

*На правах рукописи*

**Родионов Владимир Владимирович**

**МАГНИТОКАЛОРИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ  
МАГНИТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ  
СПЛАВОВ Fe-Rh**

01.04.11 – Физика магнитных явлений

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Калининград – 2018

Работа выполнена в лаборатории новых магнитных материалов Института физико-математических наук и информационных технологий ФГАОУ ВО «Балтийский федеральный университет им. И.Канта»

Научный руководитель кандидат физико-математических наук,  
**Амиров Абдулкарим Абдулнатипович**

Официальные оппоненты: **Соколовский Владимир Владимирович**,  
доктор физико-математических наук,  
ФГБОУ ВО «Челябинский  
государственный университет», доцент  
кафедры физики конденсированного  
состояния

**Карпенков Алексей Юрьевич**,  
кандидат физико-математических наук,  
ФГБОУ ВО «Тверской государственной  
университет», доцент кафедры физики  
конденсированного состояния

Ведущая организация федеральное государственное бюджетное  
образовательное учреждение высшего  
образования «МИРЭА - Российский  
технологический университет»

Защита состоится «14» декабря 2018 года в 14:00 час. на заседании диссертационного совета Д 212.263.09 при ФГБОУ ВО «Тверской государственной университет» по адресу: 170002, г. Тверь, Садовый пер., 35, ауд. 226.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке ФГБОУ ВО «Тверской государственной университет» по адресу: 170100, г. Тверь, ул. Володарского, 44а и на сайте в сети Интернет: <http://dissertations.tversu.ru/>

Автореферат разослан «\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2018 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета

Е.В. Барабанова

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность темы.

В последние десятилетия в научной среде наблюдается существенный рост интереса к поиску и исследованию новых материалов для твердотельного охлаждения - как одной из перспективных, энергоэффективных и экологически безопасных альтернатив имеющимся на сегодняшний день традиционным методам охлаждения [1]. В частности, обнаружение высоких значений калорических эффектов различной природы, которые затем получили название «гигантские», стало предпосылкой для увеличения интенсивности поиска и исследования новых материалов для калорического охлаждения [2]. Наиболее значимые успехи в этом направлении были достигнуты в изучении магнитного охлаждения, основанного на использовании материалов с гигантским магнитокалорическим эффектом (МКЭ), среди которых следует выделить материалы с магнитоструктурным фазовым переходом первого рода [3]. Из активно исследуемых среди них особняком стоят магнитные сплавы Fe-Rh, в которых были обнаружены рекордные значения МКЭ в области комнатной температуры [4] и вблизи температуры человеческого тела, что, в свою очередь, и перевело их в разряд перспективных материалов для практического применения в системах магнитного охлаждения и биомедицине.

Одной из нерешенных проблем в исследовании магнитокалорических материалов с магнитным фазовым переходом первого рода является наличие гистерезисного явления, которое сопровождается структурными изменениями [5]. Это означает, что наряду с аномалиями магнитных и магнитокалорических свойств в области магнитного фазового перехода наблюдается изменение объема материала, которое может привести к механическим дефектам и неоднородностям структуры, а также, в случае цикличности магнитных воздействий, и к деградации МКЭ в этих материалах.

Экспериментально были рассмотрены возможности управления температурным гистерезисом с помощью гидростатического давления, механических воздействий, магнитного поля, однако на сегодняшний день все эти решения далеки от возможности их использования в практических целях в связи со сложностью обеспечения соответствующих условий (высокого давления и т.д.). Одним из обещающих подходов на сегодняшний день является изготовление магнитоэлектрических композитов на основе магнитокалорических материалов, и управление температурным гистерезисом через их магнитоэлектрическое

взаимодействие. Кроме того, магнитокалорические материалы могут дополнительно демонстрировать эластокалорический эффект, индуцированный растяжением (сжатием) пьезоэлектрической компоненты композита, изменяя тем самым суммарный калорический эффект. Эффект одновременного наблюдения двух и более калорических эффектов (магнито-, эласто- баро-, электро-) в материале получил название «мультикалорический эффект» [6]. Поскольку калорические эффекты непосредственно связаны с соответствующими видами упорядочений (магнитное, электрическое, механическое), то магнитоэлектрические материалы- мультиферроики являются классом соединений, которые могут демонстрировать мультикалорический эффект.

Таким образом, актуальность темы диссертации определяется, с одной стороны, постоянно растущим интересом к изучению магнитокалорических материалов с магнитоструктурным переходом первого рода, с другой стороны - поиском новых функциональных магнитных материалов с управляемыми магнитными свойствами для различных практических приложений. С учетом вышесказанного, экспериментальное и теоретическое изучение фазовых переходов в композитах на основе Fe-Rh является актуальной научной задачей.

**Объектами исследования** были выбраны:

- Объемные образцы магнитных сплавов  $\text{Fe}_{48}\text{Rh}_{52}$ ;
- Магнитоэлектрические слоистые композиты на основе Fe-Rh ( $\text{Fe}_{48}\text{Rh}_{52}$  /  $\text{PbZr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47}\text{O}_3$  и  $\text{PbZr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47}\text{O}_3$  /  $\text{Fe}_{49}\text{Rh}_{51}$  /  $\text{PbZr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47}\text{O}_3$ )
- Пленки сплавов  $\text{Fe}_{48}\text{Rh}_{52}$  с толщинами 50-150 нм напылённые на пьезоэлектрической подложке цирконата титаната свинца  $\text{PbZr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47}\text{O}_3$ .

**Цель работы:** систематическое исследование магнитных свойств и магнитоэлектрического взаимодействия в композитах на основе магнитных сплавов Fe-Rh и пьезоактивной керамики ЦТС.

В рамках поставленной цели решались следующие **задачи**:

1. Получение сплавов Fe-Rh, отработка технологических условий их термообработки для последующего изготовления композитов.
2. Изготовление магнитоэлектрических композитов на основе сплавов Fe-Rh и пьезокерамики ЦТС, изучение их структуры.
3. Изготовление пленок Fe-Rh на ЦТС-подложке и исследование их микроструктуры.
4. Изучение магнитокалорических свойств полученных композитов.
5. Изучение влияния постоянного механического напряжения со стороны пьезоактивного компонента в композитах Fe-Rh/ЦТС на магнитные свойства слоя сплава FeRh.

6. Теоретическая оценка термодинамической эффективности калорических эффектов в магнитоэлектрических композитах на основе Fe-Rh/ЦТС.

**Научная новизна.** Основные результаты, изложенные в диссертационной работе, являются новыми, а именно:

- Впервые проведены комплексные исследования магнитокалорических свойств материалов на основе Fe-Rh в трех различных формах получения: объемные образцы (пластины 0,2 мм), слоистые и пленочные магнитоэлектрические композиты.
- Впервые показано, что в двухслойных и трехслойных слоистых магнитоэлектрических композитах Fe-Rh/ЦТС приложение постоянного механического напряжения со стороны пьезоактивного слоя приводит к уменьшению ширины температурного гистерезиса в магнитном материале.
- Получены магнитоэлектрические композиты в форме пленок  $\text{Fe}_{48}\text{Rh}_{52}$  различной толщины, напылённых на подложку пьезоэлектрика цирконата титаната свинца  $\text{PbZr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47}\text{O}_3$ , проведены исследования их структуры, магнитных и магнитоэлектрических свойств.

**Теоретическая и практическая значимость работы**

Полученные данные по магнитным свойствам композитов на основе Fe-Rh помогут в изучении проблем, связанных с управлением магнитного и температурного гистерезисов, деградацией МКЭ, а также возможностью изменения величины МКЭ посредством различных немагнитных воздействий на материалы с магнитным фазовым переходом первого рода. Кроме того, подходы, основанные на использовании композитов, помогут в поиске и исследованиях новых материалов и методик для увеличения термодинамической эффективности калорических эффектов.

Значимость работы для фундаментальных научных исследований может быть связана с тем, что полученные результаты обеспечат более глубокое понимание особенностей магнитоэлектрического взаимодействия в композитах на основе магнетокалорических материалов (в том числе и в области магнитного фазового перехода), а также будут востребованы при изучении мультикалорического эффекта.

Результаты экспериментов по управлению магнитными свойствами композитов на основе Fe-Rh посредством воздействия внешнего электрического поля на пьезоактивный слой могут быть полезны и интересны для исследователей, занимающихся решением прикладных задач в области спинтроники, технологий умных материалов, записи информации и медицины.

## **Методология и методы исследования**

Основным методом исследования магнитотепловых свойств образцов являлся метод прямого измерения изменения температуры индуцированного приложением внешнего магнитного поля в адиабатических условиях (магнитокалорический эффект), в качестве дополняющих методов – метод вибрационного магнитометра для измерения намагниченности, индукционный метод измерения магнитной проницаемости, сканирующая дифференциальная калориметрия, метод прямого измерения магнитоэлектрического эффекта, для исследования микро- и кристаллической структуры методы электронной микроскопии и рентгеноструктурного анализа.

### **Основные научные положения, выносимые на защиту:**

1. Протокол термообработки образцов сплава  $\text{Fe}_{49}\text{Rh}_{51}$ , соответствующий отжигу при температуре  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$  в течение 72 часов обеспечивает минимальный температурный гистерезис и наименьший вклад эффекта первого измерения.
2. В двухслойных и трехслойных слоистых магнитоэлектрических композитах Fe-Rh/ЦТС приложение постоянного механического напряжения со стороны пьезоактивного слоя приводит к уменьшению ширины температурного гистерезиса в магнитном материале.
3. Теоретическая модель на базе уравнения Ландау-Халатникова описывает зависимость магнитных свойств и температурный гистерезис магнитоэлектрических композитов при приложении электрического поля.

**Достоверность основных результатов** диссертации обеспечивается корректной постановкой исследовательских задач; применением современных методов регистрации и обработки экспериментальных результатов; апробацией на международных и всероссийских конференциях; публикациями в рецензируемых изданиях.

**Апробация основных результатов** проходила на международных и всероссийских научных мероприятиях:

- The European Conference Physics of Magnetism (PM-1014) June 23-27, 2014 Poznan, Польша, 2014
- Moscow International Symposium on Magnetism (MISM-2014), Moscow, MSU, Faculty of Physics, Россия, 2014
- Moscow International Symposium on Magnetism (MISM-2017), Moscow, MSU, Faculty of Physics, Россия, 2017.
- International Baltic Conference on Magnetism (IBCM-2017) August 20-24, 2017 / Svetlogorsk, Россия, 2017

- 2017 IEEE 7th International Conference on Nanomaterials: Applications & Properties (NAP-2017) September 10-15, 2017 / Zatoka, Украина, 2017

**Основное содержание работы** опубликовано в 6 статьях во всероссийских и зарубежных реферируемых печатных изданиях, рекомендованных ВАК.

**Личный вклад автора** написании обзора литературы, постановке и организации экспериментов, обработке и анализе полученных результатов. Определение цели и задач, согласование и участие в проведении измерений на всех этапах исследований, формулирование выводов и заключений выполнялись автором совместно с научным руководителем. Изготовление объемных и пленочных композитных образцов на основе сплава Fe-Rh, исследование их структурных, магнитных и магнитоэлектрических свойств были выполнены автором на базе НТП «Фабрика» БФУ им. И. Канта. Магнитные измерения тонкопленочных структур были выполнены в ГО "НПЦ НАН Беларуси по материаловедению" (Республика Беларусь, г. Минск) и Materials Growth and Measurement Laboratory (MGML), Charles University (Чехия, г. Прага). Измерения МКЭ прямым методом в переменных полях были выполнены в лаборатории физики низких температур и магнетизма Института физики им. Х.И. Амирханова ДНЦ РАН (г. Махачкала). Теоретические расчеты в магнитоэлектрических композитах были выполнены совместно с к.ф.-м.н. Старковым А.С. (Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики).

**Структура и объем работы.** Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, заключения и списка литературы. Работа содержит 113 страниц основного текста, 52 рисунка, 1 таблицу и список литературы из 126 наименований.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** показана актуальность темы диссертации, дан краткий обзор статей, описывающий как современное состояние исследуемой области, так и конкретное место, которое данная работа занимает в ней. Помимо этого сформулированы цели и задачи диссертации, перечислены полученные результаты, продемонстрирована их научно-практическая ценность, а также показаны их обоснованность и достоверность. И наконец, приведены выносимые на защиту положения.

**В первой главе** представлен обзор современного состояния исследований в области изучения свойств магнитных материалов с фазовым переходом первого рода – как обладающих гигантским магнитокалорическим эффектом и потенциально применимых для

твердотельного охлаждения, в частности – близких к экваторному сплавов Fe-Rh. Рассмотрена природа калорических эффектов различного типа, приведено общее понятие магнитоэлектрических мультиферроиков-композитов, описаны различные методики их дизайна и проведен обзор физических свойств с точки зрения возможности использования для реализации мультикалорического эффекта. Кроме того, рассмотрен вопрос возможности управления температурным и магнитным гистерезисами в соединениях с фазовым переходом первого рода с помощью внешних механических воздействий.

**Во второй главе** описаны методы получения и аттестации образцов, методики проведения магнитных измерений. Даны подробные описания установок по измерению магнитокалорического и магнитоэлектрического эффектов в переменных полях.

В качестве исходных компонентов для приготовления сплавов использовались металлы высокой степени чистоты: Fe – 99,99%, Rh – 99,9%. Объемные образцы сплавов Fe-Rh были получены в Балтийском Федеральном Университете имени И. Канта методом индукционной плавки в печи (ARCAST, США). Для обеспечения эффективной работы индуктора после смешивания исходных компонентов проводилось прессование. Для выравнивая фазового состава образцы отжигались в вакууме при 1000 °С в течение 72 часов.

Для контроля качества полученных образцов были проведены металлографические исследования на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM-6390LV с интегрированным энергодисперсионным анализатором «Oxford Instruments X-ACT» производства Japanese Electron Optics Laboratory (Япония). Рентгеноструктурный анализ проводился на дифрактометрах D8 DISCOVER (Bruker) и PANalytical Empyrean с использованием Cu-K $\alpha$ -излучения.

Двухслойный магнитоэлектрический композит FeRh/ЦТС был изготовлен склеиванием слоя магнитного сплава Fe<sub>48</sub>Rh<sub>52</sub> (FeRh) со слоем пьезоэлектрика - цирконата титаната свинца PbZr<sub>0,53</sub>Ti<sub>0,47</sub>O<sub>3</sub> (ЦТС), вырезанного из промышленной пьезокерамики ЦТС 21 (НИИ физики ЮФУ, г. Ростов-на-Дону). Образцы магнитного и пьезоэлектрического слоев были отшлифованы, очищены и склеены универсальным эпоксидным клеем ЭДП. Форма композита представляла собой прямоугольник с линейными размерами 2×3 мм. Толщина каждого слоя составляла 0,2 мм. Перед склеиванием на поверхности ЦТС слоя были нанесены контакты путем вжигания серебряной пасты. Схема изготовления композита и монтажа электрических контактов приведена на рисунке 1а.



Трехслойный магнитоэлектрический композит ЦТС/FeRh/ЦТС был изготовлен склеиванием слоя магнитного сплава  $\text{Fe}_{49}\text{Rh}_{51}$  (FeRh) между двумя слоями пьезоэлектрика цирконата титаната свинца  $\text{PbZr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47}\text{O}_3$  (ЦТС 19). В качестве пьезоэлектрической компоненты была использована промышленная пьезокерамика в форме круглой пластины, на поверхность которой было произведено напыление контактов серебра. Компоненты композита предварительно были ошлифованы, отполированы, очищены в ультразвуковой ванне, а затем после сушки склеены специальным клеем БФ-2 под нагрузкой массой около 2 кг на 24 часа. После высыхания клея, для улучшения механической связи между слоями, композит был помещен в сушильный шкаф на 4 часа при температуре 393 К и охлажден со скоростью 40 К/час. Полученный композит имел форму полудиска, радиусом 5 мм, состоящего из двух слоев пьезоэлектрических пластин толщиной 0,21 мм, между которыми находилась магнитная компонента с толщиной слоя 0,47 мм. Схема изготовления композита и монтажа электрических контактов приведена на рисунке 1б.

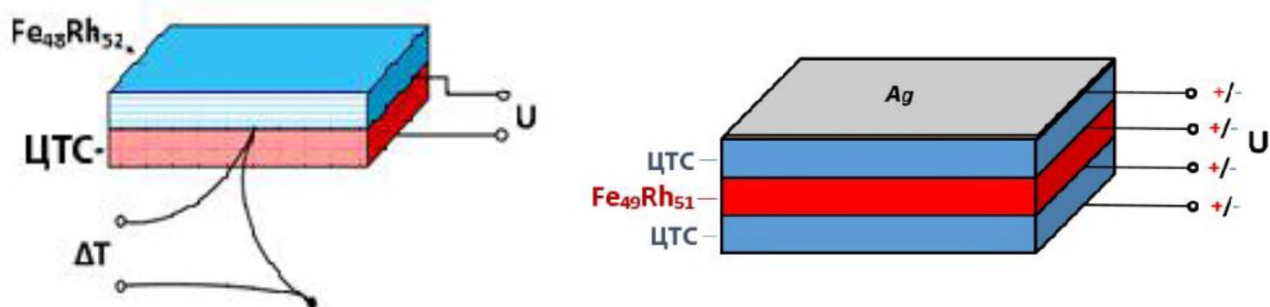


Рисунок 1. Схемы: а) двухслойного композита  $\text{Fe}_{48}\text{Rh}_{52}/\text{ЦТС}$ ;  
 б) трехслойного композита  $\text{ЦТС}/\text{Fe}_{49}\text{Rh}_{51}/\text{ЦТС}$

Плёночные композиты FeRh/ЦТС представляли собой пленку магнитного сплава  $\text{Fe}_{48}\text{Rh}_{52}$  изготовленного методом магнетронного распыления из двух отдельных мишеней Fe и Rh чистотой 99,9 % каждый на керамическую подложку пьезоэлектрика цирконата-титаната свинца формулой  $\text{PbZr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47}\text{O}_3$  (ЦТС). Подложки из пьезоэлектрика представляли собой тонкий диск диаметром 12 мм, который был отшлифован до толщины 0,5 мм. Для изготовления пленок была использована установка магнетронного распыления ORION-8-UHV, производства AJA International (США). Были получены три образца пленочных композитов с толщинами магнитных слоев 50, 100 и 150 нм на пьезоэлектрической подложке ЦТС. Полученные пленки соответствовали заявленным характеристикам, их структура и состав были аттестованы методами энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии и рентгеновской дифракции.

Измерения намагниченности выполнялись на вибрационном магнитометре VSM 7400 производства компании фирмы LakeShore (США). Магнитометр позволял производить измерения намагниченности в интервале температур от 80 до 450 К в магнитных полях от -1,8 до +1,8 Тл. Чувствительность составляла  $1 \cdot 10^{-7}$  А·м.

Дифференциальная магнитная восприимчивость измерялась при помощи специальной установки – магнитометра, состоящего из модуляционных катушек, создающих слабое переменное поле постоянной амплитуды по всей длине образца, помещённого в капсулу, измерительных катушек, нагревателя и системы регистрации сигналов на основе селективного нановольтметра SR830. Контроль над температурой образца осуществляется термопарой, подключенной к мультиметру Keithley 2000.

Измерения МКЭ прямым методом в переменных полях были выполнены в лаборатории физики низких температур и магнетизма Института физики им. Х.И. Амирханова ДНЦ РАН (г. Махачкала) на уникальной установке. Преимуществом данной методики является возможность исследования образцов малых размеров (пластинки, ленты) и высокая чувствительность - фиксируется даже небольшое (до  $10^{-3}$  К) изменение температуры. Для создания условий максимально близких к адиабатическим ячейка с образцом была установлена в специальную изолированную камеру, а сам образец смонтирован на специальных нитях. Магнитное поле во время экспериментов было направлено вдоль плоскости образца.

Для изучения магнитоэлектрического взаимодействия в композитах FeRh/ЦТС была использована методика, основанная на измерении переменного напряжения, возникающего на концах образца, при помещении его в переменное магнитное поле. Преимущество этой методики состоит в том, что она позволяет измерять даже малые значения напряжения при приложении переменного магнитного поля. В экспериментах вектор электрической поляризации был перпендикулярен вектору магнитной индукции. При измерениях образец с нанесенными контактами помещается в подмагничивающую катушку. Модулированное переменным полем напряжение образца измерялось селективным нановольтметром SR830, который также является источником переменного тока для модуляционной катушки. Внешнее постоянное магнитное поле генерировалось электромагнитом. Амплитуда переменного магнитного поля составляла 10 Э. Для исследования температурных зависимостей МЭ эффекта измерительная часть устанавливалась в теплоизолированную камеру с нагревателем и термопарой для контроля температуры образца.

Для определения температуры фазового перехода, а также количества теплоты выделяемого или поглощаемого в ходе данных процессов использовался универсальный высокочувствительный дифференциальный сканирующий калориметр DSC 204 F1 Phoenix фирмы Netzsch.

В третьей главе исследованы магнитные свойства объемных образцов сплавов  $Fe_{49}Rh_{51}$  в зависимости от условий их термообработки.

Изготовленные образцы состава  $Fe_{49}Rh_{51}$  были, в первую очередь, исследованы с помощью дифференциального сканирующего калориметра (ДСК). Исследования исходного образца, который не был подвергнут термической обработке, показали отсутствие фазовых переходов в диапазоне  $-170 - 150$  °С. После проведения гомогенизирующих отжигов образцов сплава  $Fe_{49}Rh_{51}$  при температуре  $1000$  °С в течение 2 и 72 часов на кривых ДСК при нагревании в температурных диапазонах  $59,2-65,4$  °С и  $56,5-69,1$  °С были обнаружены четко диагностируемые термические эффекты, соответствующие фазовым переходам первого рода. В процессе

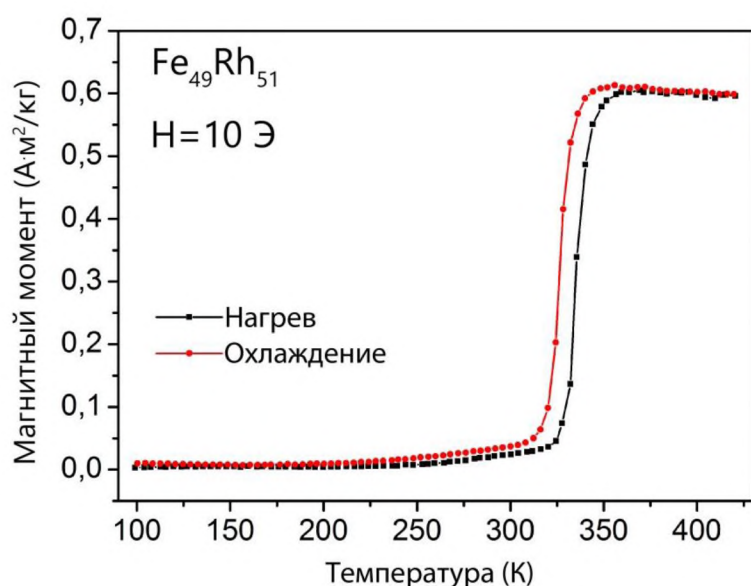


Рисунок 2. Зависимость намагниченности образца  $Fe_{49}Rh_{51}$ , изготовленного методом индукционной плавки и отожженного при температуре  $1000$  °С в течение 72 часа, от температуры в магнитном поле  $10$  Э.

охлаждения тепловые эффекты, связанные с поглощением тепла при фазовых переходах, были обнаружены в температурных диапазонах  $48,6-56$  °С и  $45,5-59,3$  °С для образцов, отожженных в течение 2 и 72 часов соответственно. По данным ДСК температурный гистерезис составил  $10$  градусов для образцов, отожженных как в течение 2, так и в течение 72 часов.

Магнитные измерения, проведенные с помощью вибрационного

магнитометра, показали, что только отжиг в течение 72 часов приводит к формированию стабильной антиферромагнитной фазы при комнатной температуре, которая при нагревании переходит в ферромагнитную фазу. На рисунке 2 представлена температурная зависимость намагниченности для образца  $Fe_{49}Rh_{51}$ , отожженного при температуре  $1000$  °С в течение 72 часов. Типичная для сплава железо-родий

зависимость магнитного момента от температуры имеет температурный гистерезис 10 К, что находится в полном согласии с данными, полученными с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии.

**Четвертая глава** состоит из 3 параграфов и посвящена исследованиям магнитных и магнитоэлектрических свойств в толстопленочных композитах на основе сплавов Fe-Rh и пьезокерамики ЦТС, изготовленных путем склеивания в различных конфигурациях, соотношениях толщин и соотношений количества магнитных и пьезоэлектрических слоев. В рамках решения задач настоящей главы было изготовлено два типа композита: 1) двухслойный FeRh/ЦТС, состоящий из магнитного слоя  $\text{Fe}_{48}\text{Rh}_{52}$  (FeRh) и пьезоэлектрического  $\text{PbZr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47}\text{O}_3$  (ЦТС) с толщинами слоев 0,2 мм каждый; 2) трехслойный ЦТС/FeRh/ЦТС, представляющий собой пластинку магнитного слоя  $\text{Fe}_{49}\text{Rh}_{51}$  (FeRh) толщиной 0,47 мм, склеенного между двумя слоями пьезоэлектрика  $\text{PbZr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47}\text{O}_3$  (ЦТС) толщинами 0,21 мм каждый.

Температурная зависимость намагниченности двухслойного композита FeRh/ЦТС в магнитном поле 1 Тл, приведена на рисунке 3. Кривые намагниченности  $M(T)$  демонстрируют типичное для сплавов Fe-Rh поведение с переходом АФМ-ФМ в режиме нагрева и ФМ-АФМ в режиме охлаждения в области температуры  $T=315$  К. Ширина температурного гистерезиса составляет около  $\sim 10$  К.

Магнитокалорический эффект полученных композитов исследовался в магнитном поле 0,62 Тл, входящего в область амплитуд полей, в которых в сплавах FeRh наблюдаются обратимые переходы только за счет магнитной подрешетки.

Температурные зависимости МКЭ для композита FeRh/ЦТС приведены на рисунках 4а-б. Измерения МКЭ были проведены в двух режимах: с поданным на пьезоактивный слой электрическим напряжением ( $U=25$  В) и когда напряжение было выключено ( $U=0$  В). При нулевом прикладываемом

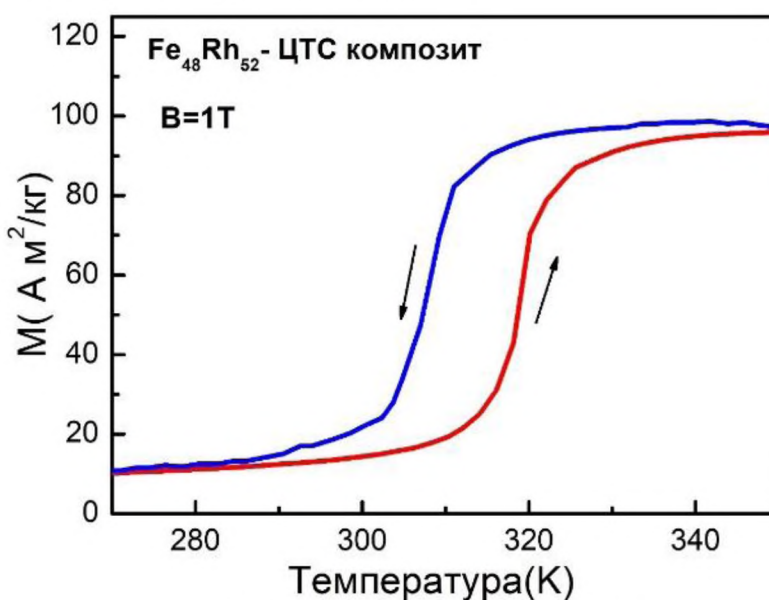


Рисунок 3. Температурная зависимость намагниченности магнитоэлектрического композита FeRh/ЦТС в магнитном поле 1 Т.

потенциале МКЭ демонстрирует типичное для сплава  $\text{Fe}_{48}\text{Rh}_{52}$  поведение - максимум изменения температуры  $\Delta T$  наблюдается в области АФМ-ФМ перехода  $\sim 316$  К в режиме нагрева и  $\sim 311,5$  К при охлаждении. Температурная зависимость  $\Delta T_{\text{ад}}$  имеет гистерезис с шириной около 4,5 К. Приложение электрического поля приводит к небольшому уменьшению МКЭ и смещению АФМ-ФМ перехода в сторону высоких температур ( $\sim 2,7$  К в режиме нагрева). Ширина гистерезиса МКЭ вследствие приложенного электрического поля уменьшается до 3 К. Это находится в согласии с данными работы [7], в которой также наблюдается смещение температур перехода при приложении электрического поля.

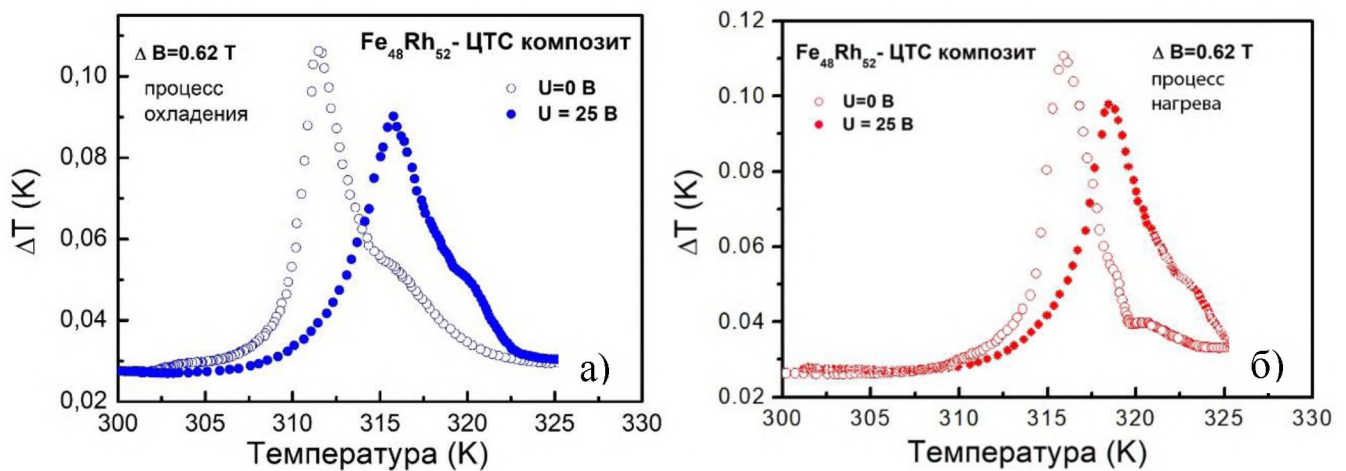


Рисунок 4. Температурные зависимости адиабатического изменения температуры для композита FeRh/ЦТС при нулевом ( $U=0$  В) и ненулевом ( $U=25$  В) приложенном к пьезоактивному слою электрического напряжения в режимах охлаждения (а) и нагрева (б).

Механизм смещения магнитного перехода основан на том, что пьезоэлектрический слой при приложении электрического поля, меняет свои размеры за счет обратного пьезоэффекта, индуцирует растяжение/сжатие магнитного слоя вследствие механического взаимодействия между слоями, что, в свою очередь, приводит к изменению его магнитных параметров. Это, в конечном итоге, отражается на температуре перехода, величине намагниченности и МКЭ.

Для демонстрации взаимосвязи между магнитными и МЭ свойствами в работе были проведены измерения температурной зависимости выходного МЭ напряжения в области температуры фазового перехода, где наблюдается наиболее сильное МЭ взаимодействие. На рисунке 5 приведены температурные зависимости МЭ напряжения в переменном магнитном поле амплитудой 0,62 Тл на частоте 3 Гц. Как видно, в области АФМ-ФМ перехода наблюдаются максимумы МЭ напряжения, которые связаны с аномальной магнитострикцией. Полученные результаты находятся в хорошем согласии с моделью, предложенной в работе [8], где

корреляция между МЭ-эффектом и механическим растяжением, индуцированным магнитным слоем композита, продемонстрирована на основе теоретических расчетов и экспериментальных данных.

Во втором параграфе приведены исследования магнитных свойств трехслойного ЦТС/FeRh/ЦТС композита.

Микрофотография

поверхности образца  $Fe_{49}Rh_{51}$ , используемого для создания композита ЦТС/FeRh/ЦТС представлена на рисунке 6а. Слой  $Fe_{49}Rh_{51}$  не имеет сколов и трещин, хотя поверхность содержит микроцарапины и неоднородности, что не влияет на его механическую прочность, но может улучшить механическую связь между слоями композита после их склеивания. На рисунке 6б представлена дифрактограмма образца  $Fe_{49}Rh_{51}$ . Анализ показывает преобладание (92,6%) фазы (тип В2) с кристаллической структурой *bcc* (ОЦК), которой соответствуют пики при  $2\theta$  равном  $34,7^\circ$ ;  $50^\circ$ ;  $62,3^\circ$ ;  $73,8^\circ$ ;  $84^\circ$ ;  $94^\circ$ ;  $115,6^\circ$  (отмечены звездочкой \*).

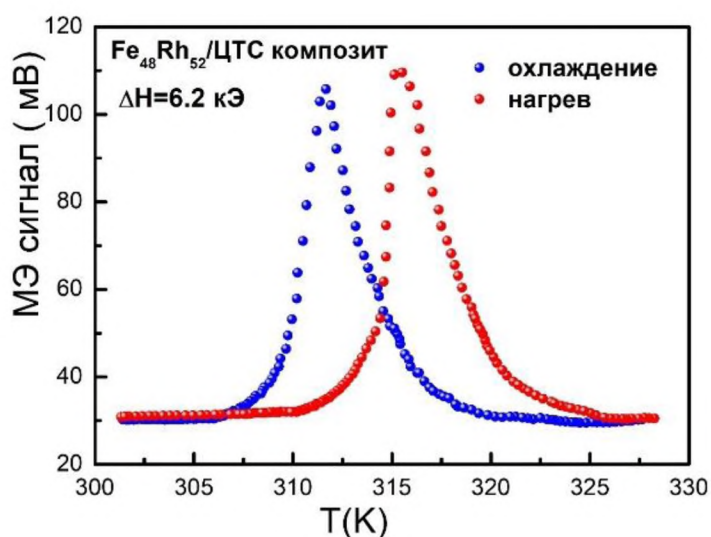


Рисунок 5. Температурные зависимости МЭ коэффициента для композита FeRh/ЦТС в переменном магнитном поле 0,62 Тл.

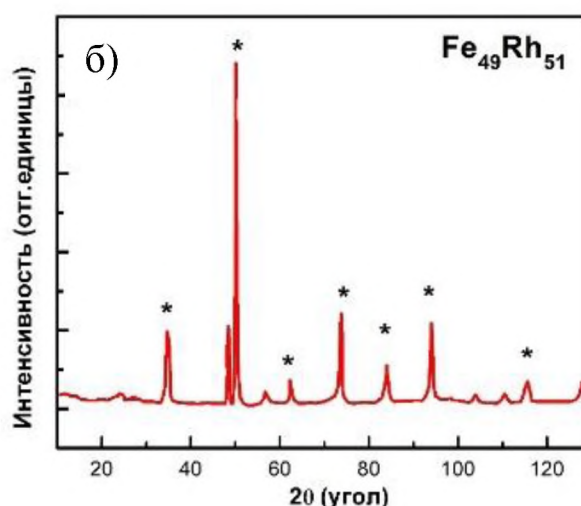
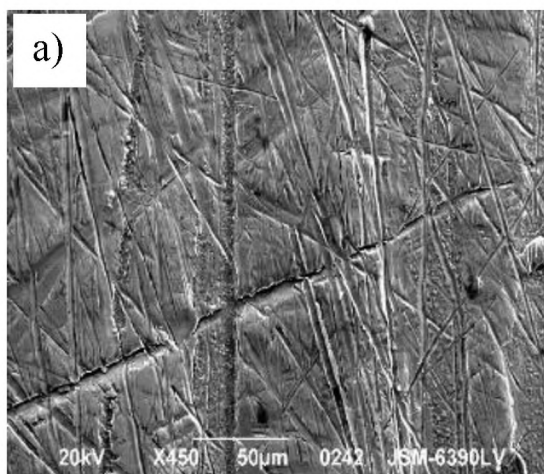


Рисунок 6. Микрофотография поверхности сплава  $Fe_{49}Rh_{51}$  (а), рентгеновская дифрактограмма сплава  $Fe_{49}Rh_{51}$  (б).

Для изучения влияния магнитоэлектрического взаимодействия на магнитные свойства  $\text{Fe}_{49}\text{Rh}_{51}$  были проведены исследования магнитной восприимчивости для композита ЦТС/ $\text{FeRh}$ /ЦТС.

Температурные измерения восприимчивости были проведены в двух режимах: при поданном на пьезоэлектрические слои напряжении, и когда напряжение отключено. Как видно из рисунка 7, при нулевом прикладываемом

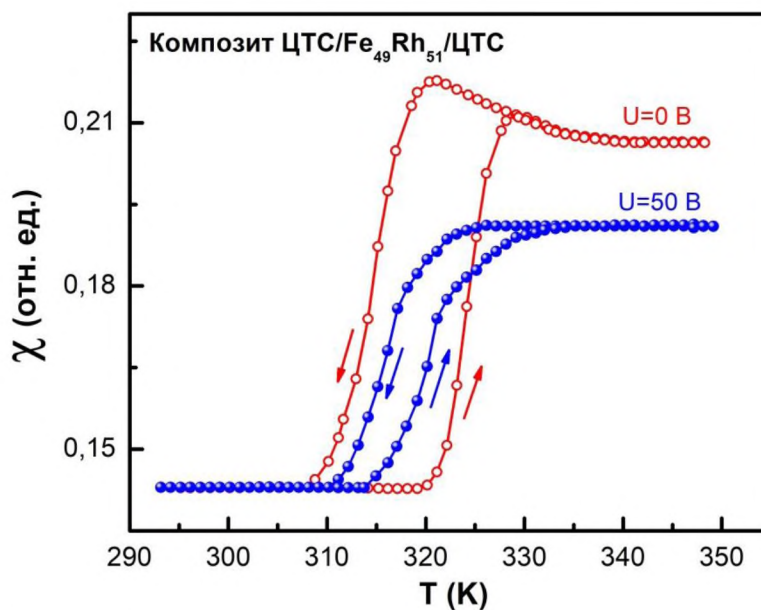


Рисунок 7. Температурные зависимости относительной магнитной восприимчивости композита ЦТС/ $\text{FeRh}$ /ЦТС при прикладываемом электрическом напряжении 50 В и нулевом электрическом напряжении.

наблюдается в области температур 324 К (режим нагрева) и 315 К (режим охлаждения), что несколько отличается от результатов для чистого  $\text{Fe}_{49}\text{Rh}_{51}$ . Это связано с тем что, в настоящей работе пьезоэлектрические слои оказывают механическое воздействие через клей на магнитную компоненту, препятствуя аномальному тепловому расширению магнитного слоя в области температуры магнитного фазового перехода. Это приводит к незначительному смещению температуры перехода в сторону области высоких температур.

Подача напряжения 50 В на пьезоактивный слой приводит к смещению перехода к температуре  $\sim 320$  К в режиме нагрева и  $\sim 316$  К в режиме охлаждения, что приводит к изменению формы и площади термомагнитного гистерезиса. Суть эффекта в данном режиме заключается в том, что при приложении электрического напряжения пьезоэлектрические слои композита меняют свои размеры за счет обратного пьезоэлектрического эффекта. В результате, механическое воздействие передается на магнитный слой через плоскости взаимодействия слоев, воздействуя на структуру магнитного слоя. Поскольку сплав  $\text{Fe}_{49}\text{Rh}_{51}$  является магнитным материалом с фазовым переходом первого рода, в котором наблюдается сильная корреляция магнитных и структурных свойств, то растяжение/сжатие, индуцируемое пьезослоем, отражается на магнитном слое композита ЦТС/ $\text{FeRh}$ /ЦТС.

Поскольку исследуемые системы представляют собой магнитоэлектрические композиты-мультиферроики, то можно заключить, что степень магнитоэлектрического взаимодействия, определяющая величины смещения температуры перехода и изменения площади гистерезиса, зависит от степени механической связи между слоями, соотношения толщин слоев, их формы, а также их магнитных и пьезоэлектрических характеристик [9].

Для объяснения влияния электрического поля на магнитные поведения композита, воспользуемся моделью, в которой тонкие пластинки, состоящие из нескольких слоёв мультиферроиков, могут быть заменены на одиночный эффективный слой. Для этого слоя свободная энергия  $F$  может быть выбрана в виде

$$F = a_1 \frac{M^2}{2} + a_2 \frac{M^4}{4} + a_3 \frac{M^6}{6} + \alpha PM + \beta PM^2 + \frac{P^2}{2\chi} - PE - MH \quad (1)$$

Здесь  $\chi$  есть абсолютная диэлектрическая постоянная композита, а  $\alpha$  и  $\beta$  – магнитоэлектрические коэффициенты первого и второго рода. Коэффициенты Гинзбурга-Ландау  $a_{1,2,3}$  считаются независимыми от температуры  $T$ , за исключением коэффициента  $a_1$ , который в соответствии с теорией фазовых переходов Ландау предполагается линейно зависящим от температуры  $a_1 = a_0(T - T_0)$ , где температура  $T_0$  есть температура фазового перехода. Для простоты изложения в (1) мы ограничились рассмотрением только двух параметров порядка – намагниченности  $M$  и поляризации  $P$ . Более точные результаты могут быть получены, если учесть векторный характер этих величин и ввести дополнительные параметры порядка, отвечающие различным подрешёткам магнитоэлектрического материала. Условие экстремальности  $F$  приводит к уравнениям для определения  $M$  и  $P$

$$E = \frac{P}{2\chi} + \alpha PM + \beta PM^2, H = a_1 M^2 + a_2 M^3 + a_3 M^5 + \alpha P + 2\beta PM \quad (2)$$

После исключения поляризации из уравнений (2) и отбрасывания малых слагаемых, содержащих  $\alpha$  и  $\beta$ , получаем обычное уравнение Гинзбурга-Ландау

$$\hat{H} = \hat{a}_1 M + \hat{a}_2 M^3 + \hat{a}_3 M^5 \quad (3)$$

в котором

$$\hat{H} = H - \alpha\chi E, \hat{a}_1 = a_1 + 2\alpha\chi E, \hat{a}_2 = a_2 - 8\alpha^2\chi^3 E^2 \quad (4)$$

Из (4) следует, что присутствие электрического поля приводит к изменению магнитного поля на величину  $\alpha\chi E$ . В зависимости от знака  $\alpha$  это изменение может быть, как положительным, так и отрицательным. Изменение магнитного поля  $H$  на эффективное  $\hat{H}$  ведёт к сужению петли гистерезиса. В свою очередь, наличие второго магнитоэлектрического коэффициента ведёт к сдвигу температуры фазового перехода на



величину  $2\beta\chi E/a_0$ . Таким образом, наличие взаимодействия между электрической и магнитной фазой приводит к сдвигу петли температурного гистерезиса вниз, а также уменьшению его амплитуды. Необходимо отметить, что количественное описание температурного гистерезиса возможно в рамках уравнения Ландау-Халатникова.

В третьем параграфе четвертой главы на основе результатов, полученных в двухслойном композите FeRh/ЦТС представлены результаты оценки эффективности системы, основанной на использовании мультикалорического эффекта ( $\mu\text{КЭ}$ ). Одной из основных характеристик эффективности любого охладителя является безразмерный холодильный коэффициент  $\varepsilon$ . Он определяется как отношение количества теплоты  $Q_C$  отнятой от охлаждаемого объекта (холодопроизводительности), к работе  $W$ , затраченной на организацию цикла,  $\varepsilon=Q_C/W$ . Для произвольного термодинамического цикла, описываемого в системе координат  $(S, T)$  замкнутой кривой  $L$ ,  $\varepsilon$  выражается следующим образом

$$\varepsilon = \frac{\int_{L_C} T ds}{\int_L T ds} \quad (5)$$

здесь  $S$  – энтропия,  $T$  – температура,  $L_C$  – нижняя половина  $L$ . Например, для цикла Карно кривая  $L$  является прямоугольником, для цикла Брайтона – криволинейной трапецией. Интегрирование в криволинейном интеграле, как и для всех холодильных машин, осуществляется против часовой стрелки. Величина  $\varepsilon$  является не вполне объективной, так как при малых разностях температур в цикле она может быть сколь угодно большой. Ввиду этого, для оценки эффективности цикла  $L$  обычно используют относительные коэффициенты  $\eta=100\% \cdot \varepsilon_L/\varepsilon_{\text{Карно}}$ , где  $\varepsilon_{\text{Карно}}$  – холодильный коэффициент цикла Карно. В качестве примера расчёта эффективности термодинамического цикла для мультикалорика рассмотрим линейный сегнетомагнетик, свободная энергия которого  $F$  имеет вид

$$F = \frac{P^2}{2\varepsilon_0\chi_e} + \frac{M^2}{2\mu_0\chi_m} + \alpha MP - EP - MH. \quad (6)$$

здесь  $P$  – поляризация,  $M$  – намагничённость,  $E$  и  $H$  – напряжённости электрического и магнитного полей,  $\varepsilon_0$  и  $\mu_0$  – электрическая и магнитная постоянные,  $\alpha$  – магнитоэлектрический коэффициент. Коэффициенты  $\alpha$ ,  $\chi_e$ ,  $\chi_m$  предполагаются не зависящими от полей  $E$ ,  $H$ , но зависят от температуры  $T$ . Именно температурная зависимость этих коэффициентов и обуславливает наличие калорических эффектов [3]. Из условия экстремальности (2) находим связь между  $E$ ,  $P$ ,  $H$ ,  $M$

$$E = \frac{P}{\varepsilon_0 \chi_e} + \alpha M, \quad H = \frac{m}{\mu_0 \chi_m} + \alpha P. \quad (7)$$

Для имеющих материалов магнитоэлектрическое взаимодействие является малым ( $\alpha^2 \varepsilon_0 \mu_0 \chi_e \chi_m < 1$ ). Введём ещё один магнитоэлектрический коэффициент  $\beta = \alpha^2 \varepsilon_0 \mu_0 \chi_e \chi_m$  и перепишем равенство (6) в виде

$$P = \varepsilon_0 \chi_e E - \beta H, \quad M = -\beta E - \mu_0 H. \quad (8)$$

Выписанные соотношения позволяют найти тепловые характеристики сегнетомагнетика. Наиболее просто находится энтропия  $S$

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T} = \frac{P^2}{2\varepsilon_0 \chi_e^2} \frac{\partial \chi_e}{\partial T} + \frac{M^2}{2\mu_0 \chi_m^2} \frac{\partial \chi_m}{\partial T} + MP \frac{\partial \alpha}{\partial T}. \quad (9)$$

Из (9) следует, что изменение энтропии при изотермическом процессе состоит из трёх слагаемых, каждое из которых отвечает соответствующему калорическому эффекту. Первое задаёт ЭКЭ, второе – магнитоэлектрокалорический эффект (МЭКЭ), третье МКЭ. Теплоёмкость  $C$  обычным образом находится из энтропии и представляется в виде суммы двух слагаемых

$$C = C_0 + \Delta C, \quad \Delta C = T \frac{\partial S}{\partial T}. \quad (10)$$

где  $C_0$  - теплоёмкость в отсутствии поля. В теории Ландау  $C_0$  считается линейной функцией температуры, но для комнатных температур и малом изменении температуры в цикле можно считать  $C_0$  постоянной. Пироэлектрический и пиромагнитный коэффициенты имеют вид

$$\frac{\partial P}{\partial T} = \varepsilon_0 \frac{\partial \chi_e}{\partial T} - H \frac{\partial \beta}{\partial T}, \quad \frac{\partial M}{\partial T} = -E \frac{\partial \beta}{\partial T} - \mu_0 \frac{\partial \chi_m}{\partial T}. \quad (11)$$

Полученные формулы (9)-(11) позволяют выписать уравнения для основных термодинамических процессов

$$dS = \frac{C}{T} dT + \frac{\partial P}{\partial T} dE + \frac{\partial M}{\partial T} dH, \quad dT = -\frac{T}{C} \left( \varepsilon_0 \frac{\partial \chi_e}{\partial T} EdE + \mu_0 \frac{\partial \chi_m}{\partial T} HdH - \frac{\partial \beta}{\partial T} d(EH) \right). \quad (12)$$

Первое из уравнений (12) описывает изменение энтропии, а второе – изменение температуры в адиабатическом процессе. В рассматриваемой модели вследствие предположения об отсутствии зависимости материальных постоянных от значений внешних полей изменение температуры в процессе определяется только начальными и конечными значениями электрического и магнитного полей  $E$  и  $H$ , и для изменения энтропии это утверждение справедливо при любых зависимостях  $\chi_e$ ,  $\chi_m$  от  $E$  и  $H$ . Применим выведенные соотношения для нахождения

эффективности цикла Брайтона, который часто встречается как в парокompрессионных холодильниках, так и в холодильниках на МКЭ. Будем рассматривать этот цикл для рабочего тела, обладающего  $\mu\text{КЭ}$ . Цикл Брайтона состоит из двух адиабат 1-2 и 3-4 и двух изополевых кривых 2-3, 4-1 (рисунок 8).

Значения физических величин в четырёх угловых точках цикла будем снабжать соответствующими индексами. На участке 1-2 происходит адиабатическое приложение внешних полей  $E$  и  $H$ , которые меняются от значений  $E_1, H_1$  до  $E_2, H_2$ . Температура рабочего тела (РТ) при этом возрастает от  $T_1$  до  $T_2$ . На участке 2-3 тепло от РТ передаётся в окружающую среду и РТ остывает до температуры  $T_3$ . На участке 3-4 внешние поля адиабатически снимаются, что приводит к уменьшению температуры РТ до значения  $T_4$ . На последней части цикла 1-4 РТ принимает теплоту от охлаждаемого объекта и его температура поднимается до первоначальной  $T_1$ . Изменения температуры  $T_2-T_1, T_3-T_4$  могут быть рассчитаны по формуле (12). На оставшихся участках 2-3, 4-1 внешние поля постоянны и изменение температуры мало. Следовательно, теплоёмкость на этих отрезках можно считать постоянной, а зависимость  $T(S)$  – линейной, например,  $T=T_4+(S-S_4)/C_{41}$ . Тогда интегралы в определении  $\varepsilon$  можно заменить на площади соответствующих трапеций. В результате получаем приближённую формулу для вычисления  $\varepsilon$

$$\varepsilon = \frac{T_1+T_4}{T_2+T_3-T_1-T_4} \quad (13)$$

По известным значениям  $\varepsilon$  и  $\varepsilon_{\text{Карно}}$  легко находится относительная эффективность  $\eta$ . Величины, входящие в формулу (9), могут быть получены на основе экспериментальных данных. Поскольку естественные сегнетомагнетики обладают малым магнитоэлектрическим коэффициентом [8], более эффективным является использование двуслойного композита, один из слоёв которого обладает пьезоэлектрическими, а другой – магнестрикционными свойствами. На основе произведённых измерений МКЭ и МЭ эффекта на рисунке 9а была построена зависимость МЭКЭ от температуры. В результате обработки экспериментальных данных было получено, что величина МЭКЭ,

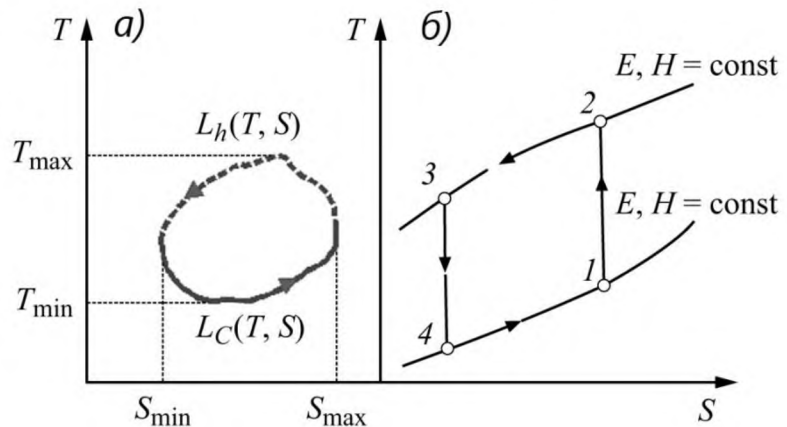


Рисунок 8. Фрагмент S-T диаграммы для обратного термодинамического цикла (а) и обратного цикла Брайтона (б).

найденная на основе экспериментальных данных по формуле  $\Delta T_{MЭКЭ} = \Delta T_{\muКЭ} - \Delta T_{МКЭ}$ , с высокой степенью точности совпадает с теоретической величиной, вычисленной по формуле (9). Это подтверждает правильность выбранной модели (2), (9) для описания  $\muКЭ$ . При расчётах ЭКЭ пренебрегали, так как фазовый переход в ЦТС происходит вдали от комнатных температур, а в рассматриваемом температурном диапазоне его свойства можно считать не зависящими от  $T$ . На основе полученных результатов был построен график отношения эффективностей  $\eta_{\muКЭ}$  и  $\eta_{МКЭ}$  для  $\muКЭ$  и МКЭ (вставка к рисунку 9 (б)). Из него следует, что использование  $\muСЭ$  в цикле может, как увеличивать, так и уменьшать  $\eta$ . Причём область увеличения  $\eta$  содержит малый интервал от 312 до 314 К, а сам  $\eta$  увеличивается не более, чем на 2%. Вызвано это тем обстоятельством, что рассматриваемые эффекты являются малыми. Так, изменение температуры при  $\muКЭ$  и МКЭ не превосходит 0,12 градуса. В описанных материалах увеличение эффективности  $\muКЭ$  происходит за счёт взаимодействия электрического и магнитного полей. Рассчитанная по приведённой в настоящей работе методике разница в эффективностях  $\muКЭ$  и МКЭ может составлять до 30% (рисунок 9б) в температурном диапазоне от 510 К до 520 К.

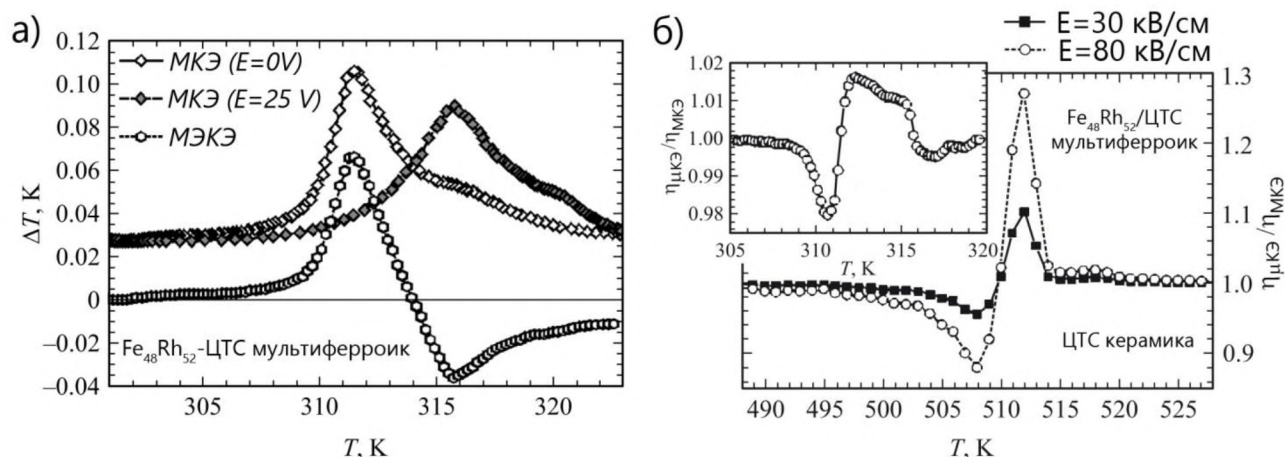


Рисунок 9. Зависимость калорических эффектов от температуры для двухслойного композита FeRh/ЦТС (а). Температурная зависимость отношения термодинамических эффективностей для ЦТС-керамики. На вставке - такая же зависимость для композита FeRh/ЦТС (б).

В **пятой** главе приведены результаты исследований структуры, магнитных свойств и магнитоэлектрического взаимодействия пленочных композитов  $Fe_{48}Rh_{52}/ЦТС$  с толщиной магнитоактивного слоя 50, 100 и 150 нм. Проведенные предварительные магнитные измерения показали, что в образце композита с толщиной магнитного слоя 50 нм наблюдается ферромагнитное упорядочение.

Температурные зависимости намагниченности композита FeRh/ЦТС с толщиной магнитного слоя 50 нм приведены на рисунке 10а и демонстрируют характерный сплавов Fe-Rh АФМ-ФМ переход в области 304 К в режиме нагрева. Обратный ФМ-АФМ наблюдается в режиме охлаждения с гистерезисом около 25 К. Следует отметить, что ширина температурного гистерезиса пленки значительно больше чем в случае объемных образцов и предположительно связана с механическим воздействием подложки на магнитный слой.

Взаимодействие магнитного слоя пленки  $Fe_{48}Rh_{52}$  и пьезоэлектрической подложки было изучено с помощью магнитоэлектрических измерений прямого  $\alpha_{DME}$  и обратного  $\alpha_{CME}$  МЭ коэффициентов в области магнитного фазового перехода.

Как видно из рисунка 10б. температурная зависимость  $dM/dT$  в режиме нагрева демонстрирует максимум в области температуры АФМ-ФМ перехода  $T_{AFM-FM} \approx 302$  К. В этой же области наблюдается максимум прямого  $\alpha_{DME}$  МЭ коэффициента.

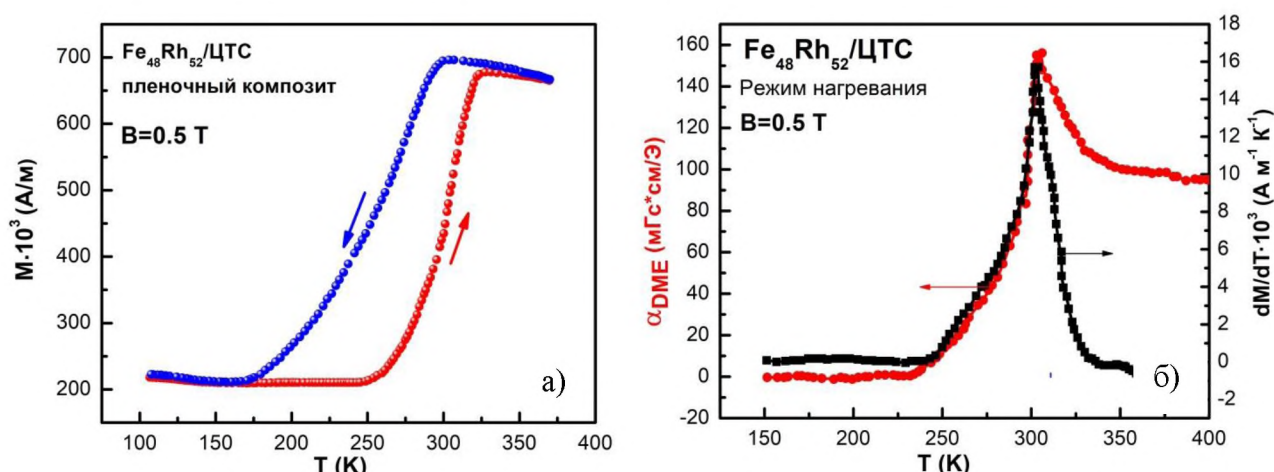


Рисунок 10. Температурные зависимости намагниченности в поле 0,5 Тл для пленочного композита FeRh/ЦТС (толщина магнитного слоя 50 нм) (а),  $dM/dT$  и прямого  $\alpha_{DME}$  МЭ коэффициента для пленочного композита FeRh/ЦТС в режиме нагрева. Частота модуляции полей  $f=10$  кГц.

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ:

1. Оптимизированы технологии получения массивных и тонкопленочных образцов сплавов системы FeRh. Проведены экспериментальные исследования намагниченности, магнитной восприимчивости в широком интервале температур и магнитных полей, а также детально изучен динамический магнитокалорический эффект в области магнитного фазового перехода первого рода АФМ – ФМ в диапазоне температур 300 – 330 К в магнитных полях до 0,62 Тл.

Установлено, что сплав  $\text{Fe}_{48}\text{Rh}_{52}$ , изготовленный методом индукционной плавки и подвергнутый термообработке по оптимальному режиму, имеет магнитный фазовый переход в области температур 300-315 К, при этом наблюдается температурный гистерезис шириной 10 К. Величина МКЭ в переменном магнитном поле 0,62 Тл составила 0,28 К.

2. На основе литого образца сплавов системы Fe-Rh были изготовлены двухслойный Fe-Rh (толщина слоя 0,21 мм) / ЦТС (толщина слоя 0,21 мм) и трехслойный ЦТС (толщина слоя 0,2 мм) / Fe-Rh (толщина слоя 0,47 мм) / ЦТС (толщина слоя 0,2 мм) композиты путем компактирования с использованием эпоксидного клея. Установлено, что в магнитоэлектрических слоистых композитах FeRh/ЦТС уменьшается ширина температурного гистерезиса в магнитоактивном слое, что объясняется частичным подавлением изменения объема магнитной фазы в композите при фазовом переходе, вызванным наличием жесткой механической связи с пьезоактивным слоем.

3. Впервые показано, что в магнитоэлектрических композитах FeRh/ЦТС приложение постоянного механического напряжения со стороны пьезоактивного слоя приводит к уменьшению ширины температурного гистерезиса в магнитном материале. Так приложение постоянного электрического напряжения к слою ЦТС приводит к уменьшению ширины температурного гистерезиса до 3 К в двухслойном композите при  $U=25$  В и до 4 К в случае трехслойного композита при  $U=50$  В. Это объясняется механическим воздействием пьезоактивных слоев ЦТС, индуцирующим деформацию магнитной фазы Fe-Rh.

4. Методом магнетронного распыления был изготовлен магнитоэлектрический композит, содержащий тонкопленочный слой Fe-Rh и подложку из ЦТС. Установлено, что в изготовленном ЦТС/FeRh композите с толщиной магнитоактивного слоя 50 нм прямой и обратный МЭ коэффициенты демонстрируют максимумы в области температуры магнитного перехода. Полученные результаты подтверждают взаимосвязь магнитных и магнитоэлектрических свойств, характерных для слоистых мультиферроиков-композитов и может быть использовано для практических приложений.

5. Предложена теоретическая модель на базе уравнения Ландау-Халатникова, на основании которой рассмотрено поведение магнитных свойств и описание температурного гистерезиса магнитоэлектрических композитов при приложении электрического поля.

6. Проведено сравнение термодинамической эффективности циклов охлаждения, основанных на мультикалорическом эффекте в двухслойном композите FeRh/ЦТС и электрокалорическом эффекте в однослойном образце пьезоактивного материала. Определены условия,

при которых использование мультикалорических систем является более эффективным.

## **ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ ДИССЕРТАЦИИ ОПУБЛИКОВАНЫ**

### **в изданиях, рекомендованных ВАК:**

1. Rodionov V. Phase transitions in Fe-Rh alloys induced by temperature / Rodionov V., Rodionova V., Annaorazov M. // Acta Physica Polonica A. - 2015. – V. 127 (2). - P.445-447.
2. Rodionov V.V. Heat pumping scheme based on inducement of the F-AF transition in Fe-Rh by pressure / Rodionov V.V., Rodionova V.V., Annaorazov M.P. // Solid State Phenomena. - 2015. – V. 233-234. - P.192-19.
3. Amirov A.A. Electric-field control of magnetocaloric effect in FeRh-based composite / Amirov A.A., Rodionov V.V., Rodionova V.V., Aliev A. M. // Conference paper: 2017 IEEE 7<sup>th</sup> International Conference Nanomaterials: Application & Properties (NAP). - 2017. - 04NESP24-1-4.
4. Старков А.С. Оценка термодинамической эффективности твердотельного охладителя на основе мультикалорического эффекта / Старков А.С., Пахомов О.В., Родионов В.В., Амиров А.А., Старков И.А. // Письма в ЖТФ. - 2018. - 44(6) - С. 42-49.
5. Amirov A.A. Magnetoelectric coupling in Fe<sub>48</sub>Rh<sub>52</sub>-PZT multiferroic composite / Amirov A.A., Rodionov V.V., Starkov I. A., Starkov A., Aliev A.M. // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2018. - DOI: 10.1016/j.jmmm.2018.02.064
6. Амиров А.А. Управляемый электрическим полем магнитный переход в магнитоэлектрических композитах на основе сплава Fe<sub>49</sub>Rh<sub>51</sub>. / Амиров А.А, Старков А.С., Старков И.А., Каманцев А.П., Родионов В.В. // Письма о материалах. - 2018. - 8(3). - С.353-357.

### **Список цитированной литературы**

1. Franco V. et al. Magnetocaloric effect: From materials research to refrigeration devices / Blázquez, J.S., Ipus, J.J., Law, J.Y., Moreno-Ramírez, L.M., Conde, A. //Progress in Materials Science. - 2018. - V.93. - P. 112–232.
2. Pecharsky, V.K. Giant magnetocaloric effect in Gd<sub>5</sub>(Si<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>) / V.K. Pecharsky, K.A. Gschneidner // Phys. Rev. Lett.-1997.-V.78.-P. 4494–4497.

3. Sander D. et al. The 2017 magnetism roadmap //Journal of Physics D: Applied Physics. – 2017. – V. 50. – №. 36. – p. 363001.
4. Nikitin S. A. The magnetocaloric effect in Fe<sub>49</sub>Rh<sub>51</sub> compound / Myalikhgulyev, G., Tishin, A.M., Annaorazov, M.P., Asatryan, K.A., Tyurin, A.L. //Physics Letters A. – 1990. – V. 148. – №. 6-7. – p. 363-366.
5. Gutfleisch O. et al. Mastering hysteresis in magnetocaloric materials //Phil. Trans. R. Soc. A. – 2016. – V. 374. – №. 2074. – p. 20150308.
6. Stern-Taulats E. et al. Multicaloric materials and effects / E. Stern-Taulats, T. Castán, L. Mañosa, A. Planes, N. D. Mathur, and X. Moya //MRS Bulletin. – 2018. – V. 43. – №. 4. – p. 295-299.
7. Cherifi R. O. et al. Electric-field control of magnetic order above room temperature / Ivanovskaya V., Phillips L. C., Zobelli A., Infante I. C., Jacquet E., Garcia V., Fusil S., Briddon P. R., Guiblin N., Mougin A., Unal A. A., Kronast F., Valencia S., Dkhil B., Barthelemy A., Bibes M. //Nature materials. – 2014. – V. 13. – №. 4. – p. 345.
8. Zeng Min. Large magnetoelectric effect from mechanically mediated magnetic field-induced strain effect in Ni-Mn-Ga single crystal and piezoelectric effect in PVDF polymer / Siu Wing Or, Helen Lai Wa Chan // Journal of Alloys and Compounds. – 2010. – V. 490. - P. 5-8.
9. Nan C. W. Multiferroic magnetoelectric composites: Historical perspective, status, and future directions / Bichurin M. I., Dong S., Viehland D., Srinivasan G. //Journal of Applied Physics. – 2008. – V. 103. – №. 3. – p. 1.
10. Gschneidner K. A. Magnetocaloric materials / Pecharsky Jr. and V. K. // Annu. Rev. Mater. Sci. - 2000. - V.30. - P.387–429.

Технический редактор А.В. Жильцов  
Подписано в печать 12.10.2018. Формат 60 × 84 <sup>1</sup>/<sub>16</sub>.  
Усл. печ. л. 1,5. Тираж 100 экз. Заказ №534.  
Тверской государственный университет  
Редакционно-издательское управление  
Адрес: Россия, 170100, г. Тверь, ул. Желябова, 33.  
Тел. РИУ: (4822) 35-60-63.