901. DOI:10.1063/1.5000970.
- 108. Pereira M.J., Santos T., Correia R., Amaral J.S., Amaral V.S., Fabbrici S., Albertini F. Direct measurement and imaging of magnetocaloric effect inhomogeneities at the microscale in Ni44Co6Mn30Ga20 with infrared thermography // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 2021. Vol. 538. P. 168283. DOI:10.1016/j.jmmm.2021.168283.
- 109.Lhéritier P., Nouchokgwe Y., Kovacova V., Hong C.-H., Torelló À., Jo W., Defay E. Measuring lead scandium tantalate phase transition entropy by infrared camera // Journal of the European Ceramic Society. 2021. Vol. 41, № 14. P. 7000–7004. DOI:10.1016/j.jeurceramsoc.2021.07.002.

- 110.Morozov E., Kuznetsov D., Kalashnikov V., Victor K., Shavrov V. Thermoelastic properties and elastocaloric effect in rapidly quenched ribbons of Ti2NiCu alloy in the amorphous and crystalline state // Crystals. 2021. Vol. 11, № 8. P. 949. DOI:10.3390/cryst11080949.
- 111. *Kamantsev A.P., Amirov A.A., Yusupov D.M., Golovchan A.V., Kovalev O.E., Komlev A.S., Aliev A.M. Magnetocaloric effect in La(Fe,Mn,Si)13Hx based composites: Experiment and theory // Physics of Metals and Metallography. 2023. Vol. 124, № 11. P. 1121–1131. DOI:10.1134/S0031918X23601695.
- 112.Pereira M.J., Santos T., Correia R., Amaral J.S., Amaral V.S., Fabbrici S., Albertini F. Mapping the magnetocaloric effect at the microscale on a ferromagnetic shape memory alloy with infrared thermography // Journal of Physics: Materials. 2023. Vol. 6, № 2. P. 024002. DOI:10.1088/2515-7639/acc13b.
- 113.Kuo P.K., Lin M.J., Reyes C.B., Favro L.D., Thomas R.L., Kim D.S., Shu-yi Zhang, Inglehart L.J., Fournier D., Boccara A.C., Yacoubi N. Mirage-effect measurement of thermal diffusivity. Part I: Experiment // Canadian Journal of Physics. - 1985. - Vol. 64, № 9. - P. 1165–1168. - DOI:10.1139/p86-202.
- 114.Boccara A.C., Fournier D., Badoz J. Thermo-optical spectroscopy: Detection by the "mirage effect" // Applied Physics Letters. 1980. Vol. 36, № 2. P. 130–132. DOI:10.1063/1.91395.
- 115.Cugini F., Porcari G., Viappiani C., Caron L., dos Santos A.O., Cardoso L.P., Passamani E.C., Proveti J.R.C., Gama S., Brück E., Solzi M. Millisecond direct measurement of the magnetocaloric effect of a Fe2P-based compound by the mirage effect // Applied Physics Letters. 2016. Vol. 108, № 1. P. 012407. DOI:10.1063/1.4939451.
- 116.Cugini F., Orsi D., Brück E., Solzi M. Direct measurement of the magnetocaloric effect on micrometric Ni-Mn-(In,Sn) ribbons by the mirage effect under pulsed magnetic field // Applied Physics Letters. 2018. Vol. 113, № 23. P. 232405. DOI:10.1063/1.5061929.
- 117.*Amirov A.A., Cugini F., Kamantsev A.P., Gottschall T., Solzi M., Aliev A.M., Spichkin Y.I., Koledov V.V., Shavrov V.G. Direct measurements of the magnetocaloric effect of Fe49Rh51 using the mirage effect // Journal of Applied Physics. 2020. Vol. 127, № 23. P. 1–7. DOI:10.1063/5.0006355.
- 118. *Kamantsev A.P., Amirov A.A., Zaporozhets V.D., Gribanov I.F., Golovchan A.V., Valkov V.I., Pavlukhina O.O., Sokolovskiy V.V., Buchelnikov V.D., Aliev A.M., Koledov V.V. Effect of magnetic field and hydrostatic pressure on metamagnetic isostructural phase transition and multicaloric response of Fe49Rh51 alloy // Metals (Basel). 2023. Vol. 13, № 5. DOI:10.3390/met13050956.
- 119.*Kamantsev A.P., Amirov A.A., Yusupov D.M., Butvina L.N., Koshkid'ko Y.S., Golovchan A.V., Valkov V.I., Aliev A.M., Koledov V.V., Shavrov V.G. Advanced non-contact optical methods for measuring the magnetocaloric effect // Physics of Metals and Metallography. 2023. Vol. 124, № 11. P. 1075–1091. DOI:10.1134/S0031918X23601646.
- 120.Kamantsev A.P., Koledov V.V., Mashirov A.V., Shavrov V.G., Yen N.H., Thanh P.T., Quang V.M., Dan N.H., Los A.S., Gilewski A., Tereshina I.S., Butvina L.N. Measurement of magnetocaloric effect in pulsed magnetic fields with the help of infrared fiber optical

temperature sensor // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. - 2017. - Vol. 440. - P. 70–73. - DOI:10.1016/j.jmmm.2016.12.063.

- 121.Döntgen J., Rudolph J., Gottschall T., Gutfleisch O., Hägele D. Millisecond dynamics of the magnetocaloric effect in a first- and second-order phase transition material // Energy Technology. 2018. Vol. 6, № 8. P. 1470–1477. DOI:10.1002/ente.201800145.
- 122.Cugini F., Porcari G., Solzi M. Non-contact direct measurement of the magnetocaloric effect in thin samples // Review of Scientific Instruments. 2014. Vol. 85, № 7. DOI:10.1063/1.4890394.
- 123. *Verbenko I.A., Gufan Y.M., Kubrin S.P., Amirov A.A., Pavelko A.A., Aleshin V.A., Shilkina L.A., Razumovskaya O.N., Reznichenko L.A., Osipenko I.A., Sarychev D.A., Batdalov A.B. The crystal and grain structure and physical properties of Bi1-XAxFeO3 (A = La, Nd) solid solutions // Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics. 2010. Vol. 74, № 8. DOI:10.3103/S1062873810080307.
- 124. *Amirov A.A., Kamilov I.K., Yusupov D.M., Reznichenko L.A., Razumovskaya O.N., Verbenko I.A. Phase transitions and magnetoelectric coupling in Bi1-xAxFeO3 (A=La, Nd) multiferroic ceramics // Physics Procedia. 2015. Vol. 75. DOI:10.1016/j.phpro.2015.12.002.
- 125.*Amirov A.A., Kamilov I.K., Batdalov A.B., Verbenko I.A., Razumovskaya O.N., Reznichenko L.A., Shilkina L.A. Magnetoelectric interactions in BiFeO3, Bi0.95Nd0.05FeO3, and Bi0.95La0.05FeO3 multiferroics // Technical Physics Letters. -2008. - Vol. 34, № 9. - P. 760–762. - DOI:10.1134/S1063785008090125.
- 126. Макоед И.И., Ревинский А.Ф., Лозенко В.В., Галяс А.И., Демиденко О.Ф., Живулько А.М., Янушкевич К.И., Мощалков В.В. Особенности поведения магнитных свойств мультиферроиков Ві_{1-х}Sm_xFeO₃, синтезированных под высоким давлением // Физика Твердого Тела. 2017. Vol. 59, № 8. Р. 1514. DOI:10.21883/ftt.2017.08.44750.447.
- 127. Matsuzawa S., Hirata K., Yoshimura T., Yoshikawa G., Miyasaka F. Numerical analysis of cold crucible induction melting employing FEM and MPS method // IEEE Transactions on Magnetics. 2013. Vol. 49, № 5. P. 1921–1924. DOI:10.1109/TMAG.2013.2244863.
- 128. Komlev A.S., Karpenkov D.Y., Gimaev R.R., Chirkova A., Akiyama A., Miyanaga T., Hupalo M.F., Aguiar D.J.M., Carvalho A.M.G., Jiménez M.J., Cabeza G.F., Zverev V.I., Perov N.S. Correlation between magnetic and crystal structural sublattices in palladiumdoped FeRh alloys: Analysis of the metamagnetic phase transition driving forces // Journal of and Compounds. 2022. Vol. 898. Alloys _ --P. 163092. DOI:10.1016/j.jallcom.2021.163092.
- 129. *Rodionov V., **Amirov A.**, Annaorazov M., Lähderanta E., Granovsky A., Aliev A., Rodionova V. Thermal hysteresis control in Fe₄₉Rh₅₁ alloy through annealing process // Processes. 2021. Vol. 9, № 5. DOI:10.3390/pr9050772.
- 130.Pochivalov K.V., Basko A.V., Kudryavtsev Y.V. Binary mixtures of semicrystalline polymers with low-molecular-mass compounds: thermal behaviour and phase structure // Russian Chemical Reviews. 2020. Vol. 89, № 3. P. 311–338. DOI:10.1070/RCR4896.

- 131. Ribeiro C., Costa C.M., Correia D.M., Nunes-Pereira J., Oliveira J., Martins P., Gonçalves R., Cardoso V.F., Lanceros-Méndez S. Electroactive poly(vinylidene fluoride)-based structures for advanced applications // Nature Protocols. 2018. Vol. 13, № 4. P. 681–704. DOI:10.1038/nprot.2017.157.
- 132.Ruan L., Yao X., Chang Y., Zhou L., Qin G., Zhang X. Properties and applications of the β phase poly(vinylidene fluoride) // Polymers (Basel). - 2018. - Vol. 10, № 3. - DOI:10.3390/polym10030228.
- 133. *Amirov A., Yusupov D., Sobolev K. Polymer Fe-Rh / PVDF multicaloric composite // Letters on Materials. - 2021. - Vol. 11, № 2. - P. 213–217. - DOI:10.22226/2410-3535-2021-2-213-217.
- 134. *Omelyanchik A., Antipova V., Gritsenko C., Kolesnikova V., Murzin D., Han Y., Turutin A.V., Kubasov I.V., Kislyuk A.M., Ilina T.S., Kiselev D.A., Voronova M.I., Malinkovich M.D., Parkhomenko Y.N., Silibin M., Kozlova E.N., Peddis D., Levada K., Makarova L., Amirov A., Rodionova V. Boosting Magnetoelectric Effect in Polymer-Based Nanocomposites // Nanomaterials. 2021. Vol. 11, № 5. P. 1154. DOI:10.3390/nano11051154.
- 135. *Sobolev K., Kolesnikova V., Omelyanchik A., Alekhina Y., Antipova V., Makarova L., Peddis D., Raikher Y.L., Levada K., Amirov A., Rodionova V. Effect of Piezoelectric BaTiO3 Filler on Mechanical and Magnetoelectric Properties of Zn0.25Co0.75Fe2O4/PVDF-TrFE Composites // Polymers (Basel). 2022. Vol. 14, № 22. P. 4807. DOI:10.3390/polym14224807.
- 136.*Orudzhev F., Alikhanov N., Amirov A., Rabadanova A., Selimov D., Shuaibov A., Gulakhmedov R., Abdurakhmanov M., Magomedova A., Ramazanov S., Sobola D., Giraev K., Amirov A., Rabadanov K., Gadzhimagomedov S., Murtazali R., Rodionova V. Porous Hybrid PVDF/BiFeO3 Smart Composite with Magnetic, Piezophotocatalytic, and Properties Light-Emission // Catalysts. -2023. _ Vol. 13. N⁰ 5. DOI:10.3390/catal13050874.
- 137.Pyatakov A.P., Zvezdin A.K. Magnetoelectric and multiferroic media // Uspekhi Fizicheskikh Nauk. - 2012. - Vol. 182, № 6. - P. 593. -DOI:10.3367/ufnr.0182.201206b.0593.
- 138.Starkov A.S., Starkov I.A. Multicaloric effect in a solid: New aspects // Journal of Experimental and Theoretical Physics. 2014. Vol. 119, № 2. P. 258–263. DOI:10.1134/S1063776114070097.
- 139.Lisenkov S., Mani B.K., Chang C.-M., Almand J., Ponomareva I. Multicaloric effect in ferroelectric PbTiO3 from first principles // Physical Review B. 2013. Vol. 87, № 22. P. 224101. DOI:10.1103/PhysRevB.87.224101.
- 140.Liu Y., Infante I.C., Lou X., Lupascu D.C., Dkhil B. Giant mechanically-mediated electrocaloric effect in ultrathin ferroelectric capacitors at room temperature // Applied Physics Letters. 2014. Vol. 104, № 1. DOI:10.1063/1.4861456.
- 141.Sgourou E.N., Panayiotatos Y., Davazoglou K., Solovjov A.L., Vovk R.V., Chroneos A. Self-Diffusion in Perovskite and Perovskite Related Oxides: Insights from Modelling // Applied Sciences. 2020. Vol. 10, № 7. P. 2286. DOI:10.3390/app10072286.

- 142. Midya A., Das S.N., Mandal P., Pandya S., Ganesan V. Anisotropic magnetic properties and giant magnetocaloric effect in antiferromagnetic RMnO3 crystals (R=Dy, Tb, Ho, and Yb) // Physical Review B Condensed Matter and Materials Physics. 2011. Vol. 84, № 23. P. 235127. DOI:10.1103/PhysRevB.84.235127.
- 143.Balli M., Fournier P., Jandl S., Gospodinov M.M. A study of the phase transition and magnetocaloric effect in multiferroic La2MnNiO6 single crystals // Journal of Applied Physics. 2014. Vol. 115, № 17. DOI:10.1063/1.4874943.
- 144.Pecharsky V.K., Gschneidner K.A. Magnetocaloric effect from indirect measurements: Magnetization and heat capacity // Journal of Applied Physics. - 1999. - Vol. 86, № 1. - P. 565–575. - DOI:10.1063/1.370767.
- 145. Arnold D. Composition-driven structural phase transitions in rare-earth-doped bifeo3 ceramics: a review // IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control. 2015. Vol. 62, № 1. P. 62–82. DOI:10.1109/TUFFC.2014.006668.
- 146. Iorgu A.I., Maxim F., Matei C., Ferreira L.P., Ferreira P., Cruz M.M., Berger D. Fast synthesis of rare-earth (Pr3+, Sm3+, Eu3+ and Gd3+) doped bismuth ferrite powders with enhanced magnetic properties // Journal of Alloys and Compounds. 2015. Vol. 629. P. 62–68. DOI:10.1016/j.jallcom.2014.12.108.
- 147.Lazenka V.V., Zhang G., Vanacken J., Makoed I.I., Ravinski A.F., Moshchalkov V.V. Structural transformation and magnetoelectric behaviour in Bi1–xGdxFeO3 multiferroics // Journal of Physics D: Applied Physics. - 2012. - Vol. 45, № 12. - P. 125002. -DOI:10.1088/0022-3727/45/12/125002.
- 148. A.K., D.V. Chemical Synthesis and Structural Properties of Nd, Gd and Dy Doped BiFeO3 Lead Free Ceramics // Journal of Powder Metallurgy and Mining. - 2017. - Vol. 06, № 01.
 - DOI:10.4172/2168-9806.1000154.
- 149.Gil-González E., Perejón A., Sánchez-Jiménez P.E., Hayward M.A., Criado J.M., Sayagués M.J., Pérez-Maqueda L.A. Characterization of mechanosynthesized Bi1-xSmxFeO3 samples unencumbered by secondary phases or compositional inhomogeneity // Journal of Alloys and Compounds. - 2017. - Vol. 711. - P. 541–551. -DOI:10.1016/j.jallcom.2017.03.289.
- 150.Chang W.S., Tu C.-S., Chen P.-Y., Chen C.-S., Lin C.-Y., Feng K.-C., Hsieh Y.L., Huang Y.H. Effects of Fe3d–O2p and Bi6sp–O2p orbital hybridizations in Nd doped BiFeO3 ceramics // Journal of Alloys and Compounds. - 2017. - Vol. 710. - P. 670–679. -DOI:10.1016/j.jallcom.2017.03.329.
- 151. Khodabakhsh M., Sen C., Khassaf H., Gulgun M.A., Misirlioglu I.B. Strong smearing and disappearance of phase transitions into polar phases due to inhomogeneous lattice strains induced by A-site doping in Bi1–xAxFeO3 (A: La, Sm, Gd) // Journal of Alloys and Compounds. - 2014. - Vol. 604. - P. 117–129. - DOI:10.1016/j.jallcom.2014.03.103.
- 152.Ravinski A.F., Makoed I.I., Triguk V.V., Lazenka V.V., Galyas A.I., Demidenko O.F., Yanushkevich K.I., Moshchalkov V.V. Magnetic properties and electronic structure of Bio.75Smo.25FeO3 multiferroic // Computational Condensed Matter. - 2018. - Vol. 14. - P. 15–19. - DOI:10.1016/j.cocom.2017.11.006.

- 153. Khomchenko V.A., Kiselev D.A., Bdikin I.K., Shvartsman V.V., Borisov P., Kleemann W., Vieira J.M., Kholkin A.L. Crystal structure and multiferroic properties of Gd-substituted BiFeO₃ // Applied Physics Letters. 2008. Vol. 93, № 26. DOI:10.1063/1.3058708.
- 154.Li Y.T., Zhang H.G., Dong X.G., Li Q., Mao W.W., Dong C.L., Ren S.L., Li X.A., Wei S.Q. Structural phase transition and magnetic properties of Er-doped BiFeO₃ nanoparticles // Journal of Physics: Conference Series. 2013. Vol. 430. P. 012108. DOI:10.1088/1742-6596/430/1/012108.
- 155.Zhang X., Sui Y., Wang X., Wang Y., Wang Z. Effect of Eu substitution on the crystal structure and multiferroic properties of BiFeO₃ // Journal of Alloys and Compounds. 2010. Vol. 507, № 1. P. 157–161. DOI:10.1016/j.jallcom.2010.07.144.
- 156.Liu S., Luo H., Yan S., Yao L., He J., Li Y., He L., Huang S., Deng L. Effect of Nd-doping on structure and microwave electromagnetic properties of BiFeO₃ // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. - 2017. - Vol. 426. - P. 267–272. -DOI:10.1016/j.jmmm.2016.11.080.
- 157.Lin Y.-H., Jiang Q., Wang Y., Nan C.-W., Chen L., Yu J. Enhancement of ferromagnetic properties in BiFeO₃ polycrystalline ceramic by La doping // Applied Physics Letters. 2007. Vol. 90, № 17. DOI:10.1063/1.2732182.
- 158.Petříček V., Dušek M., Palatinus L. Crystallographic Computing System JANA2006: General features // Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials. - 2014. - Vol. 229, № 5. - P. 345–352. - DOI:10.1515/zkri-2014-1737.
- 159. Makoed I.I., Amirov A.A., Liedienov N.A., Pashchenko A.V., Yanushkevich K.I. Predicted model of magnetocaloric effect in BiFeO₃-based multiferroics // Solid State Sciences. - 2019. - Vol. 95, № February. - DOI:10.1016/j.solidstatesciences.2019.06.009.
- 160.Singh A.K., Kaushik S.D., Kumar B., Mishra P.K., Venimadhav A., Siruguri V., Patnaik S. Substantial magnetoelectric coupling near room temperature in Bi₂Fe₄O₉ // Applied Physics Letters. 2008. Vol. 92, № 13. DOI:10.1063/1.2905815.
- 161. Alvarez G., Contreras J., Conde-Gallardo A., Montiel H., Zamorano R. Detection of paraantiferromagnetic transition in Bi₂Fe₄O₉ powders by means of microwave absorption measurements // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. - 2013. - Vol. 348. - P. 17–21. - DOI:10.1016/j.jmmm.2013.08.014.
- 162. Dmitrienko V.E., Ovchinnikova E.N., Collins S.P., Nisbet G., Beutier G., Kvashnin Y.O., Mazurenko V.V., Lichtenstein A.I., Katsnelson M.I. Measuring the Dzyaloshinskii– Moriya interaction in a weak ferromagnet // Nature Physics. - 2014. - Vol. 10, № 3. - P. 202–206. - DOI:10.1038/nphys2859.
- 163.Dzyaloshinsky I. A thermodynamic theory of "weak" ferromagnetism of antiferromagnetics // Journal of Physics and Chemistry of Solids. 1958. Vol. 4, № 4. P. 241–255. DOI:10.1016/0022-3697(58)90076-3.
- 164. Moriya T. Anisotropic Superexchange Interaction and Weak Ferromagnetism // Physical Review. 1960. Vol. 120, № 1. P. 91–98. DOI:10.1103/PhysRev.120.91.

- 165.Bombik A., Leśniewska B., Mayer J., Pacyna A.W. Crystal structure of solid solutions REFe_{1-x}(Al or Ga)_xO₃ (RE=Tb, Er, Tm) and the correlation between superexchange interaction Fe³⁺–O^{2–}–Fe³⁺ linkage angles and Néel temperature // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 2003. Vol. 257, № 2–3. P. 206–219. DOI:10.1016/S0304-8853(02)01172-1.
- 166.Hamad M.A. Theoretical work on magnetocaloric effect in La_{0.75}Ca_{0.25}MnO₃ // Journal of Advanced Ceramics. 2012. Vol. 1, № 4. P. 290–295. DOI:10.1007/s40145-012-0027-8.
- 167.*Makoed I.I., Amirov A.A., Liedienov N.A., Pashchenko A.V., Yanushkevich K.I. Predicted model of magnetocaloric effect in BiFeO₃-based multiferroics // Solid State Sciences. - 2019. - Vol. 95. - DOI:10.1016/j.solidstatesciences.2019.06.009.
- 168. Song G., Ma G.J., Su J., Wang T.X., Yang H.Y., Chang F.G. Effect of Ho³⁺ doping on the electric, dielectric, ferromagnetic properties and TC of BiFeO₃ ceramics // Ceramics International. 2014. Vol. 40, № 2. P. 3579–3587. DOI:10.1016/j.ceramint.2013.09.070.
- 169. Makoed I.I., Revinskii A.F. Specific features of the evolution of magnetic properties of bismuth ferrite modified with rare-earth element cations // Physics of the Solid State. 2015. Vol. 57, № 9. P. 1787–1792. DOI:10.1134/S1063783415090231.
- 170.Lufaso M.W., Woodward P.M. Prediction of the crystal structures of perovskites using the software program SPuDS // Acta Crystallographica Section B: Structural Science. 2001. Vol. 57, № 6. P. 725–738. DOI:10.1107/S0108768101015282.
- 171.Lufaso M.W., Woodward P.M. Using Bond Valences to Model the Structures of Ternary and Quaternary Oxides. 2013. P. 59–90. DOI:10.1007/430_2012_90.
- 172. Makoed I.I., Ravinski A.F., Gorbachuk N.I., Pashchenko A.V., Liedienov N.A., *Amirov A.A., Yusupov D.M., Janushkevich K.I. Structure and Dielectric Properties of Bio.80Gdo.20-xLaxFeO3 Multiferroics // Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics. 2018. Vol. 82, № 5. DOI:10.3103/S1062873818050210.
- 173.^{*}Makoed I.I., **Amirov A.A.**, Liedienov N.A., Pashchenko A.V., Yanushkevich K.I., Yakimchuk D.V., Kaniukov E.Y. Evolution of structure and magnetic properties in Eu_xBi_{1-x}FeO₃ multiferroics obtained under high pressure // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. - 2019. - Vol. 489. - DOI:10.1016/j.jmmm.2019.165379.
- 174. *Pashchenko A.V., Liedienov N.A., Pashchenko V.P., Prokopenko V.K., Burhovetskii V.V., Voznyak A.V., Fesych I.V., Tatarchuk D.D., Didenko Y.V., Gudymenko A.I., Kladko V.P., **Amirov A.A.**, Levchenko G.G. Modification of multifunctional properties of the magnetoresistive La_{0.6}Sr_{0.15}Bi_{0.15}Mn_{1.1-x}BxO_{3-δ} ceramics when replacing manganese with 3d-ions of Cr, Fe, Co, Ni // Journal of Alloys and Compounds. 2018. Vol. 767. P. 1117–1125. DOI:10.1016/j.jallcom.2018.07.178.
- 175.*Makoed I.I., Liedienov N.A., Pashchenko A.V., Levchenko G.G., Tatarchuk D.D., Didenko Y.V., Amirov A.A., Rimski G.S., Yanushkevich K.I. Influence of rare-earth doping on the structural and dielectric properties of orthoferrite La0.50R0.50FeO3 ceramics synthesized under high pressure // Journal of Alloys and Compounds. - 2020. - Vol. 842. -P. 155859. - DOI:10.1016/j.jallcom.2020.155859.

- 176. Khomchenko V.A., Kiselev D.A., Vieira J.M., Kholkin A.L., Sá M.A., Pogorelov Y.G. Synthesis and multiferroic properties of Bi₀.₈A₀.₂FeO₃ (A=Ca, Sr, Pb) ceramics // Applied Physics Letters. 2007. Vol. 90, № 24. DOI:10.1063/1.2747665.
- 177.Qi X., Dho J., Tomov R., Blamire M.G., MacManus-Driscoll J.L. Greatly reduced leakage current and conduction mechanism in aliovalent-ion-doped BiFeO₃ // Applied Physics Letters. 2005. Vol. 86, № 6. DOI:10.1063/1.1862336.
- 178.Chaudhari Y.A., Singh A., Abuassaj E.M., Chatterjee R., Bendre S.T. Multiferroic properties in BiFe_{1-x}Z_xO₃ (x=0.1–0.2) ceramics by solution combustion method (SCM) // Journal of Alloys and Compounds. 2012. Vol. 518. P. 51–57. DOI:10.1016/j.jallcom.2011.12.122.
- 179. *Amirov A.A., Guseynov M.M., Yusupov D.M., Abdulkadirova N.Z., Chaudhary Y.A., Bendre S.T. X-Ray Diffraction and Mössbauer Studies of the Structural Features of BiFe₁– _xZ_xO₃ Multiferroics // Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron Neutron Techniques. - 2018. - Vol. 12, № 4. - P. 732–736. - DOI:10.1134/S1027451018040031.
- 180.*Amirov A.A., Chaudhari Y.A., Bendre S.T., Chichay K.A., Rodionova V.V., Yusupov D.M., Omarov Z.M. Phase transitions and magnetoelectric coupling in BiFe_{1-x}Zn_xO₃ multiferroics // European Physical Journal B. 2018. Vol. 91, № 4. P. 63. DOI:10.1140/epjb/e2018-80557-3.
- 181.*Amirov A.A., Makoed I.I., Chaudhari Y.A., Bendre S.T., Yusupov D.M., Asvarov A.S., Liedienov N.A., Pashchenko A.V. Magnetocaloric Effect in BiFe_{1-x}Zn_xO₃ Multiferroics // Journal of Superconductivity and Novel Magnetism. - 2018. - Vol. 31, № 10. - P. 3283– 3288. - DOI:10.1007/s10948-018-4590-2.
- 182.Gholam T., Ablat A., Mamat M., Wu R., Aimidula A., Bake M.A., Zheng L., Wang J., Qian H., Wu R., Ibrahim K. Local electronic structure analysis of Zn-doped BiFeO3 powders by X-ray absorption fine structure spectroscopy // Journal of Alloys and Compounds. - 2017. - Vol. 710. - P. 843–849. - DOI:10.1016/j.jallcom.2017.03.242.
- 183.Kozakov A.T., Kochur A.G., Torgashev V.I., Googlev K.A., Kubrin S.P., Trotsenko V.G., Bush A.A., Nikolskii A.V. Bi1-xCaxFeO3- δ ($0 \le x \le 1$) ceramics: Crystal structure, phase and elemental composition, and chemical bonding from X-ray diffraction, Raman scattering, Mössbauer, and X-ray photoelectron spectra // Journal of Alloys and Compounds. - 2016. - Vol. 664. - P. 392–405. - DOI:10.1016/j.jallcom.2015.12.241.
- 184. *Amirov A.A., Kallaev S.N., Omarov Z.M., Yusupov D.M., Chaudhary Y.A., Bendre S.T., Makoed I.I. Heat capacity of nanostructured multiferroics BiFe_{1-x}Zn_xO₃ // Physics of the Solid State. 2017. Vol. 59, № 9. DOI:10.1134/S1063783417090037.
- 185. Thakuria P., Joy P.A. Enhanced magnetic parameters in the morphotropic phase boundary region of nanocrystalline multiferroic Bi_{1-x}La_xFeO₃ // Solid State Communications. 2012.
 Vol. 152, № 16. P. 1609–1612. DOI:10.1016/j.ssc.2012.05.011.
- 186. *Amirov A.A., Batdalov A.B., Kallaev S.N., Omarov Z.M., Verbenko I.A., Razumovskaya O.N., Reznichenko L.A., Shilkina L.A. Specific features of the thermal, magnetic, and dielectric properties of multiferroics BiFeO3 and Bi0.95La0.05FeO3 // Physics of the Solid State. 2009. Vol. 51, № 6. DOI:10.1134/S1063783409060183.

- 187.Huang Z.J., Cao Y., Sun Y.Y., Xue Y.Y., Chu C.W. Coupling between the ferroelectric and antiferromagnetic orders in YMnO3 // Physical Review B. 1997. Vol. 56, № 5. P. 2623–2626. DOI:10.1103/PhysRevB.56.2623.
- 188.Kimura T., Kawamoto S., Yamada I., Azuma M., Takano M., Tokura Y. Magnetocapacitance effect in multiferroic BiMnO3 // Physical Review B. 2003. Vol. 67, № 18. P. 180401. DOI:10.1103/PhysRevB.67.180401.
- 189.Smolenskii G.A., Chupis I.E. Ferroelectromagnets // Physics-Uspekhi. 1982. Vol. 137, № 7. - P. 415. - DOI:10.3367/UFNr.0137.198207b.0415.
- 190.Sun Z.H., Cheng B.L., Dai S., Cao L.Z., Zhou Y.L., Jin K.J., Chen Z.H., Yang G.Z. Dielectric property studies of multiferroic GaFeO3 // Journal of Physics D: Applied Physics. 2006. Vol. 39, № 12. P. 2481–2484. DOI:10.1088/0022-3727/39/12/001.
- 191. Yang Y., Liu J.M., Huang H.B., Zou W.Q., Bao P., Liu Z.G. Magnetoelectric coupling in ferroelectromagnet Pb(Fe1/2Nb1/2)O3 single crystals // Physical Review B Condensed Matter and Materials Physics. 2004. Vol. 70, № 13. P. 132101. DOI:10.1103/PhysRevB.70.132101.
- 192. *Calisir I., Amirov A.A., Kleppe A.K., Hall D.A. Optimisation of functional properties in lead-free BiFeO3-BaTiO3 ceramics through La3+ substitution strategy // Journal of Materials Chemistry A. 2018. Vol. 6, № 13. DOI:10.1039/c7ta09497c.
- 193.Chu Y.-H., Martin L.W., Holcomb M.B., Ramesh R. Controlling magnetism with multiferroics // Materials Today. 2007. Vol. 10, № 10. P. 16–23. DOI:10.1016/S1369-7021(07)70241-9.
- 194. *Amirov A.A., Makoed I.I., Yusupov D.M. Multicaloric effect in bismuth ferrite // Chelyabinsk Physics and Mathematical Journal. 2020. Vol. 5, № 2. P. 140–149. DOI:10.24411/2500-0101-2020-15201.
- 195.Liu H., Yang X. Theoretical prediction of electrocaloric effect based on non-linear behaviors of dielectric permittivity under temperature and electric fields // AIP Advances. - 2015. - Vol. 5, № 11. - DOI:10.1063/1.4936186.
- 196.*Taaev T.A., Amirov A.A., Aliev A.M., Chirkova A., Soldatov I.V., Schäfer R. Kerr Microscopy Study of Magnetic Phase Transition in Fe49Rh51 // Physics of Metals and Metallography. 2022. Vol. 123, № 4. P. 402–406. DOI:10.1134/S0031918X22040123.
- 197.*Kamantsev A.P., Amirov A.A., Koshkid'ko Y.S., Mejía C.S., Mashirov A.V., Aliev A.M., Koledov V.V., Shavrov V.G. Magnetocaloric Effect in Alloy Fe49Rh51 in Pulsed Magnetic Fields up to 50 T // Physics of the Solid State. 2020. Vol. 62, № 1. P. 160–163. DOI:10.1134/S1063783420010151.
- 198. *Amirov A.A., Chirkova A.M., Volegov A.S., Komlev A.S., Baranov N.V., Aliev A.M. Degradation of the Magnetocaloric Effect in Fe48Rh52 Alloys under Cyclic Magnetic Field // Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics. 2025. DOI:10.1134/S1062873824709383.

- 199.Zakharov A.I., Kadomtseva A.M., Levitin P.Z., Ponyatovskii E.G. Magnetic and magnetoelastic properties of a metamagnetic iron-rhodium alloy // Journal of Experimental and Theoretical Physics. 1964. Vol. 19, № 6. P. 1348–1353.
- 200.Zakharov A. Crystal lattice parameter and structural distortions in Fe-Rh alloy at phase transitions // Fizika Metallov i Metallovedenie. 1967. Vol. 24, № 1. P. 84–90.
- 201.Lommel J.M., Kouvel J.S. Effects of mechanical and thermal treatment on the structure and magnetic transitions in FeRh // Journal of Applied Physics. 1967. Vol. 38, № 3. P. 1263–1264. DOI:10.1063/1.1709570.
- 202. Vinokurova L.I., Vlasov A.V., Pardavi-Horváth M. Pressure effects on magnetic phase transitions in FeRh and FeRhIr alloys // Physica Status Solidi. 1976. Vol. 78, № 1. P. 353–357. DOI:10.1002/pssb.2220780136.
- 203.Hu Q.B., Li J., Wang C.C., Zhou Z.J., Cao Q.Q., Zhou T.J., Wang D.H., Du Y.W. Electric field tuning of magnetocaloric effect in FeRh0.96Pd0.04/PMN-PT composite near room temperature // Applied Physics Letters. 2017. Vol. 110, № 22. P. 1–6. DOI:10.1063/1.4984901.
- 204. Qiao K., Wang J., Hu F., Li J., Zhang C., Liu Y., Yu Z., Gao Y., Su J., Shen F., Zhou H., Bai X., Wang J., Franco V., Sun J., Shen B. Regulation of phase transition and magnetocaloric effect by ferroelectric domains in FeRh/PMN-PT heterojunctions // Acta Materialia. - 2020. - Vol. 191. - P. 51–59. - DOI:10.1016/j.actamat.2020.03.028.
- 205.Sánchez-Valdés C.F., Gimaev R.R., López-Cruz M., Sánchez Llamazares J.L., Zverev V.I., Tishin A.M., Carvalho A.M.G., Aguiar D.J.M., Mudryk Y., Pecharsky V.K. The effect of cooling rate on magnetothermal properties of Fe49Rh51 // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 2020. Vol. 498. DOI:10.1016/j.jmmm.2019.166130.
- 206.Barua R., Jiménez-Villacorta F., Lewis L.H. Towards tailoring the magnetocaloric response in FeRh-based ternary compounds // Journal of Applied Physics. 2014. Vol. 115, № 17. DOI:10.1063/1.4854975.
- 207.Tohki A., Aikoh K., Iwase A., Yoneda K., Kosugi S., Kume K., Batchuluun T., Ishigami R., Matsui T. Effect of high temperature annealing on ion-irradiation induced magnetization in FeRh thin films // Journal of Applied Physics. 2012. Vol. 111, № 7. P. 07A742. DOI:10.1063/1.3687133.
- 208. Richardson M.J., Melville D., Ricodeau J.A. Specific heat measurements on an FeRh alloy // Physics Letters A. - 1973. - Vol. 46, № 2. - P. 153–154. - DOI:10.1016/0375-9601(73)90071-6.
- 209.Levitin R., Ponomarev B. Magnetostriction of the Metamagnetic Iron-rhodium Alloy // Soviet Journal of Experimental and Theoretical Physics. 1966. Vol. 23, № 6. P. 984.
- 210. Mendive-Tapia E., Castán T. Magnetocaloric and barocaloric responses in magnetovolumic systems // Physical Review B Condensed Matter and Materials Physics. 2015. Vol. 91, № 22. DOI:10.1103/PhysRevB.91.224421.
- 211. Gruner M.E., Entel P. Simulation of the (p, T) phase diagram of the temperature-driven metamagnet α -FeRh // Phase Transitions. 2005. Vol. 78, No 1–3. P. 209–217. DOI:10.1080/01411590412331316582.

- 212.Ponomarev B.K. Investigation of the antiferro-ferromagnetism transition in an FeRh alloy in a pulsed magnetic field up to 300 kOe // Soviet Physics JETP. 1973. Vol. 36. P. 105–107.
- 213. Annaorazov M.P., Asatryan K.A., Myalikgulyev G., Nikitin S.A., Tishin A.M., Tyurin A.L. Alloys of the FeRh system as a new class of working material for magnetic refrigerators // Cryogenics (Guildf). 1992. Vol. 32, № 10. P. 867–872. DOI:10.1016/0011-2275(92)90352-B.
- 214. Aliev A.M., Batdalov A.B., Khanov L.N., Kamantsev A.P., Koledov V.V., Mashirov A.V., Shavrov V.G., Grechishkin R.M., Kaul A.R., Sampath V. Reversible magnetocaloric effect in materials with first order phase transitions in cyclic magnetic fields: Fe48Rh52 and Sm0.6Sr0.4MnO3 // Applied Physics Letters. - 2016. - Vol. 109, № 20. -DOI:10.1063/1.4968241.
- 215.Kamenev V.I., Kamenev K.V., Todris B.M., Zavadskii E.A., Varyukhin V.N., Baranov N.V. Effect of pressure on magnetic phases of (Fe1-xNi x)49Rh51 // High Pressure Research. 2003. Vol. 23, № 1-2 SPEC. ISS. P. 195–199. DOI:10.1080/0895795031000147722.
- 216.Batdalov A.B., Aliev A.M., Khanov L.N., Kamantsev A.P., Mashirov A.V., Koledov V.V., Shavrov V.G. Specific heat, electrical resistivity, and magnetocaloric study of phase transition in Fe48Rh52 alloy // Journal of Applied Physics. - 2020. - Vol. 128, № 1. -DOI:10.1063/1.5135320.
- 217.*Amirov A.A., Starkov A.S., Starkov I.A., Kamantsev A.P., Rodionov V.V. Electric field controlled magnetic phase transition in Fe49Rh51 based magnetoelectric composites // Letters on Materials. - 2018. - Vol. 8, № 3. - P. 353–357. - DOI:10.22226/2410-3535-2018-3-353-357.
- 218. Val'kov V.I., Varyukhin D.V., Golovchan A.V., Gribanov I.F., Sivachenko A.P., Kamenev V.I., Todris B.M. Influence of pressure on the stability of the magnetically ordered states in alloys of the system Mn2-xFexAs0.5P 0.5 // Low Temperature Physics. 2008. Vol. 34, № 9. P. 734–745. DOI:10.1063/1.2973713.
- 219. Wien T.U., Hauptstrage W. Ab Initio Molecular-Dynamics Simulation of the Liquid-Metal-Amorphous-Semiconductor Transition in Germanium // Physical Review B. 1994.
 Vol. 49, № 20. P. 14251–14269.
- 220.Kresse G., Furthmüller J. Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set // Computational Materials Science. 1996. Vol. 6, № 1. P. 15–50. DOI:10.1016/0927-0256(96)00008-0.
- 221.Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple // Physical Review Letters. 1996. Vol. 77, № 18. P. 3865–3868. DOI:10.1103/PhysRevLett.77.3865.
- 222.Sun J., Ruzsinszky A., Perdew J. Strongly Constrained and Appropriately Normed Semilocal Density Functional // Physical Review Letters. 2015. Vol. 115, № 3. DOI:10.1103/PhysRevLett.115.036402.
- 223.Togo A., Oba F., Tanaka I. First-principles calculations of the ferroelastic transition between rutile-type and CaCl2-type SiO2 at high pressures // Physical Review B -

Condensed Matter and Materials Physics. - 2008. - Vol. 78, № 13. - DOI:10.1103/PhysRevB.78.134106.

- 224. Otero-De-La-Roza A., Luaña V. Gibbs2: A new version of the quasi-harmonic model code. I. Robust treatment of the static data // Computational Physics Communications. - 2011. -Vol. 182, № 8. - P. 1708–1720. - DOI:10.1016/j.cpc.2011.04.016.
- 225.Otero-De-La-Roza A., Abbasi-Pérez D., Luaña V. Gibbs2: A new version of the quasiharmonic model code. II. Models for solid-state thermodynamics, features and implementation // Computational Physics Communications. 2011. Vol. 182, № 10. P. 2232–2248. DOI:10.1016/j.cpc.2011.05.009.
- 226.Kamantsev A.P., Koledov V.V., Mashirov A.V., Dilmieva E.T., Shavrov V.G., Cwik J., Tereshina I.S., Lyange M.V., Khovaylo V.V., Porcari G., Topic M. Properties of metamagnetic alloy Fe48Rh52 in high magnetic fields // Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics. - 2015. - Vol. 79, № 9. - P. 1086–1088. -DOI:10.3103/S1062873815090105.
- 227.Zheng Z.G., Chen X.L., Liu J.Y., Wang H.Y., Da S., Qiu Z.G., Zeng D.C. Dynamical response of Gadolinium in alternating magnetic fields up to 9Hz // International Journal of Refrigeration. 2023. Vol. 146. P. 100–107. DOI:10.1016/j.ijrefrig.2022.11.034.
- 228.Zhao B., Hu X., Dong F., Wang Y., Wang H., Tan W., Huo D. The Magnetic Properties and Magnetocaloric Effect of Pr0.7Sr0.3MnO3 Thin Film Grown on SrTiO3 Substrate // Materials (Basel). 2023. Vol. 16, № 1. DOI:10.3390/ma16010075.
- 229.Isaacs E.B., Wolverton C. Performance of the strongly constrained and appropriately normed density functional for solid-state materials // Physical Review Materials. 2018. Vol. 2, № 6. DOI:10.1103/PhysRevMaterials.2.063801.
- 230.Ekholm M., Gambino D., Jönsson H.J.M., Tasnádi F., Alling B., Abrikosov I.A. Assessing the SCAN functional for itinerant electron ferromagnets // Physical Review B. 2018. Vol. 98, № 9. DOI:10.1103/PhysRevB.98.094413.
- 231.Buchelnikov V.D., Sokolovskiy V.V., Miroshkina O.N., Zagrebin M.A., Nokelainen J., Pulkkinen A., Barbiellini B., Lähderanta E. Correlation effects on ground-state properties of ternary Heusler alloys: First-principles study // Physical Review B. - 2019. - Vol. 99, № 1. - DOI:10.1103/PhysRevB.99.014426.
- 232.Baigutlin D.R., Sokolovskiy V.V., Miroshkina O.N., Zagrebin M.A., Nokelainen J., Pulkkinen A., Barbiellini B., Pussi K., Lähderanta E., Buchelnikov V.D., Zayak A.T. Electronic structure beyond the generalized gradient approximation for Ni2MnGa // Physical Review B. - 2020. - Vol. 102, № 4. - DOI:10.1103/PhysRevB.102.045127.
- 233.Buchelnikov V.D., Sokolovskiy V.V., Miroshkina O.N., Baigutlin D.R., Zagrebin M.A., Barbiellini B., Lähderanta E. Prediction of a Heusler alloy with switchable metal-to-half-metal behavior // Physical Review B. 2021. Vol. 103, № 5. DOI:10.1103/PhysRevB.103.054414.
- 234. Wolloch M., Gruner M.E., Keune W., Mohn P., Redinger J., Hofer F., Suess D., Podloucky R., Landers J., Salamon S., Scheibel F., Spoddig D., Witte R., Roldan Cuenya B., Gutfleisch O., Hu M.Y., Zhao J., Toellner T., Alp E.E., Siewert M., Entel P., Pentcheva R., Wende H. Impact of lattice dynamics on the phase stability of metamagnetic FeRh:

Bulk and thin films // Physical Review B. - 2016. - Vol. 94, № 17. - DOI:10.1103/PhysRevB.94.174435.

- 235.Belov M.P., Syzdykova A.B., Abrikosov I.A. Temperature-dependent lattice dynamics of antiferromagnetic and ferromagnetic phases of FeRh // Physical Review B. 2020. Vol. 101, № 13. DOI:10.1103/PhysRevB.101.134303.
- 236. Vieira R.M., Eriksson O., Bergman A., Herper H.C. High-throughput compatible approach for entropy estimation in magnetocaloric materials: FeRh as a test case // Journal of Alloys and Compounds. - 2021. - Vol. 857. - DOI:10.1016/j.jallcom.2020.157811.
- 237.Komlev A.S., Makarin R.A., Skokov K.P., Chirkova A.M., Gimaev R.R., Zverev V.I., Baranov N.V., Perov N.S. Tuning Magnetocaloric Effect in Ternary FeRh-Based Alloys by Slight Doping // Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science. - 2023. - Vol. 54, № 10. - P. 3683–3690. - DOI:10.1007/s11661-023-07138-1.
- 238. Komlev A.S., Karpenkov D.Y., Kiselev D.A., Ilina T.S., Chirkova A., Gimaev R.R., Usami T., Taniyama T., Zverev V.I., Perov N.S. Ferromagnetic phase nucleation and its growth evolution in FeRh thin films // Journal of Alloys and Compounds. 2021. Vol. 874. DOI:10.1016/j.jallcom.2021.159924.
- 239.Komlev A.S., Makarin R.A., Ilina T.S., Kiselev D.A., Chirkova A.M., Kulesh N.A., Volegov A.S., Zverev V.I., Perov N.S. 3D time-resolved analysis of the evolution metamagnetic phase transition in FeRh system. 2022. DOI:10.48550/arXiv.2211.15984.
- 240.Komlev A.S., Makarin R.A., Maltseva V.E., Zverev V.I., Volegov A.S., Perov N.S. Magnetoresistance Features at the Magnetic Field-Induced Phase Transition in FeRh Thin Films // Journal of Mathematical and Fundamental Sciences. 2023. Vol. 55, № 1. P. 16–28. DOI:10.5614/j.math.fund.sci.2023.55.1.2.
- 241.Nikitin S.A., Annaorazov M.P., Bodriakov V.Y., Tyurin A.L. Giant anomalies of the Young's modulus and internal friction of FeRh alloy above the AFM-FM transition point // Physics Letters A. 1993. Vol. 176, № 3–4. P. 275–278. DOI:10.1016/0375-9601(93)91050-F.
- 242. Gràcia-Condal A., Planes A., Mañosa L., Wei Z., Guo J., Soto-Parra D., Liu J. Magnetic and structural entropy contributions to the multicaloric effects in Ni-Mn-Ga-Cu // Physical Review Materials. - 2022. - Vol. 6, № 8. - P. 084403. -DOI:10.1103/PhysRevMaterials.6.084403.
- 243.Bonnot E., Romero R., Mañosa L., Vives E., Planes A. Elastocaloric effect associated with the martensitic transition in shape-memory alloys // Physical Review Letters. 2008. Vol. 100, № 12. DOI:10.1103/PhysRevLett.100.125901.
- 244. Cong D., Xiong W., Planes A., Ren Y., Mañosa L., Cao P., Nie Z., Sun X., Yang Z., Hong X., Wang Y. Colossal Elastocaloric Effect in Ferroelastic Ni-Mn-Ti Alloys // Physical Review Letters. 2019. Vol. 122, № 25. DOI:10.1103/PhysRevLett.122.255703.
- 245. Mohammadpourfazeli S., Arash S., Ansari A., Yang S., Mallick K., Bagherzadeh R. Future prospects and recent developments of polyvinylidene fluoride (PVDF) piezoelectric polymer; fabrication methods, structure, and electro-mechanical properties // RSC Advances. 2023. Vol. 13, № 1. P. 370–387. DOI:10.1039/D2RA06774A.

- 246. Wan C., Bowen C.R. Multiscale-structuring of polyvinylidene fluoride for energy harvesting: the impact of molecular-, micro- and macro-structure // Journal of Materials Chemistry A. 2017. Vol. 5, № 7. P. 3091–3128. DOI:10.1039/C6TA09590A.
- 247.Guo S., Duan X., Xie M., Aw K.C., Xue Q. Composites, Fabrication and Application of Polyvinylidene Fluoride for Flexible Electromechanical Devices: A Review // Micromachines. 2020. Vol. 11, № 12. P. 1076. DOI:10.3390/mi11121076.
- 248. *Starkov I., **Amirov A.**, Khanov L., Starkov A. Magnetobarocaloric effect in (1x)La0.85Ag0.15MnO3–(x) 0.67PNN-0.33PT magnetoelectric composite // Ferroelectrics. - 2020. - Vol. 569, № 1. - P. 222–226. - DOI:10.1080/00150193.2020.1822680.
- 249.Kamilov I.K., Gamzatov A.G., Aliev A.M., Batdalov A.B., Aliverdiev A.A., Abdulvagidov S.B., Melnikov O.V., Gorbenko O.Y., Kaul A.R. Magnetocaloric effect in La1-xAgyMnO3 (y ≤ x): direct and indirect measurements // Journal of Physics D: Applied Physics. 2007. Vol. 40, № 15. P. 4413-4417. DOI:10.1088/0022-3727/40/15/004.
- 250.Swartz S.L., Shrout T.R. Fabrication of perovskite lead magnesium niobate // Materials Research Bulletin. - 1982. - Vol. 17, № 10. - P. 1245–1250. - DOI:10.1016/0025-5408(82)90159-3.
- 251.Talanov M.V., Shilkina L.A., Verbenko I.A., Reznichenko L.A. Impact of Ba2+ on structure and piezoelectric properties of PMN-PZN-PNN-PT ceramics near the morphotropic phase boundary // Journal of the American Ceramic Society. 2015. Vol. 98, № 3. P. 838–847. DOI:10.1111/jace.13371.
- 252. Marenkin S.F., Trukhan V.M., Fedorchenko I.V., Trukhanov S.V., Shoukavaya T.V. Magnetic and electrical properties of Cd3As2 + MnAs composite // Russian Journal of Inorganic Chemistry. 2014. Vol. 59, № 4. P. 355–359. DOI:10.1134/S0036023614040111.
- 253.Marenkin S.F., Aronov A.N., Fedorchenko I.V., Zheludkevich A.L., Khoroshilov A.V., Vasil'ev M.G., Kozlov V.V. Ferromagnetic-to-Paramagnetic Phase Transition of MnAs Studied by Calorimetry and Magnetic Measurements // Inorganic Materials. - 2018. - Vol. 54, № 9. - P. 863–867. - DOI:10.1134/S002016851809008X.
- 254.Fedorchenko I.V., Ril A.I., Marenkin S.F., Rabinovich O.I., Legotin S.A., Didenko S.I., Skupiňski P., Kilanski L., Dobrowolski W. Phase diagram of the ZnSiAs2–MnAs system
 // Journal of Crystal Growth. - 2017. - Vol. 468. - P. 683–687. -DOI:10.1016/j.jcrysgro.2016.10.029.
- 255.Aliev A.M., Khanov L.N., Gamzatov A.G., Batdalov A.B., Kurbanova D.R., Yanushkevich K.I., Govor G.A. Giant magnetocaloric effect in MnAs1-xPx in a cyclic magnetic field: Lattice and magnetic contributions and degradation of the effect // Applied Physics Letters. - 2021. - Vol. 118, № 7. - DOI:10.1063/5.0038500.
- 256.Es'kov A.V., Belyavskii P.Y., Anokhin A.S., Pakhomov O.V., Semenov A.A., Myl'nikov I.L., Nikitin A.A., Bui M.T., Cherkasskii M.A., Plotnikov V.V. Experimental investigation of the electrocaloric response in ferroelectric materials // Technical Physics. 2016. Vol. 61, № 7. P. 1112–1114. DOI:10.1134/S1063784216070112.

- 257. Anokhin A.S., Es'kov A.V., Pakhomov O.V., Semenov A.A., Lähderanta E., Tselev A., Kholkin A.L. Investigation of time and frequency characteristics of the electrocaloric response in ferroelectric materials // Journal of Physics: Conference Series. 2020. Vol. 1697, № 1. DOI:10.1088/1742-6596/1697/1/012195.
- 258.Kuhrt C., Schittny T. Magnetic B-T Phase Diagram of Anion Substituted MnAs. Magnetocaloric experiments // Physica Status Solidi. - 1985. - Vol. 91, № 105. - P. 105– 113. - DOI:10.1002/pssa.2210910114.
- 259.*Amirov A.A., Anokhin A.S., Talanov M.V., Sokolovskiy V.V., Kutzhanov M.K., Huang H., Reznichenko L.A., Es'kov A.V., Aliev A.M. Multicaloric Effect in 0–3-Type MnAs/PMN–PT Composites // Journal of Composites Science. 2023. Vol. 7, № 9. DOI:10.3390/jcs7090400.
- 260. Uchino K., Nomura S. Critical Exponents Of The Dielectric Constants In Diffused-Phase-Transition Crystals // Ferroelectrics. - 1982. - Vol. 44, № 1. - P. 55–61. - DOI:10.1080/00150198208260644.
- 261.Burns G., Dacol F.H. Glassy polarization behavior in ferroelectric compounds Pb(Mg1/3Nb2/3)O3 and Pb(Zn1/3Nb2/3)O3 // Solid State Communications. 1983. Vol. 48, № 10. P. 853–856. DOI:10.1016/0038-1098(83)90132-1.
- 262.Pytlik L., Zięba A. Magnetic phase diagram of MnAs // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 1985. Vol. 51, № 1–3. P. 199–210. DOI:10.1016/0304-8853(85)90018-6.
- 263.Goodenough J.B., Kafalas J.A. High-pressure study of the first-order phase transition in MnAs // Physical Review. 1967. Vol. 157, № 2. P. 389–395. DOI:10.1103/PhysRev.157.389.
- 264. Wada H., Tanabe Y. Giant magnetocaloric effect of MnAs1-xSbx // Applied Physics Letters. 2001. Vol. 79, № 20. P. 3302–3304. DOI:10.1063/1.1419048.
- 265.Peräntie J., Tailor H.N., Hagberg J., Jantunen H., Ye Z.G. Electrocaloric properties in relaxor ferroelectric (1-x)Pb(Mg1/3Nb2/3)O3-xPbTiO3 system // Journal of Applied Physics. 2013. Vol. 114, № 17. DOI:10.1063/1.4829012.
- 266.Saranya D., Chaudhuri A.R., Parui J., Krupanidhi S.B. Electrocaloric effect of PMN-PT thin films near morphotropic phase boundary // Bulletin of Materials Science. 2009. Vol. 32, № 3. P. 259–262. DOI:10.1007/s12034-009-0039-3.
- 267.Goupil F. Le, Berenov A., Axelsson A.K., Valant M., Alford N.M.N. Direct and indirect electrocaloric measurements on ⟨001⟩ PbMg1/3Nb2/3O3-30PbTiO3 single crystals // Journal of Applied Physics. 2012. Vol. 111, № 12. DOI:10.1063/1.4730338.
- 268. Vrabelj M., Uršič H., Kutnjak Z., Rožič B., Drnovšek S., Benčan A., Bobnar V., Fulanović L., Malič B. Large electrocaloric effect in grain-size-engineered 0.9Pb(Mg1/3Nb2/3)O3-0.1PbTiO3 // Journal of the European Ceramic Society. 2016. Vol. 36, № 1. P. 75–80.
 DOI:10.1016/j.jeurceramsoc.2015.09.031.
- 269. Chauhan A., Patel S., Vaish R. Enhanced electrocaloric effect in pre-stressed ferroelectric materials // Energy Technology. 2015. Vol. 3, № 2. P. 177–186. DOI:10.1002/ente.201402185.

- 270. Gottschall T., Benke D., Fries M., Taubel A., Radulov I.A., Skokov K.P., Gutfleisch O. A Matter of Size and Stress: Understanding the First-Order Transition in Materials for Solid-State Refrigeration // Advanced Functional Materials. 2017. Vol. 27, № 32. P. 1606735. DOI:10.1002/adfm.201606735.
- 271.Flerov I.N., Mikhaleva E.A., Gorev M.V., Kartashev A.V. Caloric and multicaloric effects in oxygen ferroics and multiferroics // Physics of the Solid State. 2015. Vol. 57, № 3. P. 429–441. DOI:10.1134/S1063783415030075.
- 272. Tocado L., Palacios E., Burriel R. Entropy determinations and magnetocaloric parameters in systems with first-order transitions: Study of MnAs // Journal of Applied Physics. 2009.
 Vol. 105, № 9. DOI:10.1063/1.3093880.
- 273.Fujieda S., Hasegawa Y., Fujita A., Fukamichi K. Thermal transport properties of magnetic refrigerants La(FexSi1-x)13 and their hydrides, and Gd5Si2Ge2 and MnAs // Journal of Applied Physics. 2004. Vol. 95, № 5. P. 2429–2431. DOI:10.1063/1.1643774.
- 274. Uršič H., Vrabelj M., Fulanović L., Bradeško A., Drnovšek S., Malič B. Specific heat capacity and thermal conductivity of the electrocaloric (1-x)Pb(Mg1/3Nb2/3)O3-xPbTiO3 ceramics between room temperature and 300°C // Informacije MIDEM. 2015. Vol. 45, № 4. P. 260–265.
- 275.Tachibana M., Takayama-Muromachi E. Thermal conductivity and heat capacity of the relaxor ferroelectric [PbMg1/3Nb2/3O3]1-x[PbTiO3]x // Physical Review B Condensed Matter and Materials Physics. 2009. Vol. 79, № 10. DOI:10.1103/PhysRevB.79.100104.
- 276.*Andrade V.M., Amirov A., Yusupov D., Pimentel B., Barroca N., Pires A.L., Belo J.H., Pereira A.M., Valente M.A., Araújo J.P., Reis M.S. Multicaloric effect in a multiferroic composite of Gd5(Si,Ge)4 microparticles embedded into a ferroelectric PVDF matrix // Scientific Reports. - 2019. - Vol. 9, № 1. - DOI:10.1038/s41598-019-54635-8.
- 277.Kim G.H., Hong S.M., Seo Y. Piezoelectric properties of poly(vinylidene fluoride) and carbon nanotube blends: β-phase development // Physical Chemistry Chemical Physics. 2009. Vol. 11, № 44. P. 10506–10512. DOI:10.1039/b912801h.
- 278.Belo J.H., Pereira A.M., Ventura J., Oliveira G.N.P., Araújo J.P., Tavares P.B., Fernandes L., Algarabel P.A., Magen C., Morellon L., Ibarra M.R. Phase control studies in Gd5Si2Ge2 giant magnetocaloric compound // Journal of Alloys and Compounds. 2012.
 Vol. 529. P. 89–95. DOI:10.1016/j.jallcom.2012.02.164.
- 279.Misra S., Miller G.J. On the distribution of tetrelide atoms (Si, Ge) in Gd5(SixGe1-x)4 // Journal of Solid State Chemistry. - 2006. - Vol. 179, № 8. - P. 2290–2297. -DOI:10.1016/j.jssc.2006.03.001.
- 280. Salimi A., Yousefi A.A. Conformational changes and phase transformation mechanisms in PVDF solution-cast films // Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics. 2004. Vol. 42, № 18. P. 3487–3495. DOI:10.1002/polb.20223.
- 281.Cai X., Lei T., Sun D., Lin L. A critical analysis of the α, β and γ phases in poly(vinylidene fluoride) using FTIR // RSC Advances. 2017. Vol. 7, № 25. P. 15382–15389. DOI:10.1039/c7ra01267e.
- 282.Pecharsky V.K., Gschneidner K.A. Gd5(SixGe1-x)4: An extremum material // Advanced Materials. 2001. Vol. 13, № 9. P. 683–686. DOI:10.1002/1521-4095(200105)13:9<683::AID-ADMA683>3.0.CO;2-O.
- 283.Pecharsky V.K., Gschneidner K.A. Phase relationships and crystallography in the pseudobinary system Gd5Si4-Gd5Ge4 // Journal of Alloys and Compounds. 1997. Vol. 260, № 1–2. P. 98–106. DOI:10.1016/S0925-8388(97)00143-6.
- 284.Imamura W., Coelho A.A., Kupfer V.L., Carvalho A.M.G., Zago J.G., Rinaldi A.W., Favaro S.L., Alves C.S. A new type of magnetocaloric composite based on conductive polymer and magnetocaloric compound // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. - 2017. - Vol. 425. - P. 65–71. - DOI:10.1016/j.jmmm.2016.10.120.
- 285.Mago G., Kalyon D.M., Fisher F.T. Membranes of polyvinylidene fluoride and PVDF nanocomposites with carbon nanotubes via immersion precipitation // Journal of Nanomaterials. 2008. Vol. 2008, № 1. DOI:10.1155/2008/759825.
- 286.ELmezayyen A.S., Reicha F.M., El-Sherbiny I.M., Zheng J., Xu C. Significantly enhanced electroactive β phase crystallization and UV-shielding properties in PVDF nanocomposites flexible films through loading of ATO nanoparticles: Synthesis and formation mechanism // European Polymer Journal. 2017. Vol. 90. P. 195–208. DOI:10.1016/j.eurpolymj.2017.02.036.
- 287.Gregorio R. Determination of the α, β, and γ crystalline phases of poly(vinylidene fluoride) films prepared at different conditions // Journal of Applied Polymer Science. 2006. Vol. 100, № 4. P. 3272–3279. DOI:10.1002/app.23137.
- 288.Soin N., Boyer D., Prashanthi K., Sharma S., Narasimulu A.A., Luo J., Shah T.H., Siores E., Thundat T. Exclusive self-aligned β-phase PVDF films with abnormal piezoelectric coefficient prepared via phase inversion // Chemical Communications. 2015. Vol. 51, № 39. P. 8257–8260. DOI:10.1039/c5cc01688f.
- 289.Ducrot P.H., Dufour I., Ayela C. Optimization of PVDF-TrFE Processing Conditions for the Fabrication of Organic MEMS Resonators // Scientific Reports. - 2016. - Vol. 6. -DOI:10.1038/srep19426.
- 290.Harstad S., D'Souza N., Soin N., El-Gendy A.A., Gupta S., Pecharsky V.K., Shah T., Siores E., Hadimani R.L. Enhancement of β-phase in PVDF films embedded with ferromagnetic Gd5Si4 nanoparticles for piezoelectric energy harvesting // AIP Advances. - 2017. - Vol. 7, № 5. - DOI:10.1063/1.4973596.
- 291.Ong W.L., Gao M., Ho G.W. Hybrid organic PVDF-inorganic M-rGO-TiO2 (M = Ag, Pt) nanocomposites for multifunctional volatile organic compound sensing and photocatalytic degradation-H2 production // Nanoscale. 2013. Vol. 5, № 22. P. 11283–11290. DOI:10.1039/c3nr03276k.
- 292.Gomes J., Nunes J.S., Sencadas V., Lanceros-Mendez S. Influence of the β-phase content and degree of crystallinity on the piezo-and ferroelectric properties of poly(vinylidene fluoride) // Smart Materials and Structures. 2010. Vol. 19, № 6. DOI:10.1088/0964-1726/19/6/065010.
- 293.Lu S.G., Fang Z., Furman E., Wang Y., Zhang Q.M., Mudryk Y., Gschneidner K.A., Pecharsky V.K., Nan C.W. Thermally mediated multiferroic composites for the

magnetoelectric materials // Applied Physics Letters. - 2010. - Vol. 96, № 10. - DOI:10.1063/1.3358133.

- 294. Fiebig M. Revival of the magnetoelectric effect // Journal of Physics D: Applied Physics. 2005. Vol. 38, № 8. DOI:10.1088/0022-3727/38/8/R01.
- 295.Ozaydin M.F., Liang H. Multi-energy conversion of Gd5 (Si2Ge2)-poly (vinylidene fluoride), a hybrid material // Applied Physics Letters. 2014. Vol. 105, № 6. DOI:10.1063/1.4893296.
- 296. Andrade V.M., Belo J.H., Reis M.S., Costa R.M., Pereira A.M., Araújo J.P. Lanthanum Dilution Effects on the Giant Magnetocaloric Gd5Si1.8Ge2.2 Compound // Physica Status Solidi. 2018. Vol. 255, № 10. DOI:10.1002/pssb.201800101.
- 297.Lehmann Fernández C.S., Pereira N., Lanceros-Méndez S., Martins P. Evaluation and optimization of the magnetoelectric response of CoFe2O4/poly(vinylidene fluoride) composite spheres by computer simulation // Composites Science and Technology. - 2017. - Vol. 146. - P. 119–130. - DOI:10.1016/j.compscitech.2017.04.012.
- 298. Chang C.-M., Mani B.K., Lisenkov S., Ponomareva I. Thermally Mediated Mechanism to Enhance Magnetoelectric Coupling in Multiferroics // Physical Review Letters. - 2015. -Vol. 114, № 17. - P. 177205. - DOI:10.1103/PhysRevLett.114.177205.
- 299.Franco V., Conde A., Romero-Enrique J.M., Spichkin Y.I., Zverev V.I., Tishin A.M. Field dependence of the adiabatic temperature change in second order phase transition materials: Application to Gd // Journal of Applied Physics. 2009. Vol. 106, № 10. DOI:10.1063/1.3261843.
- 300. Amaral J.S., Amaral V.S. The effect of magnetic irreversibility on estimating the magnetocaloric effect from magnetization measurements // Applied Physics Letters. 2009. Vol. 94, № 4. DOI:10.1063/1.3075851.
- 301. Andrade V.M., Pedro S.S., Caraballo Vivas R.J., Rocco D.L., Reis M.S., Campos A.P.C., Coelho A.A., Escote M., Zenatti A., Rossi A.L. Magnetocaloric functional properties of Sm0.6Sr0.4 compound // Materials Chemistry and Physics. - 2016. - Vol. 172. - P. 20–25. - DOI:10.1016/j.matchemphys.2015.12.013.
- 302.Leung C.M., Li J., Viehland D., Zhuang X. A review on applications of magnetoelectric composites: from heterostructural uncooled magnetic sensors, energy harvesters to highly efficient power converters // Journal of Physics D: Applied Physics. 2018. Vol. 51, № 26. P. 263002. DOI:10.1088/1361-6463/aac60b.
- 303. Vopson M.M. Theory of giant-caloric effects in multiferroic materials // Journal of Physics D: Applied Physics. 2013. Vol. 46, № 34. DOI:10.1088/0022-3727/46/34/345304.
- 304.Bukharaev A.A., Zvezdin A.K., Pyatakov A.P., Fetisov Y.K. Straintronics: a new trend in micro- and nanoelectronics and materials science // Physics-Uspekhi. - 2018. - Vol. 61, № 12. - P. 1175–1212. - DOI:10.3367/ufne.2018.01.038279.
- 305.Bandyopadhyay S. Magnetic Straintronics / ed. Bandyopadhyay S. Springer Cham, 2022. - P. 1–4. - DOI:10.1007/978-3-031-20683-2_1.

- 306.Ramesh R., Martin L.W. Electric field control of magnetism: multiferroics and magnetoelectrics // Rivista del Nuovo Cimento. 2021. Vol. 44, № 5. P. 251–289. DOI:10.1007/s40766-021-00019-6.
- 307.Sander D., Valenzuela S.O., Makarov D., Marrows C.H., Fullerton E.E., Fischer P., McCord J., Vavassori P., Mangin S., Pirro P., Hillebrands B., Kent A.D., Jungwirth T., Gutfleisch O., Kim C.G., Berger A. The 2017 Magnetism Roadmap // Journal of Physics D: Applied Physics. - 2017. - Vol. 50, № 36. - DOI:10.1088/1361-6463/aa81a1.
- 308. Moya X., Hueso L.E., Maccherozzi F., Tovstolytkin A.I., Podyalovskii D.I., Ducati C., Phillips L.C., Ghidini M., Hovorka O., Berger A., Vickers M.E., Defay E., Dhesi S.S., Mathur N.D. Giant and reversible extrinsic magnetocaloric effects in La 0.7 Ca 0.3 MnO 3 films due to strain // Nature Materials. - 2013. - Vol. 12, № 1. - P. 52–58. -DOI:10.1038/nmat3463.
- 309. *Starkov A.I., Amirov A.A., Starkov A.S. On Thermodynamic Description of Finite-Size Multiferroics // Shape Memory Alloys. - 2018. - Vol. 9. - P. 167–173. -DOI:10.21741/9781644900017-32.
- 310. Starkov A.S., Pakhomov O.V., Rodionov V.V., *Amirov A.A., Starkov I.A. Estimation of the Thermodynamic Efficiency of a Solid-State Cooler Based on the Multicaloric Effect // Technical Physics Letters. - 2018. - Vol. 44, № 3. - P. 243–246. -DOI:10.1134/S1063785018030276.
- 311.*Starkov A.S., Pakhomov O.V., Rodionov V.V., Amirov A.A., Starkov I.A. Evaluation of the Thermodynamic Efficiency of Solid-State Coolers and Generators Based on the Multicaloric Effect // Technical Physics. - 2019. - Vol. 64, № 4. - P. 547–554. -DOI:10.1134/S1063784219040224.
- 312.*Starkov I., Amirov A., Nikulin V., Starkov K., Starkov A. Temperature hysteresis in bilayer FeRh/PZT structure // Journal of Physics: Conference Series. 2019. Vol. 1389, № 1. DOI:10.1088/1742-6596/1389/1/012084.
- 313.*Amirov A.A., Rodionov V.V., Komanicky V., Latyshev V., Kaniukov E.Y., Rodionova V.V. Magnetic phase transition and magnetoelectric coupling in FeRh/PZT film composite // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 2019. Vol. 479. DOI:10.1016/j.jmmm.2019.01.079.
- 314. *Amirov A.A., Baraban I.A., Grachev A.A., Kamantsev A.P., Rodionov V.V., Yusupov D.M., Rodionova V.V., Sadovnikov A.V. Voltage-induced strain to control the magnetization of bi FeRh/PZT and tri PZT/FeRh/PZT layered magnetoelectric composites // AIP Advances. 2020. Vol. 10, № 2. DOI:10.1063/1.5130026.
- 315.Nan C.W., Liu G., Lin Y. Influence of interfacial bonding on giant magnetoelectric response of multiferroic laminated composites of Tb1-xDyxFe2 and PbZrxTi1-xO3 // Applied Physics Letters. - 2003. - Vol. 83, № 21. - P. 4366–4368. -DOI:10.1063/1.1630157.
- 316.Kong D.J., Ruan-Wu C., Luo Y.X., Zhang C.L., Zhang C. Magnetoelectric effects in multiferroic laminated plates with imperfect interfaces // Theoretical and Applied Mechanics Letters. 2017. Vol. 7, № 2. P. 93–99. DOI:10.1016/j.taml.2017.02.005.

- 317. Uršič H., Santo Zarnik M., Kosec M. Pb(Mg 1/3 Nb 2/3)O 3 –PbTiO 3 (PMN-PT) Material for Actuator Applications // Smart Materials Research. - 2011. - Vol. 2011. - P. 1–6. -DOI:10.1155/2011/452901.
- 318.Park S.E., Shrout T.R. Ultrahigh strain and piezoelectric behavior in relaxor based ferroelectric single crystals // Journal of Applied Physics. - 1997. - Vol. 82, № 4. - P. 1804– 1811. - DOI:10.1063/1.365983.
- 319.Srinivasan G., Priya S., Sun N.X. Composite magnetoelectrics: Materials, structures, and applications // Composite Magnetoelectrics: Materials, Structures, and Applications. -2015. - P. 1–365. - DOI:10.1016/C2013-0-16508-7.
- 320. Chirkova A., Skokov K.P., Schultz L., Baranov N.V., Gutfleisch O., Woodcock T.G. Giant adiabatic temperature change in FeRh alloys evidenced by direct measurements under cyclic conditions // Acta Materialia. - 2016. - Vol. 106. - P. 15–21. -DOI:10.1016/j.actamat.2015.11.054.
- 321.Nan C.W., Bichurin M.I., Dong S., Viehland D., Srinivasan G. Multiferroic magnetoelectric composites: Historical perspective, status, and future directions // Journal of Applied Physics. 2008. Vol. 103, № 3. DOI:10.1063/1.2836410.
- 322. Wu G., Zhang R., Zhang N. Enhanced converse magnetoelectric effect in cylindrical piezoelectric-magnetostrictive composites // EPJ Applied Physics. 2016. Vol. 76, № 1. DOI:10.1051/epjap/2016150607.
- 323.Shi Z., Nan C.W., Zhang J., Ma J., Li J.F. Magnetoelectric properties of multiferroic composites with pseudo-1-3-type structure // Journal of Applied Physics. 2006. Vol. 99, № 12. DOI:10.1063/1.2208734.
- 324.Safari A. Development of piezoelectric composites for transducers // Journal de Physique III. 1994. Vol. 4, № 7. P. 1129–1149. DOI:10.1051/jp3:1994191.
- 325.Gururaja T.R., Cross L.E., Newnham R.E., Schulze W.A. Piezoelectric Composite Materials for Ultrasonic Transducer Applications. Part II: Evaluation of Ultrasonic Medical Applications // IEEE Transactions on Sonics and Ultrasonics. - 1985. - Vol. 32, № 4. - P. 499–513. - DOI:10.1109/T-SU.1985.31624.
- 326. Kawai H. The Piezoelectricity of Poly (vinylidene Fluoride) // Japanese Journal of Applied Physics. 1969. Vol. 8, № 7. P. 975. DOI:10.1143/jjap.8.975.
- 327. Skokov K.P., Karpenkov A.Y., Karpenkov D.Y., Radulov I.A., Günzing D., Eggert B., Rogalev A., Wilhelm F., Liu J., Shao Y., Ollefs K., Gruner M.E., Wende H., Gutfleisch O. A multi-stage, first-order phase transition in LaFe11.8Si1.2: Interplay between the structural, magnetic, and electronic degrees of freedom // Applied Physics Reviews. 2023. Vol. 10, № 3. DOI:10.1063/5.0133411.
- 328.Karpenkov D.Y., Karpenkov A.Y., Skokov K.P., Radulov I.A., Zheleznyi M., Faske T., Gutfleisch O. Pressure Dependence of Magnetic Properties in LaFe13: Multistimulus Responsiveness of Caloric Effect // Physical Review Applied. - 2020. - Vol. 13, № 3. - P. 034014. - DOI:10.1103/PhysRevApplied.13.034014.

- 329. Wu G., Zhang R., Zhang L., Zhu H., Zhang N. Resonance magnetoelectric effect in radially polarized long cylindrical composite structures // Journal of Applied Physics. 2013. Vol. 113, № 21. DOI:10.1063/1.4808443.
- 330.Pan D.A., Zhang S.G., Volinsky A.A., Qiao L.J. Simple model of the magnetoelectric effect in layered cylindrical composites // Journal of Physics D: Applied Physics. 2008. Vol. 41, № 20. DOI:10.1088/0022-3727/41/20/205008.
- 331.*Amirov A.A., Koliushenkov M.A., Mukhuchev A.A., Yusupov D.M., Govorina V.V., Neznakhin D.S., Govor G.A., Aliev A.M. Multicaloric response tuned by electric field in cylindrical MnAs/PZT magnetoelectric composite // Journal of Applied Physics. - 2024. -Vol. 136, № 11. - DOI:10.1063/5.0231720.
- 332. Mitsiuk V.I., Pankratov N.Y., Govor G.A., Nikitin S.A., Smarzhevskaya A.I. Magnetostructural phase transitions in manganese arsenide single crystals // Physics of the Solid State. - 2012. - Vol. 54, № 10. - P. 1988–1995. - DOI:10.1134/S1063783412100241.
- 333.*Govorina V.V., Amirov A.A., Stashkova L.A., Govor G.A., Neznakhin D.S. Anisotropy of the magnetocaloric effect in MnAs single crystal // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. - 2024. - Vol. 609. - DOI:10.1016/j.jmmm.2024.172483.
- 334.Bean C.P., Rodbell D.S. Magnetic Disorder as a First-Order Phase Transformation // Physical Review. 1962. Vol. 126, № 1. P. 104–115. DOI:10.1103/PhysRev.126.104.
- 335.Zięba A., Shapira Y., Foner S. Magnetic phase diagram of MnAs: Effect of magnetic field on structural and magnetic transitions // Physics Letters A. - 1982. - Vol. 91, № 5. - P. 243– 245. - DOI:10.1016/0375-9601(82)90482-0.
- 336.Grazhdankina N.P., Burkhanov A.M. Elastic properties of manganese arsenide in the magnetic transformation region // Soviet Physics JETP. 1966. Vol. 23, № 6.
- 337.Guillaud C. Propriétés ferromagnétiques des alliages manganèse-antimoine et manganèsearsenic // Annales de Physique (Paris). - 1949. - Vol. 12, № 4. - P. 671–703. -DOI:10.1051/anphys/194912040671.
- 338. von Ranke P.J., Gama S., Coelho A.A., de Campos A., Carvalho A.M.G., Gandra F.C.G., de Oliveira N.A. Theoretical description of the colossal entropic magnetocaloric effect: Application to MnAs // Physical Review B. - 2006. - Vol. 73, № 1. - P. 014415. - DOI:10.1103/PhysRevB.73.014415.
- 339.*Amirov A., Samsonov D. Demonstration of the multicaloric effect in a laboratory prototype // Journal of Applied Physics. 2024. Vol. 136, № 5. DOI:10.1063/5.0221231.
- 340.Zhukov A., Rodionova V., Ilyn M., Aliev A.M., Varga R., Michalik S., Aronin A., Abrosimova G., Kiselev A., Ipatov M., Zhukova V. Magnetic properties and magnetocaloric effect in Heusler-type glass-coated NiMnGa microwires // Journal of Alloys and Compounds. - 2013. - Vol. 575. - P. 73–79. -DOI:10.1016/j.jallcom.2013.04.083.
- 341.Zhukov A., Ipatov M., del Val J.J., Taskaev S., Churyukanova M., Zhukova V. First-order martensitic transformation in Heusler-type glass-coated microwires // Applied Physics Letters. 2017. Vol. 111, № 24. DOI:10.1063/1.5004571.

- 342. Zhukov A., Ipatov M., del Val J.J., Zhukova V., Chernenko V.A. Magnetic and structural properties of glass-coated Heusler-type microwires exhibiting martensitic transformation // Scientific Reports. 2018. Vol. 8, № 1. P. 621. DOI:10.1038/s41598-017-19032-z.
- 343.Frolova L., Mino J., Ryba T., Gamcova J., Dzubinska A., Reiffers M., Diko P., Kavecansky V., Milkovic O., Kravcak J., Vargova Z., Varga R. Novel compositions of Heusler-based glass-coated microwires for practical applications using shape memory effect // Journal of Alloys and Compounds. 2018. Vol. 747. P. 21–25. DOI:10.1016/j.jallcom.2018.03.035.
- 344. Martins P., Lopes A.C., Lanceros-Mendez S. Electroactive phases of poly(vinylidene fluoride): Determination, processing and applications // Progress in Polymer Science. 2014. Vol. 39, № 4. P. 683–706. DOI:10.1016/j.progpolymsci.2013.07.006.
- 345.Zhukov A., Ipatov M., Corte-León P., Legarreta L.G., Churyukanova M., Blanco J.M., Gonzalez J., Taskaev S., Hernando B., Zhukova V. Giant magnetoimpedance in rapidly quenched materials // Journal of Alloys and Compounds. - 2020. - Vol. 814. - P. 152225. -DOI:10.1016/j.jallcom.2019.152225.
- 346.Baranov S., Larin V., Torcunov A. Technology, Preparation and Properties of the Cast Glass-Coated Magnetic Microwires // Crystals. 2017. Vol. 7, № 6. P. 136. DOI:10.3390/cryst7060136.
- 347.Lupascu D.C., Wende H., Etier M., Nazrabi A., Anusca I., Trivedi H., Shvartsman V.V., Landers J., Salamon S., Schmitz-Antoniak C. Measuring the magnetoelectric effect across scales // GAMM Mitteilungen. 2015. Vol. 38, № 1. P. 25–74. DOI:10.1002/gamm.201510003.
- 348.*Амиров А.А., Юсупов Д.М., Амиров А.М. Программа для измерения частотной зависимости магнитоэлектрического эффекта: патент RU 2021617718. Россия, 2021.
- 349.*Amirov A.A., Yusupov D.M., Mukhuchev A.M., Zhukov A., Zhukova V., Rodionova V.V., Aliev A.M. Multiferroic polymer composite based on Heusler-type magnetic microwires with combined magnetocaloric and magnetoelectric effects // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 2020. Vol. 510. DOI:10.1016/j.jmmm.2020.166884.
- 350.Filippov D.A., Galichyan T.A., Laletin V.M. Magnetoelectric effect in bilayer magnetostrictive-piezoelectric structure. Theory and experiment // Applied Physics A: Materials Science & Processing. 2014. Vol. 115, № 3. P. 1087–1091. DOI:10.1007/s00339-013-7957-z.
- 351.*Amirov A.A., Koliushenkov M.A., Mukhuchev A.A., Yusupov D.M., Govorina V.V., Neznakhin D.S., Govor G.A., Aliev A.M. Electric field control of magnetocaloric effect in cylindrical MnAs/PZT magnetoelectric composite. - 2024. -DOI:10.48550/arXiv.2407.21201
- 352. Kabirifar P., Žerovnik A., Ahčin Ž., Porenta L., Brojan M., Tušek J. Elastocaloric cooling: State-of-the-art and future challenges in designing regenerative elastocaloric devices // Strojniški Vestnik/Journal of Mechanical Engineering. - 2019. - Vol. 65, № 11–12. - P. 615–630. - DOI:10.5545/sv-jme.2019.6369.

- 353. Yu B., Liu M., Egolf P.W., Kitanovski A. A review of magnetic refrigerator and heat pump prototypes built before the year 2010 // International Journal of Refrigeration. 2010. Vol. 33, № 6. P. 1029–1060. DOI:10.1016/j.ijrefrig.2010.04.002.
- 354.Bahl C.R.H., Engelbrecht K., Eriksen D., Lozano J.A., Bjørk R., Geyti J., Nielsen K.K., Smith A., Pryds N. Development and experimental results from a 1 kW prototype AMR // International Journal of Refrigeration. - 2014. - Vol. 37, № 1. - P. 78–83. -DOI:10.1016/j.ijrefrig.2013.09.001.
- 355.Engelbrecht K., Eriksen D., Bahl C.R.H., Bjørk R., Geyti J., Lozano J.A., Nielsen K.K., Saxild F., Smith A., Pryds N. Experimental results for a novel rotary active magnetic regenerator // International Journal of Refrigeration. - 2012. - Vol. 35, № 6. - P. 1498– 1505. - DOI:10.1016/j.ijrefrig.2012.05.003.
- 356.Foleis G.L., Colman F.C., Oliveira J.C.D. de. A Review of Mechanocaloric Refrigeration Devices From 2012 To 2020 // Revista de Engenharia Térmica. - 2022. - Vol. 21, № 1. -P. 11. - DOI:10.5380/reterm.v21i1.86686.
- 357.Dall'Olio S., Masche M., Liang J., Insinga A.R., Eriksen D., Bjørk R., Nielsen K.K., Barcza A., Vieyra H.A., Beek N.V., Bez H.N., Engelbrecht K., Bahl C.R.H. Novel design of a high efficiency multi-bed active magnetic regenerator heat pump // International Journal of Refrigeration. - 2021. - Vol. 132. - P. 243–254. -DOI:10.1016/j.ijrefrig.2021.09.007.
- 358.Jacobs S., Auringer J., Boeder A., Chell J., Komorowski L., Leonard J., Russek S., Zimm C. The performance of a large-scale rotary magnetic refrigerator // International Journal of Refrigeration. 2014. Vol. 37, № 1. P. 84–91. DOI:10.1016/j.ijrefrig.2013.09.025.
- 359.Radulov I.A., Skokov K.P., Karpenkov D.Y., Gottschall T., Gutfleisch O. On the preparation of La(Fe,Mn,Si)13Hx polymer-composites with optimized magnetocaloric properties // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. - 2015. - Vol. 396. - P. 228– 236. - DOI:10.1016/j.jmmm.2015.08.044.
- 360.Radulov I.A., Karpenkov D.Y., Skokov K.P., Karpenkov A.Y., Braun T., Brabänder V., Gottschall T., Pabst M., Stoll B., Gutfleisch O. Production and properties of metal-bonded La(Fe,Mn,Si)13Hx composite material // Acta Materialia. - 2017. - Vol. 127. - P. 389–399. - DOI:10.1016/j.actamat.2017.01.054.
- 361.Romero-Torralva C., Mayer C., Franco V., Conde A. Dynamic effects in the characterization of the magnetocaloric effect of LaFeSi-type alloys // 2015 IEEE International Magnetics Conference (INTERMAG). - 2015. -DOI:10.1109/INTMAG.2015.7157648.
- 362. Mañosa L., González-Alonso D., Planes A., Barrio M., Tamarit J.L., Titov I.S., Acet M., Bhattacharyya A., Majumdar S. Inverse barocaloric effect in the giant magnetocaloric La-Fe-Si-Co compound // Nature Communications. - 2011. - Vol. 2, № 1. -DOI:10.1038/ncomms1606.
- 363.Russek S.L., Zimm C.B. Potential for cost effective magnetocaloric air conditioning systems // International Journal of Refrigeration. 2006. Vol. 29, № 8. P. 1366–1373. DOI:10.1016/j.ijrefrig.2006.07.019.

- 364.Bjørk R., Bahl C.R.H., Smith A., Pryds N. Review and comparison of magnet designs for magnetic refrigeration // International Journal of Refrigeration. - 2010. - Vol. 33, № 3. - P. 437–448. - DOI:10.1016/j.ijrefrig.2009.12.012.
- 365.Benke D., Fries M., Specht M., Wortmann J., Pabst M., Gottschall T., Radulov I., Skokov K., Bevan A.I., Prosperi D., Tudor C.O., Afiuny P., Zakotnik M., Gutfleisch O. Magnetic Refrigeration with Recycled Permanent Magnets and Free Rare-Earth Magnetocaloric La–Fe–Si // Energy Technology. 2020. Vol. 8, № 7. P. 1–6. DOI:10.1002/ente.201901025.
- 366.Qian S., Geng Y., Wang Y., Ling J., Hwang Y., Radermacher R., Takeuchi I., Cui J. A review of elastocaloric cooling: Materials, cycles and system integrations // International Journal of Refrigeration. - 2016. - Vol. 64. - P. 1–19. - DOI:10.1016/j.ijrefrig.2015.12.001.
- 367.Bachmann N., Fitger A., Maier L.M., Mahlke A., Schäfer-Welsen O., Koch T., Bartholomé K. Long-term stable compressive elastocaloric cooling system with latent heat transfer // Communications Physics. 2021. Vol. 4, № 1. DOI:10.1038/s42005-021-00697-y.
- 368.Kotsuchibashi Y., Ebara M., Aoyagi T., Narain R. Recent advances in dual temperature responsive block copolymers and their potential as biomedical applications // Polymers (Basel). 2016. Vol. 8, № 11. DOI:10.3390/polym8110380.
- 369. Schild H.G. Poly(N-isopropylacrylamide): experiment, theory and application // Progress in Polymer Science. 1992. Vol. 17, № 2. P. 163–249. DOI:10.1016/0079-6700(92)90023-R.
- 370.Gilcreest V.P., Carroll W.M., Rochev Y.A., Blute I., Dawson K.A., Gorelov A.V. Thermoresponsive poly(N-isopropylacrylamide) copolymers: Contact angles and surface energies of polymer films // Langmuir. 2004. Vol. 20, № 23. P. 10138–10145. DOI:10.1021/la0487996.
- 371.Rzaev Z.M.O., Dinçer S., Pişkin E. Functional copolymers of N-isopropylacrylamide for bioengineering applications // Progress in Polymer Science. - 2007. - Vol. 32, № 5. - P. 534–595. - DOI:10.1016/j.progpolymsci.2007.01.006.
- 372. Xu X., Liu Y., Fu W., Yao M., Ding Z., Xuan J., Li D., Wang S., Xia Y., Cao M. Poly(Nisopropylacrylamide)-based thermoresponsive composite hydrogels for biomedical applications // Polymers (Basel). - 2020. - Vol. 12, № 3. - DOI:10.3390/polym12030580.
- 373.Frolova A., Ksendzov E., Kostjuk S., Efremov Y., Solovieva A., Rochev Y., Timashev P., Kotova S. Thin Thermoresponsive Polymer Films for Cell Culture: Elucidating an Unexpected Thermal Phase Behavior by Atomic Force Microscopy // Langmuir. - 2021. -Vol. 37, № 38. - P. 11386–11396. - DOI:10.1021/acs.langmuir.1c02003.
- 374. *Amirov A.A., Yusupov D.M., Murliev E.K., Gritsenko C.A., Aliev A.M., Tishin A.M. Smart thermoresponsive composite activated by magnetocaloric effect // Materials Letters. - 2021. - P. 130626. - DOI:10.1016/j.matlet.2021.130626.
- 375. Chirkova A., Skokov K.P., Schultz L., Baranov N.V., Gutfleisch O., Woodcock T.G. Giant adiabatic temperature change in FeRh alloys evidenced by direct measurements under cyclic conditions // Acta Materialia. - 2016. - Vol. 106. - P. 15–21. -DOI:10.1016/j.actamat.2015.11.054.

- 376.*Amirov A.A., Permyakova E.S., Yusupov D.M., Savintseva I.V., Murliev E.K., Rabadanov K.S., Popov A.L., Chirkova A.M., Aliev A.M. Thermoresponsive PNIPAM/FeRh smart composite activated by magnetic field for doxorubicin release. -2024. - DOI:10.48550/arXiv.2406.08696.
- 377.*Amirov, A. A., Permyakova, E. S., Yusupov, D. M., Savintseva, I. V., Murliev, E. K., Rabadanov, K. S, Popov A. L., Chirkova A. M., Aliev A. M. Thermoresponsive PNIPAM/FeRh smart composite activated by a magnetic field for doxorubicin release // ACS Applied Engineering Materials. – 2025. – Vol. 3, issue 2. – P.410-418 – DOI: 10.1021/acsaenm.4c00730
- 378. Dan'kov S.Y., Tishin A., Pecharsky V., Gschneidner K. Magnetic phase transitions and the magnetothermal properties of gadolinium // Physical Review B Condensed Matter and Materials Physics. 1998. Vol. 57, № 6. P. 3478–3490. DOI:10.1103/PhysRevB.57.3478.
- 379. Cheng P.J., Liu K.C. Numerical analysis of bio-heat transfer in a spherical tissue // Journal of Applied Sciences. 2009. Vol. 9, № 5. P. 962–967. DOI:10.3923/jas.2009.962.967.
- 380.Gupta P.K., Singh J., Rai K.N. A numerical study on heat transfer in tissues during hyperthermia // Mathematical and Computational Modeling. 2013. Vol. 57, № 5–6. P. 1018–1037. DOI:10.1016/j.mcm.2011.12.050.
- 381.*Amirov A.A., Koliushenkov M.A., Yusupov D.M., Murliev E.K., Chirkova A.M., Kamantsev A.P. A Model of a "Smart" Thermoresponsive Composite with Convertible Surface Geometry Controlled by the Magnetocaloric Effect // Journal of Composite Science. - 2025. - Vol. 9, № 3. - P. 97. - DOI:10.3390/jcs9030097.
- 382. Speth P.A.J., van Hoesel Q.G.C.M., Haanen C. Clinical Pharmacokinetics of Doxorubicin // Clinical Pharmacokinetics. 1988. Vol. 15, № 1. P. 15–31. DOI:10.2165/00003088-198815010-00002.
- 383. Chouquet T., Benoit G., Morand K. Implementation of Analytical Control of Low Volume Pediatric Cytotoxic Drugs Preparations using a UV/Raman Spectrophotometer // Pharmaceutical Technology in Hospital Pharmacy. 2016. Vol. 1, № 3. DOI:10.1515/pthp-2016-0013.
- 384.Wu T.Y., Zrimsek A.B., Bykov S.V., Jakubek R.S., Asher S.A. Hydrophobic Collapse Initiates the Poly(N-isopropylacrylamide) Volume Phase Transition Reaction Coordinate // Journal of Physical Chemistry B. - 2018. - Vol. 122, № 11. - P. 3008–3014. -DOI:10.1021/acs.jpcb.8b00740.
- 385.Zhang R., Zhu J., Sun D., Li J., Yao L., Meng S., Li Y., Dang Y., Wang K. The Mechanism of Dynamic Interaction between Doxorubicin and Calf Thymus DNA at the Single-Molecule Level Based on Confocal Raman Spectroscopy // Micromachines. - 2022. - Vol. 13, № 6. - DOI:10.3390/mi13060940.
- 386.Farhane Z., Bonnier F., Maher M.A., Bryant J., Casey A., Byrne H.J. Differentiating responses of lung cancer cell lines to Doxorubicin exposure: in vitro Raman micro spectroscopy, oxidative stress and bcl-2 protein expression // Journal of Biophotonics. -2017. - Vol. 10, № 1. - P. 151–165. - DOI:10.1002/jbio.201600019.

- 387.Nikitov S.A., Safin A.R., Kalyabin D.V., Sadovnikov A. A., Osokin S.A., Sharaevskaya A.Y., Sharaevsky Y.P. Dielectric magnonics from gigahertz to terahertz // Physics-Uspekhi. 2020. Vol. 190, № 10. DOI:10.3367/ufnr.2019.07.038609.
- 388.Nikitov S.A., Kalyabin D.V., Lisenkov I.V., Slavin A., Barabanenkov Y.N., Osokin S.A., Sadovnikov A.V., Beginin E.N., Morozova M.A., Filimonov Y.A., Khivintsev Y.V., Vysotsky S.L., Sakharov V.K., Pavlov E.S. Magnonics: a new research area in spintronics and spin wave electronics // Physics-Uspekhi. - 2015. - Vol. 58, № 10. - P. 1002–1028. -DOI:10.3367/UFNe.0185.201510m.1099.
- 389.Sadovnikov A.V., Odintsov S.A., Beginin E.N., Sheshukova S.E., Sharaevskii Y.P., Nikitov S.A. Toward nonlinear magnonics: Intensity-dependent spin-wave switching in insulating side-coupled magnetic stripes // Physical Review B. - 2017. - Vol. 96, № 14. -P. 144428. - DOI:10.1103/PhysRevB.96.144428.
- 390.Sadovnikov A.V., Grachev A.A., Beginin E.N., Sheshukova S.E., Sharaevskii Y.P., Nikitov S.A. Voltage-Controlled Spin-Wave Coupling in Adjacent Ferromagnetic-Ferroelectric Heterostructures // Physical Review Applied. 2017. Vol. 7, № 1. P. 014013.-DOI:10.1103/PhysRevApplied.7.014013.
- 391.^{*}Одинцов С.А., Амиров А.А., Грачев А.А., Родионова В.В., Садовников А.В. Модовая фильтрация поверхностных магнитостатических волн в YIG/FeRh // Физика Твердого Тела. 2021. Vol. 63, № 9. Р. 1317. DOI:10.21883/ftt.2021.09.51307.24h.
- 392.*Odintsov S.A., **Amirov A.A.**, Kamantsev A.P., Grachev A.A., Rodionova V.V., Sadovnikov A.V. Tunable spin wave propagation in YIG-Rh stripe // IEEE Transactions on Magnetics. 2021. DOI:10.1109/TMAG.2021.3085402.
- 393.*Salomatova E.I., Odintsov S.A., Sakharov V.K., Khivintsev Y.V., Amirov A.A., Sadovnikov A.V. Spin wave propagation in a YIG/FeRh composite structure as a system of coupled microwaveguides // Physics of the Solid State. 2022. Vol. 64, № 9. P. 1255. DOI:10.21883/PSS.2022.09.54161.12HH.
- 394.Damon R.W., Eshbach J.R. Magnetostatic modes of a ferromagnet slab // Journal of Physics and Chemistry of Solids. 1961. Vol. 19, № 3-4. P. 308-320. DOI:10.1016/0022-3697(61)90041-5.
- 395.O'Keeffe T.W., Patterson R.W. Magnetostatic surface-wave propagation in finite samples // Journal of Applied Physics. - 1978. - Vol. 49, № 9. - P. 4886–4895. - DOI:10.1063/1.325522.
- 396.Sadovnikov A.V., Grachev A.A., Gubanov V.A., Odintsov S.A., Martyshkin A.A., Sheshukova S.E., Sharaevskii Y.P., Nikitov S.A. Spin-wave intermodal coupling in the interconnection of magnonic units // Applied Physics Letters. 2018. Vol. 112, № 14. DOI:10.1063/1.5027057.

Благодарности

Считаю своим приятным долгом поблагодарить людей, которые сыграли важную роль на сложном и извилистом пути работы над диссертацией.

В первую очередь, хочу поблагодарить своего первого научного руководителя по кандидатской диссертации -члена-корреспондента РАН, д.ф.-м.н., г.н.с. Института физики им. Х.И. Амирханова ДФИЦ РАН Камилова И.К. и научного консультанта докторской – профессора Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова д.ф.-м.н. Тишина А.М., которые являются яркими представителями Московской научной школы магнетизма, известной еще с советских времен. Камилов И.К. – основоположник научной школы по физике фазовых переходов, под руководством которого проходило становление и развитие научной школы физики магнитных явлений в ДАССР (позже в республике Дагестан), а Тишин А.М. – автор пионерских работ по экспериментальным и теоретическим исследованиям МКЭ в РЗМ и их сплавах. Их работы были личным примером на пути моей научной карьеры.

Далее, стоит поблагодарить коллектив лаборатории физики низких температур и магнетизма (ранее лаборатория физики низких температур и сверхпроводимости) Института физики им. Х.И. Амирханова ДФИЦ РАН, руководимой к.ф.-м.н. Алиевым А.М. (ранее д.ф.-м.н. Батдаловым А.Б.), в которой я делал первые научные шаги, постигал азы экспериментальной работы, учился собирать экспериментальные установки и совершенствовал свой опыт.

Далее, хотелось бы поблагодарить коллектив НОЦ «Умные материалы и биомедицинские приложения» (организован из лаборатории новых магнитных материалов) Балтийского федерального университета им. И. Канта, руководимый к. ф-м. н. Родионовой В.В., в стенах которого прошел один из самых активных и плодотворных этапов моей работы.

Кроме того, хочется отдельно отметить мой текущий коллектив – управление по созданию исследовательских установок НИЦ «Курчатовский институт», руководимое к.т.н. Пресняковым М.Ю., за их всестороннюю поддержку и создание условий для завершения работы над диссертацией.

Также хотелось бы отметить всех соавторов публикаций, благодаря вкладу каждого из которых, удалось создать цельный научный труд. В данном контексте, хотелось бы поблагодарить руководителей научных групп и лабораторий, с которыми мы сотрудничали много лет в рамках тематики диссертации: профессора О. Гутфляйша и к.ф.-м.н. К. Скокова из Дармштадского технического университета, профессора М. Сольжи и доктора Ф. Куджини из университета Пармы, д. ф.-м. н. Шаврова В.Г. и д. ф.-м. н. Коледова В.В. из Института радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН, к.ф.-м.н. Садовникова А.В. из Саратовского государственного университета им. Н.Г. Чернышевского, доктора Т. Готшаль из Центра Гельмгольца (Дрезден-Россендорф), профессора Бучельникова В.Д. из Челябинского государственного университета, к.ф.-м.н. Макоеда И. И. из Брестского государственного университета Республики Беларусь. Персонально хочу поблагодарить к. ф.-м.-н. Каманцева А.П. и д.ф.-м.н. Соколовского В.В. чьи энтузиазм и моральная поддержка помогали легче преодолевать преграды. Благодарен доктору Чирковой А.М., к.ф.-м.н. Комлеву А.С. и к.ф.-м.н. Тааеву Т.А. за постоянные дискуссии и ценные советы в исследовании сплавов на основе FeRh.

Не стоит забыть поблагодарить своих аспирантов, магистров, студентов, у которых я сам много чему научился и без помощи, которых исследования в полной мере не состоялись бы.

И, наконец, безмерно благодарен своей семье: родителям, супруге и детям, чья постоянная поддержка и забота придавала силы и мотивацию даже в самые сложные этапы работы над диссертацией.