

Федеральное Государственное Автономное Образовательное
Учреждение Высшего Образования
«Балтийский Федеральный Университет им. И. Канта»

Институт Физико-Математических Наук и
Информационных Технологий

На правах рукописи

Родионов Владимир Владимирович

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

01.04.11 - физика магнитных явлений

Диссертация на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук

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

Калининград – 2018

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ	11
§ 1.1. Природа и виды калорических эффектов.....	11
§ 1.2. Магнитокалорический эффект в материалах с фазовым переходом первого рода.....	17
§ 1.3. Сплавы на основе железа и родия (Fe-Rh). Фазовая диаграмма, структура и магнитные свойства.....	23
§ 1.4. Фазовые переходы и МКЭ в материалах на основе сплавов Fe-Rh..	27
§ 1.5. Магнитоэлектрические композиты и их основные свойства	30
§ 1.6. МКЭ в магнитоэлектрических композитах и перспективы их применения.	38
ГЛАВА 2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА	43
§ 2.1. Методика изготовления образцов	43
2.1.1. Изготовление объемных образцов сплавов Fe-Rh	43
2.1.2. Изготовление толстопленочных композитов Fe-Rh/ЦТС	44
2.1.3. Изготовление пленочных композитов FeRh/ЦТС	46
§ 2.2. Методики исследования структуры образцов	48
§ 2.3. Методики исследования магнитных свойств.....	49
2.3.1. Вибрационная магнитометрия	49
2.3.2. Индукционный метод исследования магнитной проницаемости.....	51
2.3.3. Методика измерение магнитокалорического эффекта прямым методом в переменном магнитном поле.	54
2.3.4. Экспериментальная установка для измерения магнитоэлектрического эффекта	56
2.3.5. Дифференциальная сканирующая калориметрия	57
ГЛАВА 3. МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА И МАГНИТОКАЛОРИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ В ОБЪЕМНЫХ ОБРАЗЦАХ СПЛАВОВ Fe-Rh.....	61

ГЛАВА 4. ОСОБЕННОСТИ МАГНИТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ И МАГНИТОКАЛОРИЧЕСКИХ ЭФФЕКТОВ В ТОЛСТОПЛЕНОЧНЫХ КОМПОЗИТАХ НА ОСНОВЕ СПЛАВОВ Fe-Rh.....	68
§ 4.1. Магнитокалорический эффект и магнитоэлектрическое взаимодействие в двухслойном композите FeRh/ЦТС.....	68
§ 4.2. Управляемый электрическим полем магнитный переход в трехслойном магнитоэлектрическом композите ЦТС/FeRh/ЦТС	75
§ 4.3. Оценка термодинамической эффективности калорических эффектов в двухслойном композите.	81
ГЛАВА 5. СТРУКТУРА И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОЧНЫХ КОМПОЗИТОВ Fe ₄₈ Rh ₅₂ /ЦТС	89
ЗАКЛЮЧЕНИЕ И ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ	97
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	100

ВВЕДЕНИЕ

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 [1-7]. 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 [8]. 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 [9]. Из активно исследуемых среди них особняком стоят магнитные сплавы Fe-Rh, в которых были обнаружены рекордные значения МКЭ в области комнатной температуры 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 [10-12].

Одной из нерешенных проблем в исследовании магнитокалорических материалов с магнитным фазовым переходом первого рода является наличие гистерезисного явления, которое сопровождаются структурными изменениями. 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 [13-15].

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.) [16-19]. Одним из обещающих подходов на сегодняшний день является изготовление магнитоэлектрических композитов на основе магнитокалорических материалов, и управление температурным гистерезисом через их магнитоэлектрическое взаимодействие [20-23]. 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 получило название «мультикалорический эффект» [24-26]. 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 $\text{PbZr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47}\text{O}_3 / \text{Fe}_{48}\text{Rh}_{52} / \text{PbZr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47}\text{O}_3$)
- Пленки сплавов $\text{Fe}_{48}\text{Rh}_{52}$ с толщинами 50-150 нм напыленные на пьезолектрической 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, напыленных 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.

Научная 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 спинtronики, 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 Fe₄₉Rh₅₁, соответствующий отжигу при температуре 1000 °С в течении 72 часов обеспечивает минимальный температурный гистерезис и наименьший вклад эффекта первого измерения.
2. В двухслойных и трехслойных слоистых магнитоэлектрических композитах Fe-Rh/ЛТС 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 описание температурного гистерезиса 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 состоит в определяющих работах по написанию 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, формулировании 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.

ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

§ 1.1. Природа и виды калорических эффектов.

Обобщенно под калорическими эффектами понимается изменение температуры или энтропии термодинамической системы при изменении внешних полей (электрического, магнитного) или под действием внешних сил, вызывающих возникновение напряжений в исследуемом образце. Каждому виду калорического эффекта соответствует свое внешнее поле или воздействие-сжатие, растяжение и т.д.. Так, внешним полем для магнитокалорического эффекта (МКЭ) является –магнитное поле [27], электроакустического эффекта (ЭКЭ)-электрическое поле [28], эластокалорического эффекта (ЭлКЭ)- приложение внешней силы. [29]. Отметим также существование барокалорического эффекта (БКЭ), который имеет общую природу с ЭлКЭ и связан с внешним механическим



[53]. Рисунок 1. Виды калорических эффектов и инициирующие внешние воздействия [15]

воздействием с тем отличием, что в случае БКЭ силы, действующие на систему, являются гидростатическими [30].

Явления, основанные на одновременном проявлении двух или более калорических эффектов называются мультикалорическими эффектами, а материалы, демонстрирующие эти эффекты - мультикалориками (рис. 1.1). Мультикалорические эффекты являются одним из новых направлений в исследовании калорических эффектов и теоретически были исследованы в работах [31-40]. В целом, калорические эффекты схожи, и параметры, характеризующие их природу- изотермическое изменение энтропии и адиабатическое изменение температуры, могут быть представлены через следующие общие формулы:

$$\Delta S = \int \left(\frac{\partial X}{\partial T} \right)_Y dY \quad (1.1)$$

$$\Delta T_{AD} = - \int \frac{C}{T_Y} \left(\frac{\partial X}{\partial T} \right)_Y dY. \quad (1.2)$$

Здесь Y определяется действием соответствующего вида внешнего поля (электрического E, магнитного H, механического напряжения σ или гидростатического давления p), $\frac{\partial X}{\partial T}$ -температурная производная сопряженного параметра порядка (поляризации P, намагниченности M, линейной г или объемной деформации $\Delta V/V$), а C_Y –теплоемкость в соответствующем поле Y.

МКЭ заключается в адиабатическом изменении температуры или изотермическом изменении энтропии вещества при изменении напряженности магнитного поля, в котором находится вещество.

Принято считать, что открытие МКЭ принадлежит немецкому физику Эмилю Варбургу [41] в 1881 году, хотя в некоторых работах это приписывается П. Вейсу и О. Пикару в 1917 году [42]. В своих работах Э. Варбург исследовал изменение температуры железного образца при его намагничивании и размагничивании, а МКЭ был рассмотрен как один из вкладов в изменение температуры. Несмотря на это, достоверные значения

изменения тепла, излучаемого массивным образцом железа, получены им так и не были, но исследователем было предположено, что изменение температуры образца есть следствие изменения внутренней энергии вещества, обладающего магнитной структурой, под действием внешнего магнитного поля. Далее П. Ланжевеном в 1905 году было показано, что изменение намагниченности парамагнетика приводит к обратимому изменению температуры образца [43]. В 1918 году Вайсом и Пикаром было обнаружено, что в никеле можно наблюдать обратимое изменение температуры вблизи точки Кюри (354°C), а температура изменения составила $0,7\text{ K}$ в поле $1,5\text{ Tl}$ [44]. Таким образом были определены две ключевые особенности МКЭ: его обратимость и достижение максимального значения в области температур, близких к температуре Кюри. Кроме того, ими было также дано первое термодинамическое объяснение эффекта, которое в дальнейшем было расширено в работах Вейсса [45], Дебая [46] и У. Джиока [47]. Возможность использования МКЭ для магнитного охлаждения была предложена Дебаем и Джиком в середине 1920-х годов, а затем в 1933 году У. Джик и Д. Мак Дугалл стали первыми, кто экспериментально продемонстрировали адиабатическое размагничивание как способ достижения сверхнизких температур [48], для чего в качестве рабочего тела была использована парамагнитная соль – сульфат гадолиния $\text{Gd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. В качестве теплоотвода использовался накачиваемый жидкий гелий при температуре $1,5\text{ K}$, и в ходе эксперимента удалось достичь температуры $0,25\text{ K}$. Однако, из-за относительно малой величины эффекта в парамагнетиках мощность такого рефрижератора и диапазон рабочих температур ограничивает его применение в промышленных целях. Значительный всплеск интереса к исследованию магнитокалорических материалов, и их рассмотрению в качестве перспективных материалов для магнитных систем охлаждения произошел после обнаружения В. Печарским и К. Гешнайдером в соединении $\text{Gd}_5\text{Si}_2\text{Ge}_2$ высоких значений МКЭ в области

комнатной температуры [8]. Обнаруженный эффект получил термин «гигантский МКЭ», и положил начало новому этапу в исследовании магнитокалорических материалов для альтернативных и экологически безопасных систем охлаждения.

В самом простом представлении суть магнитокалорического эффекта заключается в обратимом изменении температуры магнитного вещества при адиабатическом намагничивании или размагничивании. Качественно это может быть объяснено через механизм спин-фононного взаимодействия: при намагничивании спины упорядочиваются, что приводит к понижению магнитной энтропии. Понижение энтропии в адиабатических условиях должно быть сбалансировано повышением энтропии решетки, что вызывает повышение температуры. С другой стороны, вещество в изотермических условиях будет испытывать изменение энтропии, соответствующее теплоотдаче во внешнюю среду. Магнитокалорический эффект наиболее ярко выражен в области магнитных фазовых переходов, где даже небольшое изменение магнитного поля может привести к существенному изменению спинового состояния.

Для характеристики и оценки процессов адиабатического (изотермического) намагничивания (размагничивания) термодинамической системы при наблюдении МКЭ могут быть использованы такие параметры, как адиабатическое изменение температуры ΔT_{ad} и изотермическое изменение магнитной части энтропии ΔS_{mag} . Данные характеристики являются функциями температуры Т и изменения внешнего магнитного поля ΔH .

Изотермическое изменение энтропии и адиабатическое изменение температуры при изменении магнитного поля от H_1 до H_2 определяются формулами:

$$\Delta S_{mag}(T, \Delta H)_{\Delta H} = S_{mag}(T, H)_{T, H_2} - S_{mag}(T, H)_{T, H_1} \quad (1.3)$$

$$\Delta T_{ad}(T, \Delta H)_{\Delta H} = T(S_{mag}, H)_{S_{mag}, H_2} - T(S_{mag}, H)_{S_{mag}, H_1} \quad (1.4)$$

Так как магнитная энтропия является функцией температуры Т, магнитного поля Н и давления Р, то полный дифференциал магнитной энтропии имеет следующий вид:

$$dS = \left(\frac{\partial S_{mag}}{\partial T} \right)_{H,P} dT + \left(\frac{\partial S_{mag}}{\partial H} \right)_{T,P} dH + \left(\frac{\partial S_{mag}}{\partial P} \right)_{H,T} dP \quad (1.5)$$

Воспользовавшись известными термодинамическими соотношениями, полный дифференциал магнитной энтропии можно представить в следующем виде:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial H} \right)_{T,P} = \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{H,P} \quad (1.6)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_{T,H} = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{H,P} \quad (1.7)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial M} \right)_{T,P} = - \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{M,P} \quad (1.8)$$

$$C = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right) \quad (1.9)$$

$$\alpha(T, H, P) = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{H,P} \quad (1.10)$$

$$dS_{mag} = \frac{C_{H,P}}{T} dT + \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{T,P} dH - \alpha V dP \quad (1.11)$$

здесь $C_{H,P}$ – теплоемкость при постоянном магнитном поле и давлении, α – коэффициент теплового расширения, V – объем, M – намагниченность.

В случае адиабатически – изобарического процесса ($dS_{mag} = 0$ и $dP = 0$) можно получить выражение для изменения температуры:

$$dT_{ad} = - \frac{T}{C_H} \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H dH \quad (1.14)$$

Условие изобаро – изотермического процесса ($dP = 0$ и $dT = 0$) приводит к формуле для изотермического изменения магнитной энтропии при изменении магнитного поля:

$$dS_{mag} = \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H dH \quad (1.15)$$

Как следует из (1.14) и (1.15), тип и величина МКЭ зависят от знака и величины производной намагниченности по температуре при постоянном магнитном поле.

ЭКЭ заключается в изменении температуры или энтропии вещества при изменении напряженности электрического поля, в котором оно находится [49]. Физическая природа ЭКЭ обоснована следующим принципом: в отсутствие электрического поля молекулы в диэлектрике ориентированы хаотично, и вектор поляризации образца P в этом случае равен нулю. При включении электрического поля происходит поляризация диэлектрика – дипольные моменты доменов в сегнетоэлектрике упорядочиваются. Это приводит к тому, что энтропия образца уменьшится $\Delta S(E=0) > \Delta S(E \neq 0)$, а температура увеличивается в адиабатических условиях $TdS = 0$.

Явление ЭлКЭ заключается в изменении температуры вещества, энтропии системы при действии упругих (растягивающих, сжимающих) напряжений, и связано с превращением упругих деформаций в тепловую энергию [24,29]. В случае БКЭ энтропия термодинамической системы изменяется под действием гидростатического давления.

Калорические эффекты различной природы рассмотрены и сравнены в работах [25,26,32,37,49], однако однозначная оценка преимуществ или недостатков того или иного типа эффекта не совсем корректна, поскольку возможность их практического применения следует рассматривать в зависимости от решаемых технических задач. Исчерпывающая информация относительно величин ΔT_{ad} и ΔS приведена в работах [32, 49-51]. В качестве примера нами приведена сравнительная таблица калорических эффектов, где представлены соответствующие значения ΔT_{ad} - по одному образцу из каждого семейства этих материалов [51].

Таблица 1. Величина калорического эффекта для соответствующих материалов [51]

Эффект	Контрольный параметр	Изменение температуры [К]	Материал	Ссылка
Магнито-калорический	Магнитное поле (1,93 Т)	7,3	LaFe _{11.6} Si _{1.4}	[52]
Электро-калорический	Электрическое поле (25 В)	12	PbZr _{0.95} Ti _{0.05} O ₃	[28]
Эластоко-лорческий	Растяжение (120 МПа)	15	Cu ₆₈ Zn ₁₅ Al ₁₆	[29]
Баро-калорческий	Гидростатическое давление (2,6 кБар)	4,5	Ni ₄₉ Mn ₃₆ In ₁₅	[30]

В качестве заключения отметим, что нами рассмотрены все типы калорических эффектов, но основное внимание было уделено МКЭ - как основному типу калорического эффекта, исследуемого в настоящей работе.

§ 1.2. Магнитокалорический эффект в материалах с фазовым переходом первого рода.

Одним из распространенных способов классификации магнитокалорических материалов является их рассмотрение по типу наблюдаемого в них магнитного фазового перехода. Так к первому типу магнитокалорических материалов относятся магнитные материалы в которых наблюдается фазовый переход I рода, а второму типу- соответственно, материалы с фазовым переходом II рода. В магнитокалорических материалах второго типа наблюдается классический фазовый переход II рода, при котором система переходит из ферромагнитного состояния в парамагнитное при температуре Кюри. В таких материалах спонтанная намагниченность снижается непрерывно до нуля при приближении к точке Кюри T_c . Классическим примером магнитокалорического материала первого типа является гадолиний (Gd). На рисунке 1.2б приведено схематическое изображение поведения намагниченности и энтропии в таких материалах.

Как известно, общее изменение энтропии может быть представлено как комбинация трех вкладов энтропий решетки S_{latt} , магнитного момента S_{mag} и электронного вклада S_{el} :

$$S(T,H) = S_{latt} + S_{mag} + S_{el} \quad (1.16)$$

Температурная зависимость общей энтропии в нулевом магнитном поле отмечена на рисунке 1.2б зеленой линией. Приложение магнитного поля упорядочивает магнитные моменты, что приводит к уменьшению магнитной части энтропии, соответствующее изменение энтропии в магнитном поле отмечено на рис. оранжевой линией. Это уменьшение наблюдается в адиабатических условиях. Соответствующее изменение ΔS_m отмечено вертикальной стрелкой. В адиабатических условиях общая энтропия системы постоянна, и система стремится принять равновесное состояние за счет увеличения решеточной части энтропии. В результате, приложенное магнитное поле приводит к адиабатическому увеличению температуры на ΔT_{ad} (черная горизонтальная стрелка).

В отличие от магнитокалорических материалов второго типа, в материалах первого типа наблюдается скачкообразное изменение

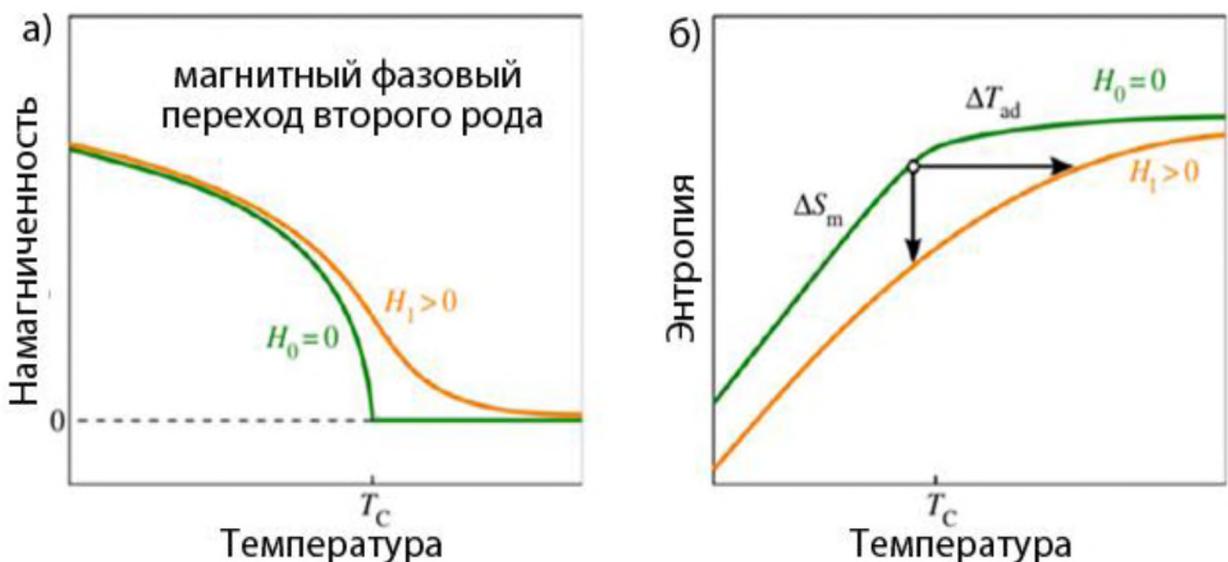


Рисунок 1.2. Схематическое изображение зависимостей намагниченности (а) и энтропии (б) от температуры для магнитокалорического материала с фазовым переходом второго рода в нулевом и отличном от нуля магнитном поле

намагниченности, которое сопровождающееся изменением скрытой теплоты фазового перехода. К классическому представителю семейства магнитокалорических материалов первого типа относится система магнитных сплавов La-Fe-Si [54]. Схематическое изображение поведения намагниченности и энтропии в области фазового перехода приведено на рисунке 1.3. Особенностью магнитокалорических материалов первого типа является то, что в них могут наблюдаться метамагнитные переходы, при которых происходит переход между двумя магнитными структурами. Такие переходы вызваны внешним магнитным полем, и могут сопровождаться структурными фазовыми переходами. Одним из примеров таких материалов с метамагнитными переходами являются сплавы Гейслера [55] и соединения на основе Fe-Rh [56].

Как видно из обобщенных кривых, в области перехода наблюдаются скачки намагниченности и энтропии вследствие перехода между двумя различными фазами. Как видно из рисунка 1.3, для намагниченности, ферромагнитная фаза стабильна в области низких температур. В области температуры T_t происходит переход в высокотемпературную фазу с низкой

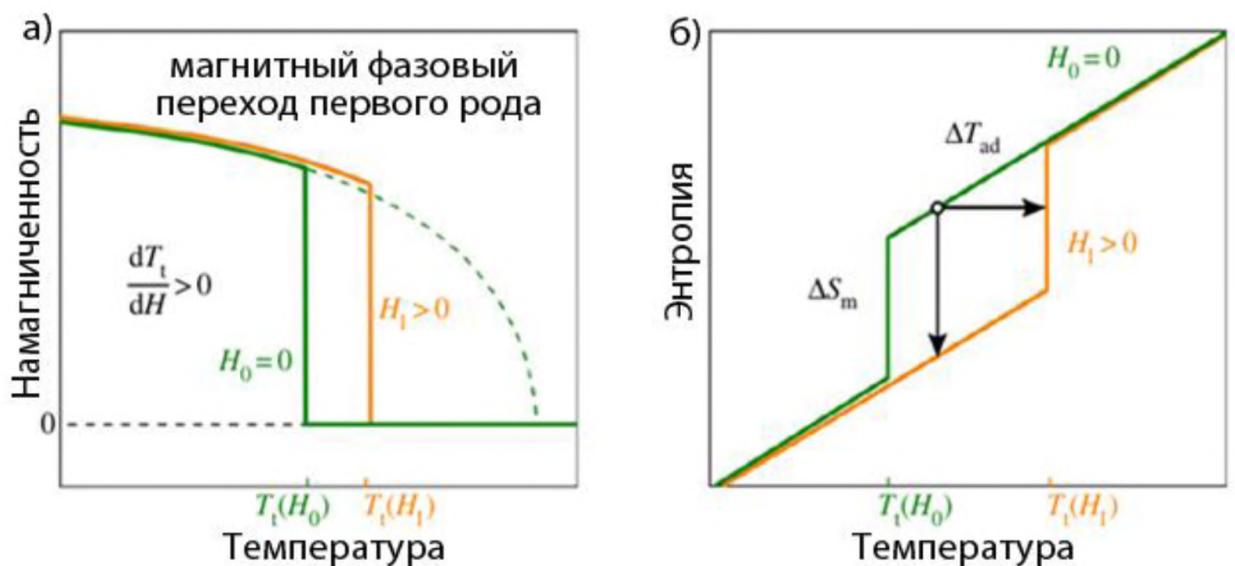


Рисунок 1.3. Схематическое изображение зависимости намагниченности (а) и энтропии (б) от температуры для магнитокалорических материалов с фазовым переходом первого рода в нулевом и отличном от нуля магнитном поле [53].

намагниченностью. В принципе, низкотемпературная фаза должна оставаться в ферромагнитной фазе вплоть до точки Кюри благодаря магнитоструктурному переходу. Приложение магнитного поля приводит к смещению температуры перехода T_t , что является следствием того, что магнитное поле стремится стабилизировать фазу с более высокой намагниченностью из низкотемпературной фазы [29]. Сдвиг температуры перехода в магнитных полях dT_t/dH , положительный для обычного перехода первого рода, можно понимать, как движущую силу МКЭ в таких материалах. Соответствующая полная диаграмма энтропии показана на рисунке 1.3б. В идеальном случае энтропия также меняется скачкообразно. При приложении магнитного поля энтропия смещается, вследствие чего диаграмма $S(T)$ принимает форму параллелограмма (зеленая и оранжевая кривые на рисунке 1.3б [53]). Как видно, скачок энтропии наблюдается при постоянной температуре т.е. является изотермическим. Изменение магнитной энтропии ΔS_m отрицательное, как и в случае с материалами с фазовым переходом II рода. Когда магнитное поле приложено адиабатически, $S(T)$ диаграмма смещается горизонтально, что приводит к изменению температуры материала.

Следовательно, ΔS_m также отрицательно (вертикальная стрелка на рисунке 1.3б), как это было в случае переход второго рода выше. Когда магнитное поле применяется адиабатически, диаграмма $S(T)$ пересекается горизонтально, что приводит к увеличению температуры материала.

Стоит отметить, что в схеме кривые энтропии не перекрываются в низкотемпературной области (рисунке 1.3б). Это связано с тем, что магнитное поле влияет на ферромагнитную фазу, незначительно увеличивая упорядочение магнитных моментов, противодействие беспорядку за счет тепловых флуктуаций. Поэтому намагниченность незначительно увеличивается, что видно из разницы между зеленой и оранжевой кривыми

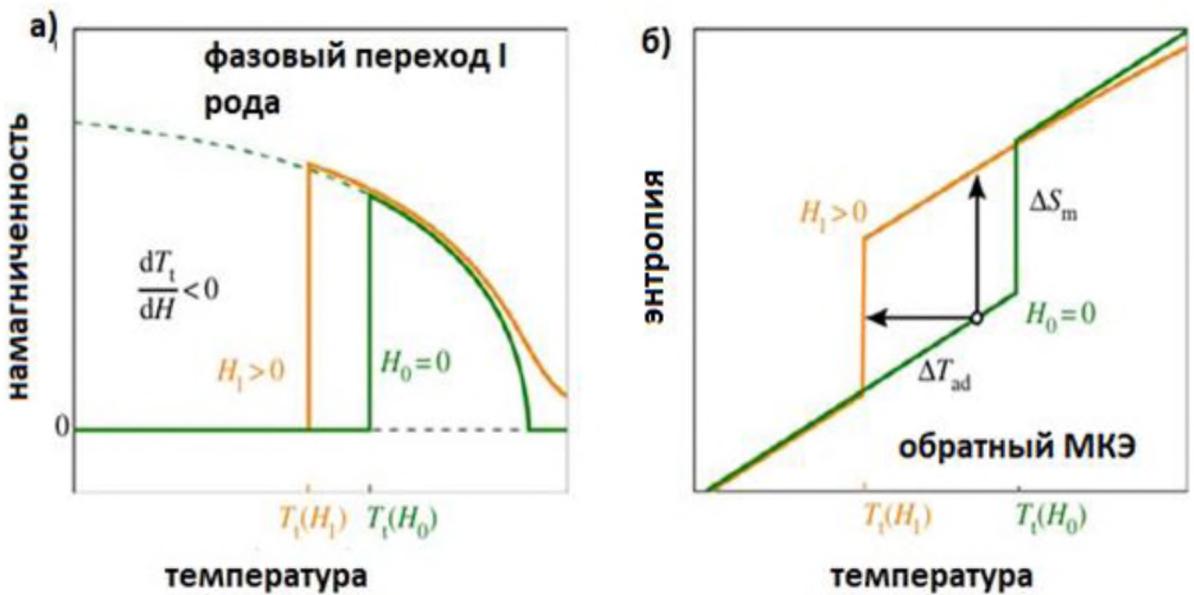


Рисунок 1.4. Схематическое изображение зависимости намагниченности (а) и энтропии (б) от температуры для магнитокалорических материалов обратным фазовым переходом первого рода в нулевом и отличном от нуля магнитном поле [53].

на рисунке 1.3а. Следовательно, полная энтропия несколько уменьшается в ферромагнитной фазе при приложении магнитного поля (также, как и в случае парамагнитной фазы, но менее выраженно).

Описанная выше схема относится к магнетокалорическим материалам первого типа с положительным МКЭ. Кроме того, в материалах такого типа, (например, некоторые сплавы Гейслера, система Fe-Rh) может также наблюдаться и отрицательный МКЭ.

Схематическая диаграмма, демонстрирующая поведение намагниченности и энтропии в магнитокалорических материалах второго типа с отрицательным МКЭ приведена на рисунке 1.4а. В этом случае также наблюдается скачкообразное изменение намагниченности и энтропии, однако магнитоструктурный переход происходит из низкотемпературного состояния с низкой намагниченностью в высокотемпературное с высокой намагниченностью. Вследствие этого магнитное поле сдвигает переход в область низких температур, и значение dT_i/dH отрицательно. Соответствующая обобщенная диаграмма энтропии приведена на рис 1.4 б..

В идеальном случае диаграмма $S(T)$ имеет форму параллелограмма, но в сравнении с рисунком 1.2 б зеленые и оранжевые кривые замещают друг друга. В результате, адиабатическое изменение температуры ΔT_{ad} отрицательно, а изотермическое изменение энтропии ΔS_m положительно.

Наглядное сравнение поведения теплоёмкости, изменения энтропии и адиабатического изменения температуры от приложенного магнитного поля между материалами с фазовыми переходами I и II родов приведено на рисунке 1.5 [57]. Как видно, для материалов с фазовыми переходами II рода аномалия теплоемкости в области перехода с увеличением поля уменьшается и уширяется, в то время как в случае материалов с фазовыми переходами I рода аномалия смещается в сторону высоких температур с ростом поля, а

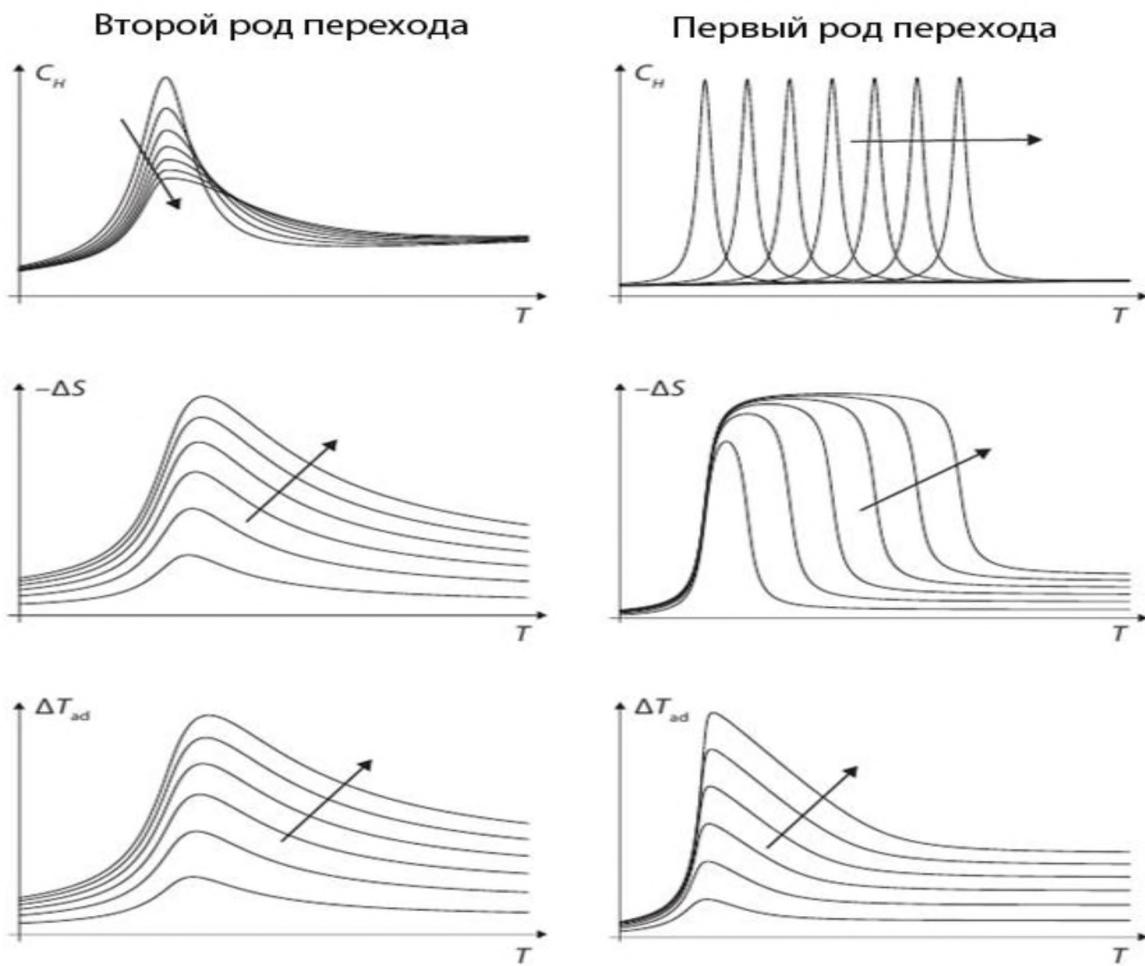


Рисунок 1.5. Сравнительная иллюстрация влияния магнитного поля на изменение энтропии и адиабатическое изменение энтропии в магнитных материалах с фазовым переходом I и II рода [57].

сама температура перехода весьма чувствительна к полю. Что касается поведения энтропии и адиабатического изменения температуры для материалов второго типа, то величина их пиков увеличивается, хотя и незначительно смещается в сторону высоких температур. В отличие от них, соответствующие параметры для материалов первого типа более чувствительны к внешнему магнитному полю с заметным уширением максимумов ΔS и ΔT_{ad} .

§ 1.3. Сплавы на основе железа и родия (Fe-Rh). Фазовая диаграмма, структура и магнитные свойства.

Фазовая диаграмма и особенности структуры сплавов Fe-Rh впервые были исследованы в работах [58-61] в интервале температур ~ 73 - 1230 К и концентраций Rh 0-64 ат. %. На рисунке 1.5 приведена усовершенствованная в работе [61] фазовая диаграмма сплавов Fe-Rh. Увеличение концентрации до ~ 20 ат. % Rh уменьшает температуру фазового превращения ОЦК-ГЦК (α - γ). В области этой концентрации возникает структура типа CsCl (фаза α'), которая сохраняется до концентрации 52 % ат. Rh. и температуры 1173 К. Температура Кюри α и α' уменьшается с увеличением концентрации Rh и достигает значения ~ 673 К на границе существования α фазы. Стоит обратить внимание, что полностью упорядоченная структура типа CsCl, согласно фазовой диаграмме наблюдается в сплавах с концентрацией не превышающей 52 % ат. Rh.

К одной из более поздних работ, в которой на основе данных работы [61] представлена обобщенная фазовая диаграмма в более широком температурном (до 2000 $^{\circ}$ C) и концентрационном (до 100 % ат. % Rh) интервале (рисунок 1.6.).

Согласно этой фазовой диаграмме, в системе Fe-Rh присутствуют следующие фазы:

- Область L: жидккая фаза, которая сохраняется при температурах выше 1550°C ;
- Область γ : ПМ фаза с ГЦК решеткой
- Область δ : высокотемпературная ПМ фаза с ОЦК решеткой, стабильна в узком диапазоне концентраций (до 3 ат. % Rh) и температур 1394 – 1538°C ;
- Область α : низкотемпературная ФМ фаза с ОЦК решеткой;
- Область α' : химически упорядоченная фаза с кристаллической структурой B2 типа CsCl;

Область α'' : химически упорядоченная АФМ фаза с кристаллической структурой B2 типа CsCl, образуется из фазы α' при фазовом переходе ФМ – АФМ в режиме охлаждения.

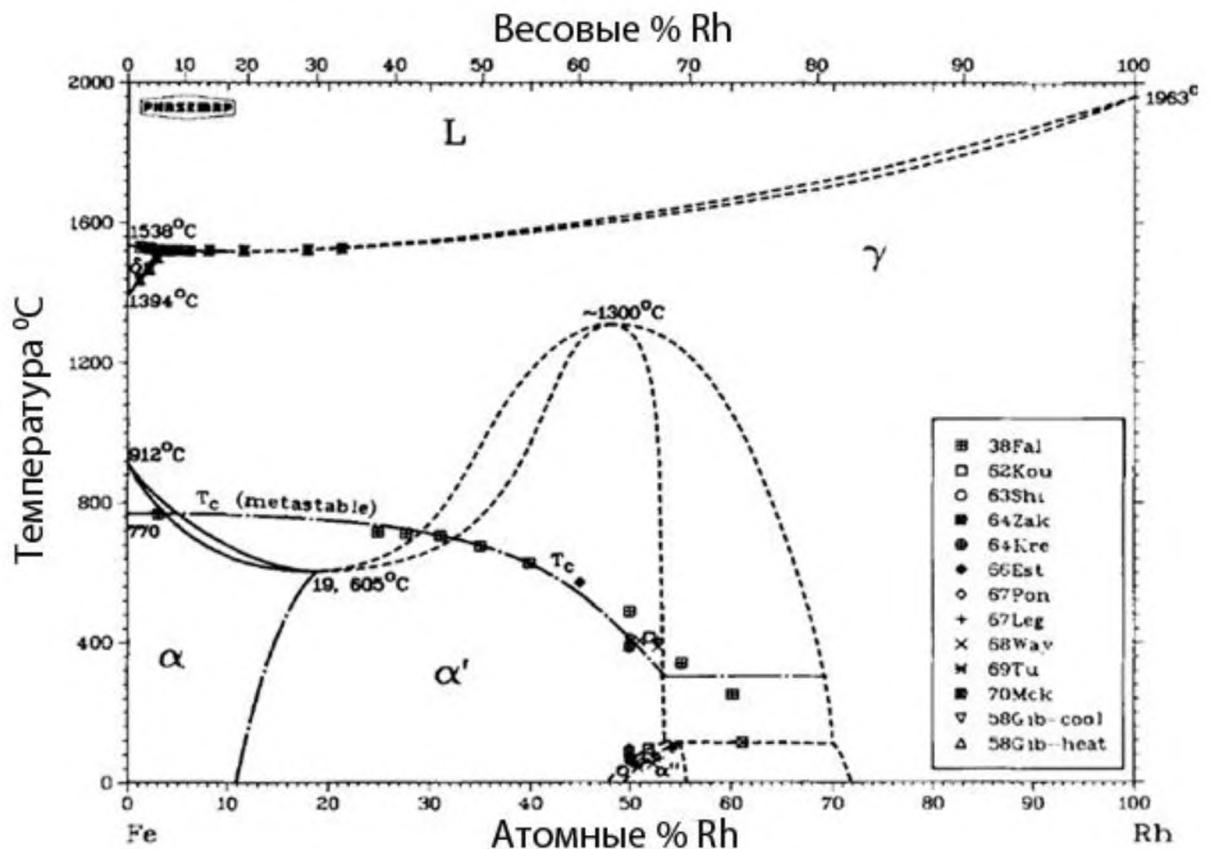


Рисунок 1.6. Обобщенная фазовая сплавов Fe-Rh в интервале температур от 0- 2000°C [61].

Рассмотрим кристаллическую структуру сплавов Fe-Rh на примере состава с 50% концентрацией Rh. $\text{Fe}_{0.5}\text{Rh}_{0.5}$ имеет кристаллическую структуру $B2$ с объемноцентрированной кубической решеткой (тип CsCl). Каждый атом Rh расположен в центре куба, на вершинах которого находятся атомы Fe. При температуре ниже 310- 320 К наблюдается АФМ структура, при которой атомами Fe образуются две магнитные подрешетки с противоположно направленными магнитными моментами (рисунок 1.7 левый). Магнитные

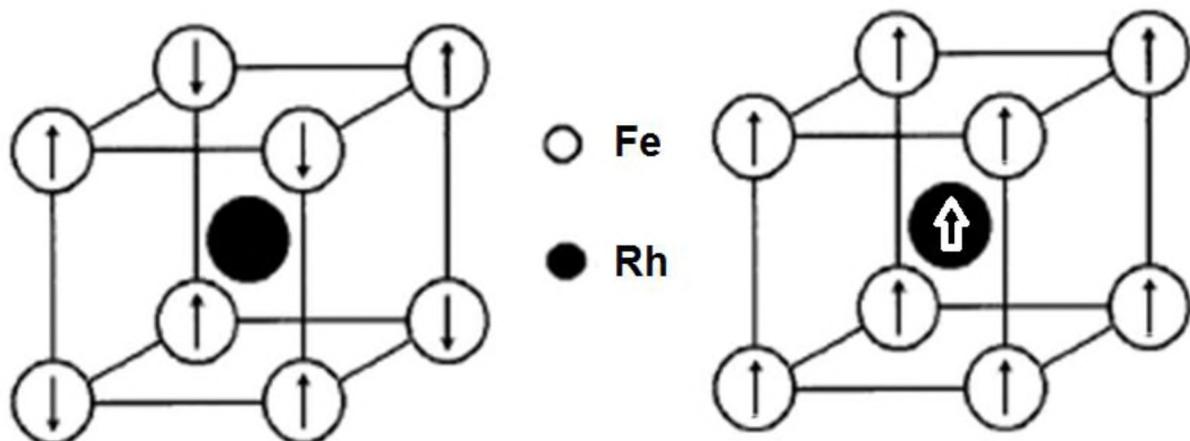


Рисунок 1.7. Структура $\text{Fe}_{0.5}\text{Rh}_{0.5}$ в АФМ (слева) и ФМ (справа) состоянии (на схеме атомы Fe в вершинах куба, атомы Rh – в центре).

моменты атомов Fe в АФМ фазе составляют $3,3 \mu\text{B}$ [60], а магнитные моменты атомов Rh равны нулю [62,63]. В ферромагнитной фазе наблюдается коллинеарное упорядочение магнитных моментов (*Рис. 1.7, правый*) атомов Fe и Rh. Магнитные моменты атомов Fe и Rh на основе данных нейтронографических исследований составляют $3,2 \mu\text{B}/\text{атом}$ и $0,9 \mu\text{B}/\text{атом}$, соответственно. Стоит обратить внимание, что в работе [64] было показано, что орторомбическая структура в АФМ фазе является более устойчивой. Расчеты показали, что для системы энергетически более выгодна орторомбическая структура, чем кубическая. Поэтому, по мнению авторов,

структура в АФМ фазе представляет собой искаженную кубическую решетку [64].

Магнитные свойства сплавов Fe-Rh, и их зависимость от электронной структуры теоретически исследованы в работах [65-66]. Было обнаружено, что в упорядоченном FeRh наблюдаются постоянные значения магнитных моментов атомов Fe и Rh в широком диапазоне параметров решетки. При этом уменьшение решетки приводит к разрушению магнитной связи как в ФМ, так и АФМ фазе, а добавление атомов Rh близости от атомов Fe – ослаблению магнитной связи. Была показана зависимость локальных магнитных моментов Fe и Rh от объема кристаллической решетки.

Различные эмпирические модели и расчеты на основе первопринципных методов, описывающие структуру и магнитные свойства Fe-Rh представлены в работах [67-70].

§ 1.4. Фазовые переходы и МКЭ в материалах на основе сплавов Fe-Rh.

Сплавы Fe-Rh относятся к магнитокалорическим материалам, демонстрирующим рекордные значения МКЭ (рисунок 1.8.) [71]

В 1938 году M.Fallot [72] впервые показал, что при повышении температуры упорядоченный магнитомягкий сплав Fe50Rh50 испытывает фазовый переход первого рода из антиферромагнитной фазы (АФМ) в ферромагнитную фазу (ФМ). Этот переход происходит при температуре $T \sim 320\text{K}$ и сопровождается увеличением объема примерно на 1%[73-74].

Фазовый переход проявляет температурный гистерезис и температурную область сосуществования двух фаз: АФМ и ФМ [75]. Рентгенографические исследования показали, что переход АФМ-ФМ является изоструктурным [76]. Как при переходе АФМ-ФМ при нагревании,

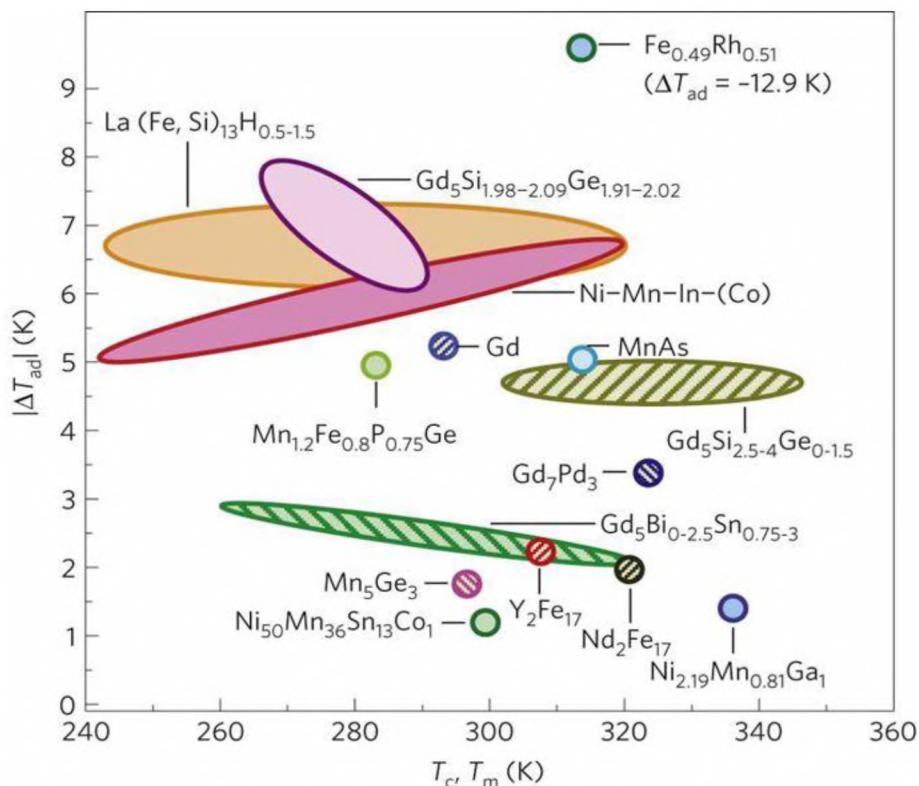


Рисунок 1.8. Адиабатическое изменение температуры ($\Delta\mu_0\text{H} = 2\text{T}$) для нескольких наиболее исследованных магнитных хладагентов при температуре их магнитного перехода (материалы с переходом второго рода отмечены штриховкой, первого рода – сплошная заливка) [71]

так и обратном переходе ФМ-АФМ при охлаждении сплавы проявляют эффект памяти температуры [77].

Согласно литературным данным [78], в сплавах Fe-Rh (с концентрацией Rh 47-53 %) наблюдается переход из АФМ состояния в ФМ в диапазоне температур $T = 310\text{-}360$ К с последующим переходом из ФМ состояние в парамагнитное в области температуры $T_c \sim 633$ К (рисунок 1.9).

Стоит отметить, что температуры ФП, величины намагниченности и МКЭ зависят не только от соотношения концентраций Fe и Rh, но и от технологических условий получения сплавов, а также режимов дальнейшей термообработки (отжиг, закалка и др.). Поэтому однозначное выделение конкретного состава в качестве материала с рекордным значением МКЭ не совсем корректно, поскольку следует проводить сравнение образцов разных составов, но с одним протоколом термообработки. Одно из первых обнаруженных рекордных значений МКЭ соответствует составу $\text{Fe}_{49}\text{Rh}_{51}$, результаты измерений которого приведены на рисунке 1.9 [56].

Как видно, температурная зависимость МКЭ для закаленного образца $\text{Fe}_{49}\text{Rh}_{51}$ имеет узкий вид по сравнению с отожжённым, а максимальный МКЭ, обнаруженный в поле 1,95 Тл соответствует значениям -12,9 К и 3,5 К для закаленного и отожжённого образцов соответственно. Стоит обратить внимание, что сплавы Fe-Rh демонстрируют отрицательный МКЭ, т.е. при изменении приложенного магнитного поля образец охлаждается.

Изменение величины адиабатического изменения температуры в зависимости от изменения магнитного поля $\Delta T/\Delta H$ – параметр, который позволяет оценить МКЭ, для $\text{Fe}_{49}\text{Rh}_{51}$ находится в пределах между -6,6 К/Тл и -8,3 К/Тл для отожжённого образца и -12,9 К/Тл для закаленного.

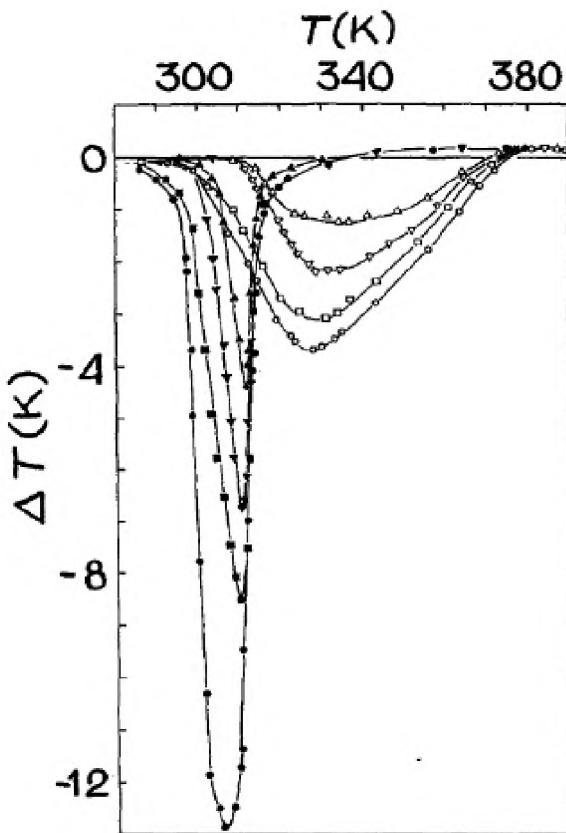


Рисунок 1.9. Температурные зависимости адиабатического изменения температуры ΔT сплавов $Fe_{0,49}Rh_{0,51}$ в магнитных полях 0,65 Тл, 1,25 Тл, 1,7 Тл и 1,95 Тл, представленные в работе [56]: символы (○) соответствуют отожженному образцу; символы (●) соответствуют закаленному образцу.

Зависимость намагниченности, максимума изменения температуры и температуры магнитного перехода от условий термообработки было продемонстрировано в работе [81] (рисунок 1.10). Как видно из рисунка 1.10 повышение температуры отжига до 1423 К смещает температуру магнитного перехода в сторону низких температур и уменьшает ширину температурного гистерезиса. Величина намагниченности и изменения магнитной энтропии при этом уменьшается, что связано с изменением соотношения α' и γ фаз вследствие высокотемпературной термообработки.

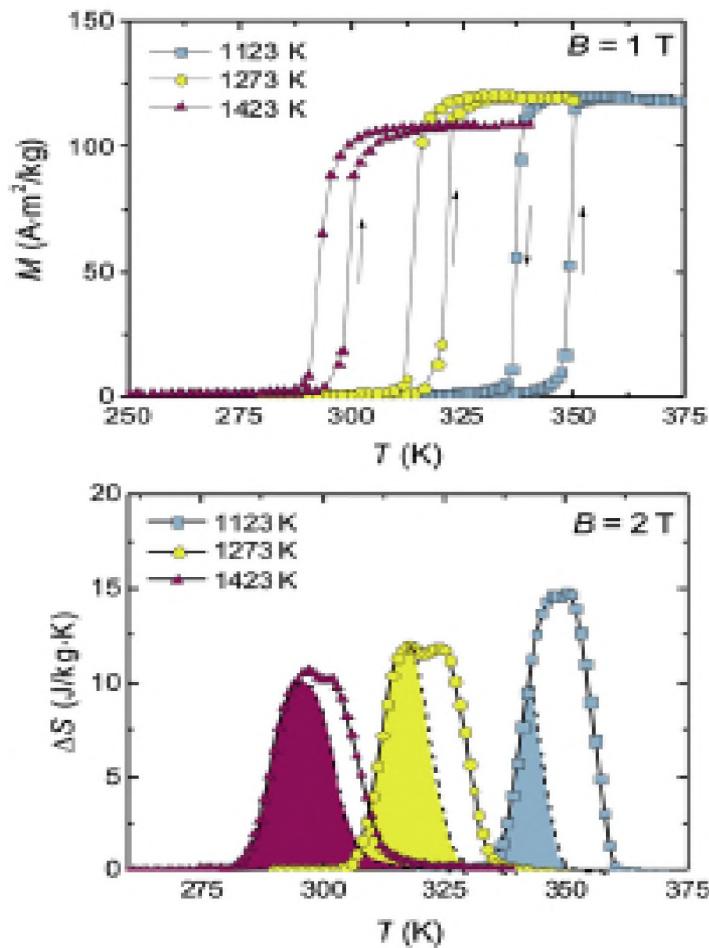


Рисунок 1.10. Температурная зависимость намагниченности и изменения энтропии для сплава $\text{Fe}_{47}\text{Rh}_{53}$ [81].

В работах [79-80] были выполнены расчеты по оценке основных вкладов в МКЭ в области АФМ-ФМ перехода на основе термодинамической теории. Проведенные расчеты для вкладов магнитной энергии, энергии анизотропии, обменной энергии и магнитоупругой энергии показали, что определяющий вклад в изменение общей магнитной энтропии ΔS_M вносит изменение магнитной обменной энергии. Было показано, что магнитная энергия почти не вносит вклада в ΔS_M , а вклад энергии магнитной анизотропии незначителен.

§ 1. 5. Магнитоэлектрические композиты и их основные свойства.

Магнитоэлектрические композиты представляют собой искусственно полученные мультиферроиды, состоящие из пьезоэлектрической и

магнитострикционной компонент. В отличие от классических однофазных мультиферроиков, природа магнитоэлектрического взаимодействия в композитах имеет другую природу и представляет собой результат взаимодействия пьезоэлектрической и магнитной компонент композита.

В самом простом рассмотрении, композиционные магнитоэлектрические материалы представляют собой двухфазную среду, состоящую из двух компонент - магнитной и пьезоэлектрической (рисунок 1.11).

МЭ эффект в отдельно взятой компоненте отсутствует и относится к так называемым свойствам «product properties», возникающим в результате взаимодействия этих фаз. Суть МЭ эффекта в композите состоит в следующем. Магнитная подсистема при внесении в магнитное поле изменяет свои размеры за счёт магнитострикции и механически воздействует на пьезоэлектрическую компоненту, вызывая тем самым возникновение электрической поляризации.

$$ME_H \text{ effect} = \frac{\text{magnetic}}{\text{mechanical}} \times \frac{\text{mechanical}}{\text{electric}} \quad (1.17)$$

$$ME_E \text{ effect} = \frac{\text{electric}}{\text{mechanical}} \times \frac{\text{mechanical}}{\text{magnetic}} \quad (1.18)$$

Возможен также и обратный эффект, заключающийся в магнитном упорядочении среды при воздействии пьезоэлектрической подсистемы, помещённой в электрическое поле, за счет электрострикции. Первые композиты были получены ещё в 70-х годах прошлого столетия [82,83] и представляли собой смесь магнитострикционного и пьезоэлектрического порошка (рисунок 1.11 а).

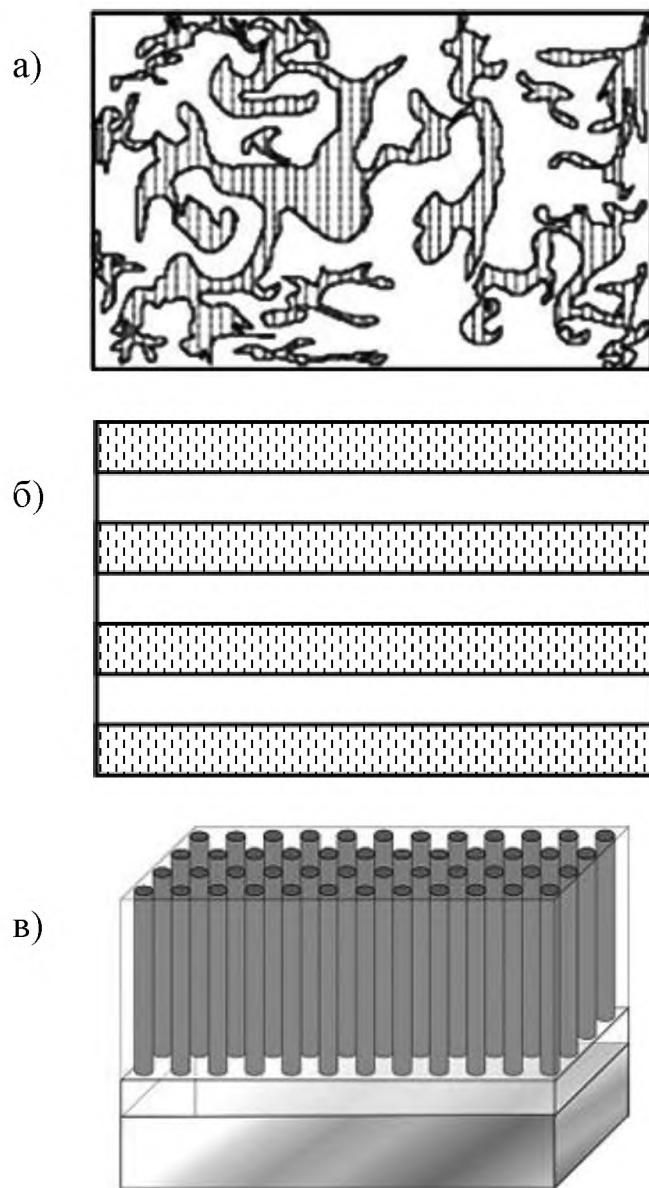


Рисунок 1.11. Композитные материалы: а) объемные, б) слоистые, в) столбчатые

Основным недостатком таких объёмных композитов была неоднозначность МЭ эффектов в образцах из-за невозможности контролирования распределения смешируемых компонентов. Данная проблема была решена частично путем изготовления слоистых композитов (рисунок 1.11 б), которые состояли из чередующихся слоёв (рисунок 1.12 б) – магнитострикционного и пьезоэлектрического [84,85]. Такое разделение фаз

помогает лучше контролировать фазовый состав композитов и исключает образование проводящих каналов между слоями. Развитие этой технологии привело к созданию и развитию направления эпитаксиальных композитных структур – как слоистых, так и столбчатых (рисунок 1.11 в), – в которых одновременно осаждается пьезоэлектрическая и магнитострикционная фазы. Кроме высоких значений магнитоэлектрических характеристик, в таких структурах были обнаружены новые эффекты, перспективные для практических приложений [53, 58, 59].

Для классификации МЭ композитов по типу изготовления обычно используется подход, предложенный в работе [88]. Согласно означенной концепции было предложено подразделять двухфазные композиты по типу

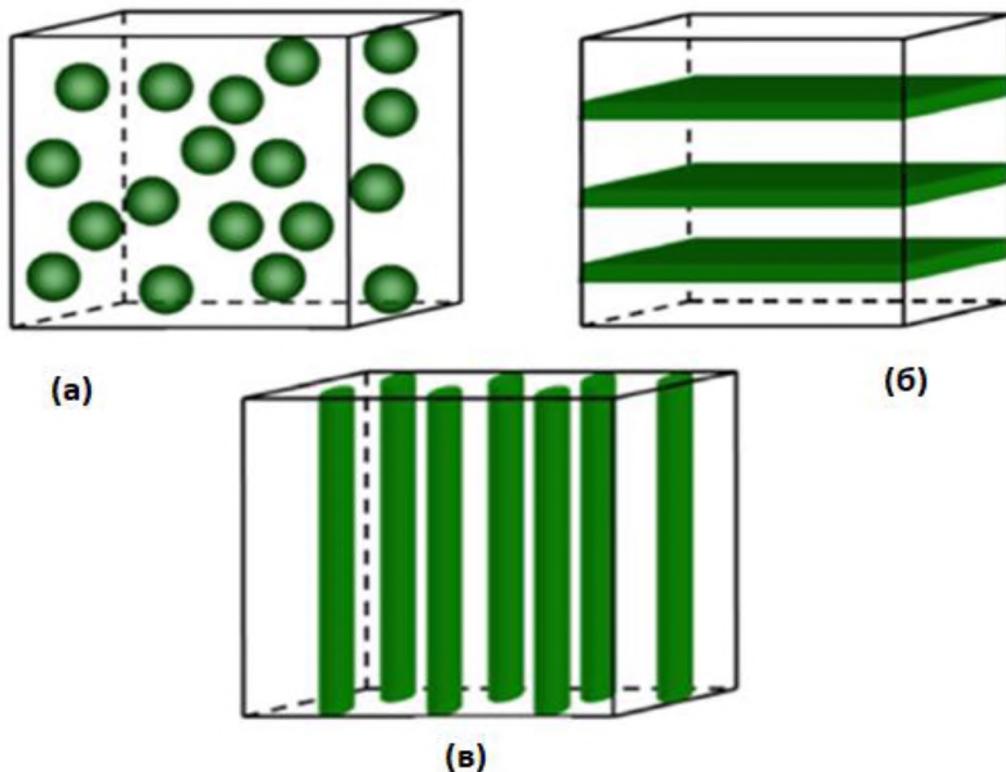


Рисунок 1.12. Классификация магнитоэлектрических композитов по типу связности: а) 0-3; б) 2-2; в) -1-3 [88].

связности с использованием маркировок 0-3, 1-3, 2-2 и т.д. Так например, тип связности объемного МЭ композита можно обозначить как 0-3 и представляет собой изолированную фазу без связи (0), заключенную в матрицу фазы, имеющую связь в трех направлениях (3). Схематическое изображение основных типов МЭ композитов изображено на рисунке 1.12. Таким образом, объемные композиты относятся к типу связности – 0-3; слоистые – 2-2; столбчатые – 1-3;

Различают несколько вариантов компоновки слоистых композитов типа 2-2, которые реализуются в соответствии с требуемой ориентацией

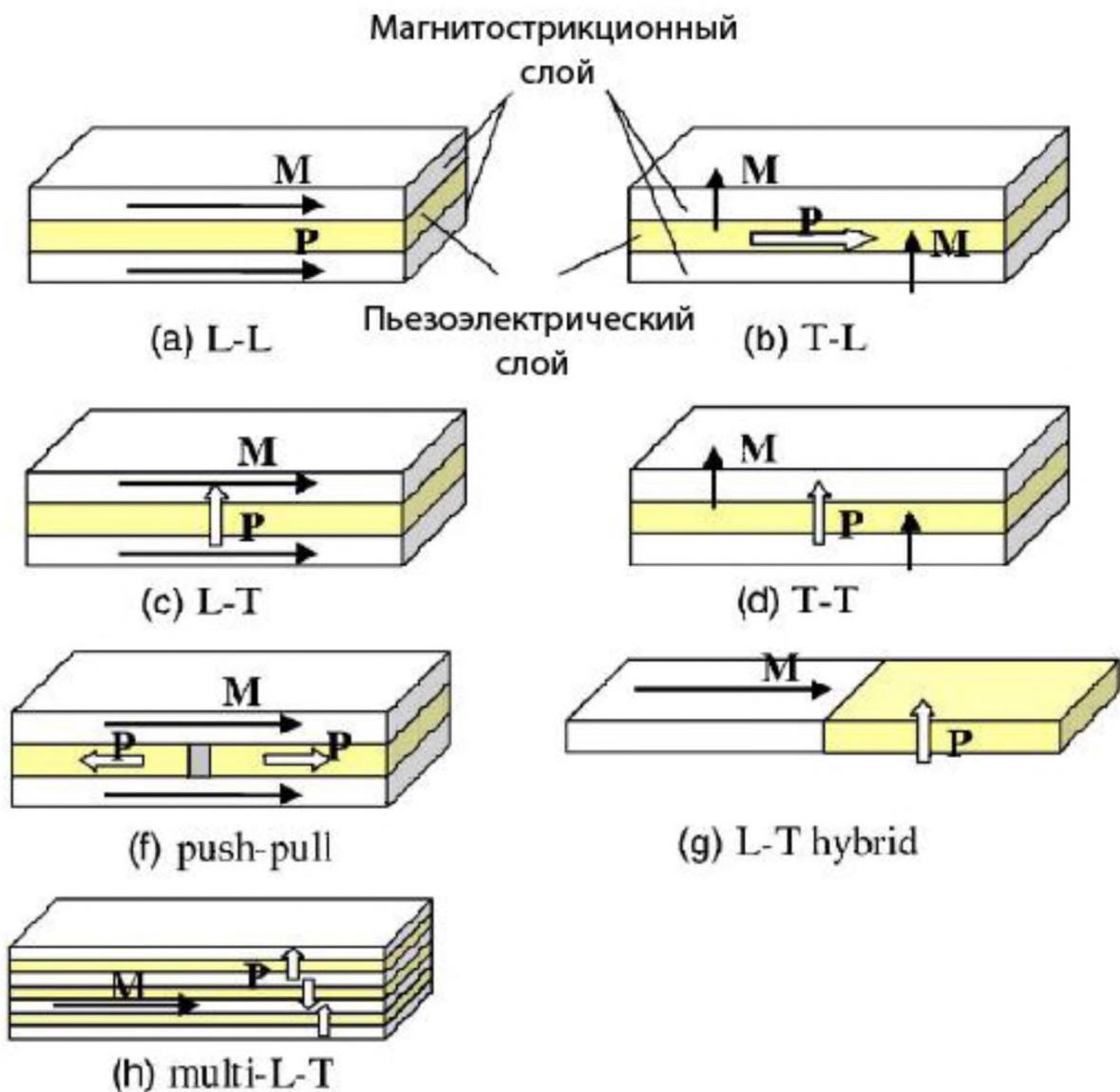


Рисунок 1.13. Варианты компоновки слоистых композитов типа 2-2 [88]

магнитного, электрического и упругого полей. Существуют различные конфигурации композитов: прямоугольные, дискообразные, кольцеобразные и др. Различные конфигурации прямоугольных композитов приведены на рисунке 1.13. Маркировки T и L означают направления намагниченности, поляризации и вибраций (T - transverse(поперечный), L -longitudinal (продольный)) [88].

Одной из наиболее часто используемых для оценки МЭ эффекта характеристик является МЭ коэффициент по напряжению, физический смысл которого заключается в величине напряжения U , создаваемого в образце толщиной d на единицу напряженного магнитного поля $\alpha_{ME}=E/H=U/d\cdot H$ (В/см·Э). Кроме того, для МЭ композитов характерны резонансные явления, заключающиеся в аномальном увеличении МЭ коэффициента в области электромеханического резонанса при совпадении частоты собственных колебаний композита с частотой переменного поля, которое возбуждает эти колебания. Относительно величин МЭ коэффициента, и его сравнения для различных типов композитов, то, как отмечалось, слоистые композиты демонстрируют большие значения, доходящие до десятков В/см·Э при резонансе, в то время как аналогичные значения для смесевых композитов не превышают 100-150 мВ/см·Э. Тем не менее, не совсем корректно однозначное сравнение этих эффектов, поскольку решающую роль в МЭ

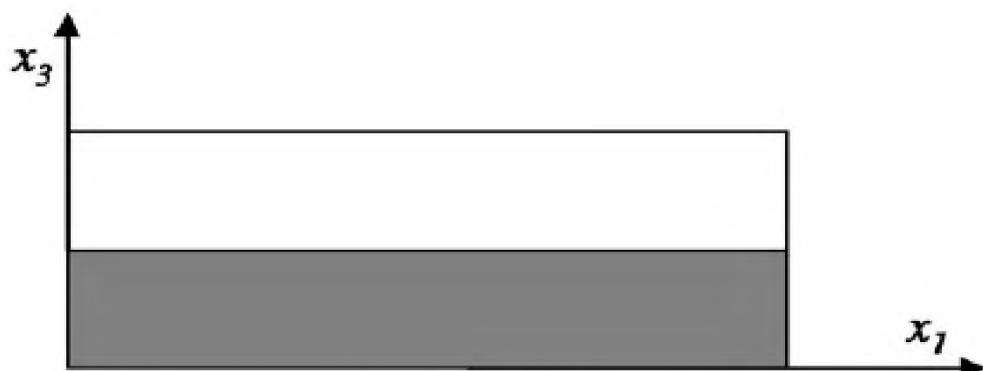


Рисунок 1.14. Схема простейшего двухслойного магнитоэлектрического композита [88, 92]

взаимодействии композита играют магнитострикционные и пьезоэлектрические характеристики фаз, степень механической связи между слоями и технологические условия изготовления композитов. Более подробно МЭ свойства объемных и слоистых композитов, а также особенности их физических свойств рассмотрены в работах [89-91].

В работах [92,93] рассмотрена простая модель двухслойного композита и изучен МЭ эффект при различных ориентациях плоскости образца, электрического и магнитного полей (рисунок 1.14). Электрическое поле в нашем случае приложено вдоль оси x_3 .

При решении уравнения, описывающего взаимодействие магнитных, электрических и упругих полей методом оценки эффективных параметров, были рассчитаны эффективные МЭ коэффициенты при различных ориентациях приложенного магнитного поля. Так, например, в случае, когда магнитное поле приложено вдоль оси x_3 (т.е. поперечно плоскости композита) МЭ коэффициент (продольный эффект) рассчитывается с помощью формулы

$$\alpha_{E33} = \frac{E_3}{H_3} = \frac{2f(1-f)d_{31}q_{31}\mu_0\bar{s}}{(2fd_{31}^2 - p\varepsilon_{33}\bar{s})[\bar{\mu}\bar{s} + 2q_{31}^2(1-f)^2]} . \quad (1.19)$$

Здесь $\bar{s} = f(^p s_{11} + ^p s_{12}) + (1-f)(^m s_{11} + ^m s_{12})$ и $\bar{\mu} = f\mu_0 + (1-f)^m\mu_{33}$, s_{ij} -податливости; d_{33} -пьезоэлектрический коэффициент d- типа; q_{ij} -пьезомагнитный коэффициенты; μ_0 и $^m\mu_{33}$ - проницаемости вакуума и магнитной фазы соответственно.

В случае, когда магнитное поле приложено вдоль оси x_1 (поперечный эффект) МЭ коэффициент рассчитывается формулой

$$\alpha_{E31} = \frac{E_3}{H_1} = \frac{-f(1-f)(q_{11}+q_{21})d_{31}}{p\varepsilon_{33}\bar{s}-2fd_{31}^2} \quad (1.20)$$

Соотношения (1.19)-(1.20) используются для расчета эффективных МЭ композитов для простейшего двухслойного композита (тип 2-2).

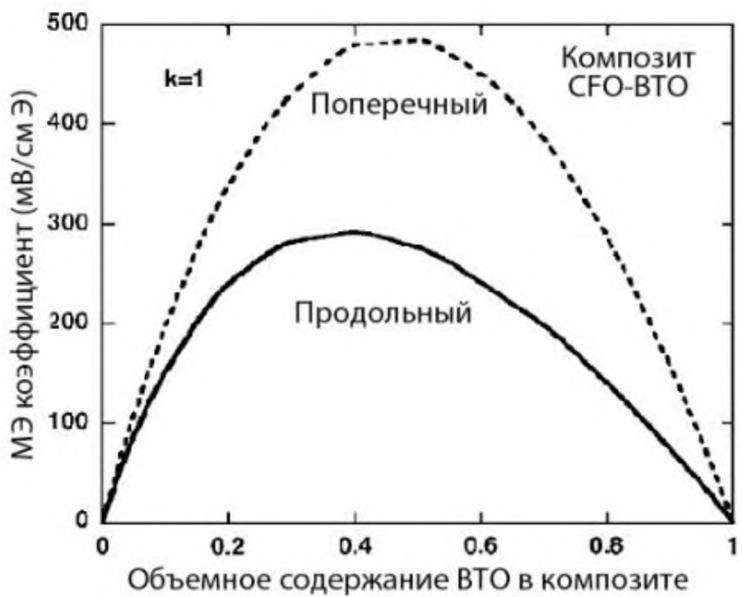


Рисунок 1.15. Зависимость МЭ коэффициента от соотношения объемной доли магнитной и пьезоэлектрической фаз композита слоистого CoFe_2O_4 - BaTiO_3 [93]

На рисунке 1.15 приведены результаты расчетов МЭ коэффициента в зависимости от объемной доли пьезоэлектрической фазы f для слоистого композита CoFe_2O_4 - BaTiO_3 . Максимум МЭ коэффициента для продольного режима наблюдается при концентрации $f=0.4$, в то время как поперечном режиме МЭ коэффициент смещается в область более высоких концентраций, а величина МЭ коэффициента при этом увеличивается. Стоит отметить, что расчеты соответствуют идеально склеенным поверхностям без потерь при межслойном взаимодействии. Оценка МЭ взаимодействия с учетом несовершенства слоев была выполнена в работе [93], где степень несовершенства оценивалась коэффициентом k , который был равен 1 в идеальном случае и 0 при механическом отсутствии трения между слоями. С учетом этого в работе были рассчитаны эффективные значения МЭ коэффициентов для композитов с различной степенью несовершенства слоев, и было показано, что МЭ уменьшается с уменьшением коэффициента k .

§ 1.6. МКЭ в магнитоэлектрических композитах и перспективы их применения.

Поиск путей увеличения эффективности охлаждающих систем, работающих на основе калорических эффектов, привел к идеи использования парных калорических эффектов (мультикалорический эффект). В работах [26,32,37] были рассмотрены различные варианты комбинации калорических эффектов, а также описывалось изготовление различных композитных структур. Одним из эффективных решений стало изготовление магнитоэлектрических композитов, состоящих из магнитокалорического и пьезоэлектрического материала. Так, в работе [23]. Был предложен цикл, основанный на мультикалорическом эффекте, и продемонстрирована эффективность такой системы (рисунок 1.16)

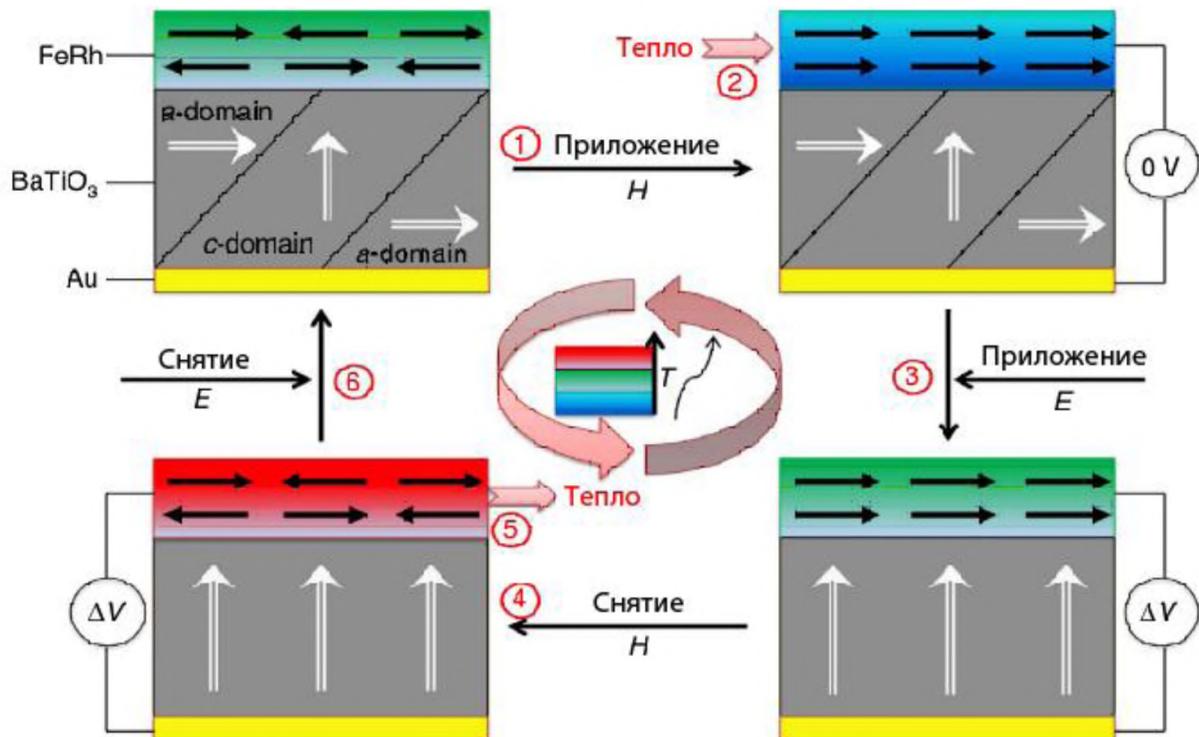


Рисунок 1.16. Схематическая иллюстрация термодинамического цикла охлаждения на основе мультикалорического эффекта [23]

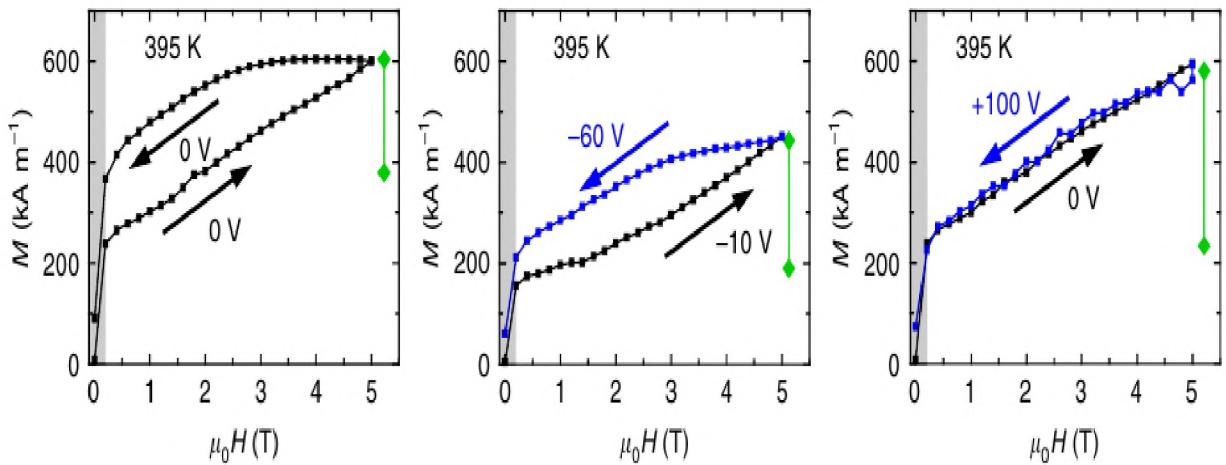


Рисунок 1.17. Изотерма кривой намагниченности пленочного композита $\text{Fe}_{50}\text{Rh}_{50}/\text{BaTiO}_3$ при различных режимах включения и выключения электрического поля [23].

Исследованный МЭ композит представлял собой пленку магнитного сплава $\text{Fe}_{50}\text{Rh}_{50}$, напыленного на пьезоэлектрическую подложку титаната бария BaTiO_3 . В данном случае общий калорический эффект представляет собой МКЭ, создаваемый $\text{Fe}_{50}\text{Rh}_{50}$ при изменении магнитного поля и ЭлКЭ, который индуцируется в композите за счет механического воздействия при подаче напряжения на пьезоэлектрический слой.[22]

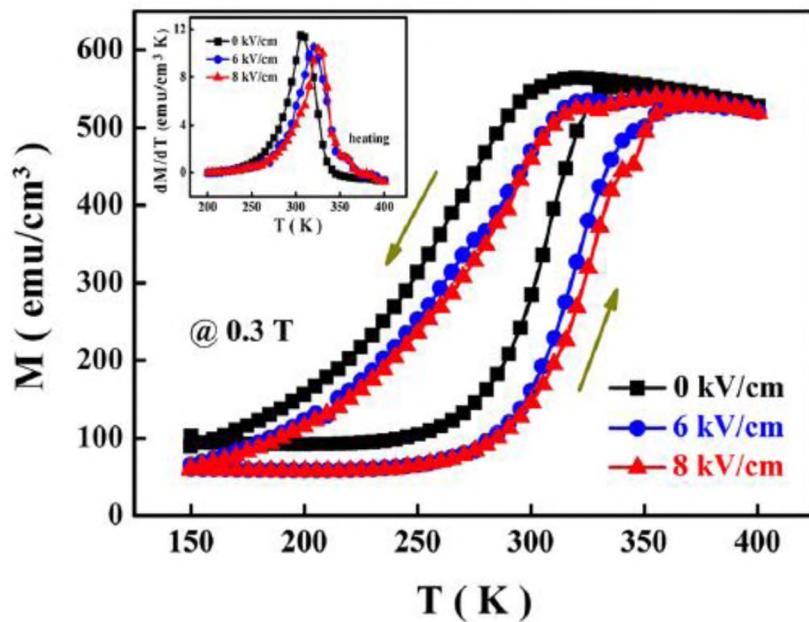


Рисунок 1.18. Температурные зависимости намагниченности пленочного магнитоэлектрического композита FeRh/PMN-PT при различных значениях включенного электрического поля и при его отсутствии [22].

На рисунке 1.17 приведены кривые намагниченности такого композита при различных режимах включения электрического напряжения. Как видно, включение напряжения приводит к изменению величины намагниченности и площади петли, которая достигает близкого к нулю значения при напряжении +100 В. Кроме того, в работах [21, 23] было исследовано влияние механического напряжения, индуцируемого подложкой, на структуру и температуру магнитного перехода пленки $\text{Fe}_{50}\text{Rh}_{50}$. Проведенные оценки изменения энтропии и адиабатического изменения температуры эластокалорического эффекта, индуцированного электрическим полем, показали значения, сопоставимые с соответствующими значениями для материалов с высокими значениями электрокалорического эффекта.

Возможность управления температурной зависимостью намагниченности и МКЭ посредством электрического поля была наглядно продемонстрирована в работе [22] на примере магнитоэлектрического композита в форме пленки сплава $\text{FeRh}_{0.96}\text{Pd}_{0.04}$, напыленного на монокристаллическую подложку сегнетоэлектрика $\text{PMN-PT}((1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3)$. Подача напряжения на подложку смешает температуру магнитного фазового перехода в сторону высоких температур, меняется форма температурного гистерезиса и величина намагниченности. Наблюдаемое явление можно рассматривать как воздействие на $\text{FeRh}_{0.96}\text{Pd}_{0.04}$ двух типов внешних полей – (магнитного и упругого), что согласуется с фазовой диаграммой $T(P, H)$ (T -температура перехода, P - гидростатическое давление, H - магнитное поле) для сплавов Fe-Rh [95].

Оценка магнитокалорического эффекта на основе измерений изотерм намагниченности показала, что максимум изменения магнитной энтропии также смещается в сторону высоких температур, а его ширина увеличивается с 35 К до 41 К (рисунок 1.19). Стоит отметить, что подобное управление МКЭ через механическое растяжение/сжатие, индуцированное электрическим полем, наблюдалось и для магнитоэлектрических композитов,

изготовленных склеиванием, однако величины смещения максимумов магнитокалорических параметров и температур ФП в этом случае меньше.

Несовершенство поверхностей слоев в МЭ композитах, тип и степень механической связи между слоями композита также влияет на магнитоэлектрическое взаимодействие между слоями, поэтому, в случае склеивания композитов, механическое напряжение, индуцированное пьезоэлектрическим слоем, не передается полностью за счет потерь [94]. Вследствие этого, при изготовлении композитов склеиванием нужно учитывать механические и упругие свойства клея, а также подбирать условия их сушки и полимеризации.

К сожалению, на сегодняшний день количество работ по исследованию МКЭ в МЭ композитах очень ограничено, магнитокалорические параметры оценены через косвенные методики, а также отсутствуют однозначные и достоверные результаты исследований МКЭ прямым методом. В целом,

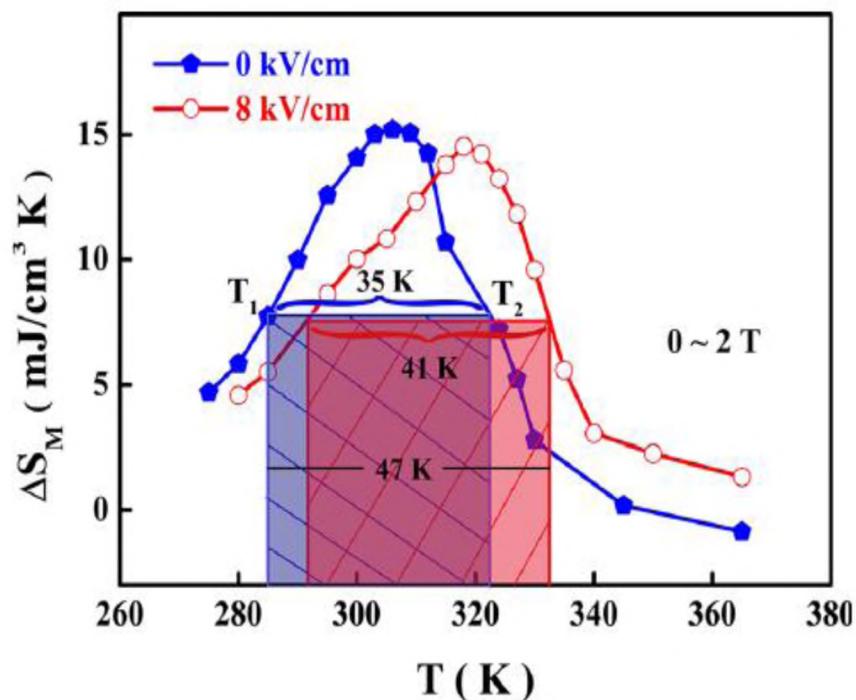


Рисунок 1.19. Температурная зависимость изменения магнитной энтропии ΔS_M пленочного магнитоэлектрического композита FeRh/PMN-PT при различных включенном ($E=8$ кВ/см) и выключенном электрическом поле [22].

анализ имеющихся работ по исследованию калорических эффектов в композитах позволяет делать вывод, что подход, основанный на использовании электрического поля в МЭ композитах может быть успешно использован для управления МКЭ и гистерезисными явлениями в магнитных материалах с ФП I рода.

ГЛАВА 2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

§ 2.1. Методика изготовления образцов

2.1.1. Изготовление объемных образцов сплавов Fe-Rh

Объемные образцы сплавов Fe-Rh были получены в Балтийском Федеральном Университете имени И. Канта методом индукционной плавки в печи (ARCAST, США). Данная печь имеет опции дуговой и индукционной плавки, а также позволяет проводить плавку в вакууме (до 10^{-4} Барр) или в нейтральной газовой среде – аргон или гелий – с давлением до 1 атмосферы. Расчет навески проводился с учетом наличия избыточного давления аргона, избыток железа с учетом на испарение при плавке был подобран экспериментально и составил 3 % по массе.

Плавка производилась в алюндовых тиглях, предварительно отожженных в муфельной печи при температуре 800°C в течение 5 часов для удаления из материала тигля кристаллической воды, что позволило предотвратить растрескивание тигля в процессе плавки. Для обеспечения эффективной работы индуктора после смешивания исходных компонентов проводилось прессование.

В процессе синтеза, в целях предотвращения окислительных процессов при плавке и остывании образцов, из камера печи откачивался воздух сначала форвакуумным, а затем турбомолекулярным насосами до вакуума 10^{-4} Барр. После откачивания камера заполнялась аргоном с чистотой 99,95%. Данный цикл «промывания» был выполнен трижды.

В качестве объектов исследования из высокочистых порошков железа (99,98 %) и родия (99,99 %) были синтезированы образцы сплавов Fe-Rh с содержанием Rh 48,49,50,51,52 % атм. Из полученной серии сплавов Fe-Rh электроискровым методом были вырезаны образцы размерами $10 \times 2 \times 2$ мм. Для выравнивая фазового состава образцы отжигались в вакууме при 1273 К в течение 2 часов с медленным охлаждение со скоростью 100 К/ч. С целью

удаления загрязнений, полученных вследствие плавки и резки, образцы последовательно сначала помещались в «царскую водку» (раствор 20% азотной кислоты, 80% соляной кислоты) для удаления шлака с поверхности образца, а затем в раствор 8 объемных частей серной кислоты и 3 частей воды – для удаления окислов железа. На последнем этапе образцы были механически отполированы.

При выборе формы и протокола термообработки образцов принимались во внимание следующие обстоятельства. Одной из важных проблем в изготовлении сплавов Fe-Rh-это получение такой серии образцов, АФМ-ФМ переход в которых был бы максимально близок к изотермическому. Как известно, наиболее резкий переход наблюдается в закаленных образцах в отличие от медленно охлажденных. Кроме того, изготовление образцов в форме тонких пластин позволяет снизить вероятность возникновения неупругих деформаций и непримесных дефектов, которые обычно наблюдаются для толстых образцов в процессе их отжига. Неоднородности и дефекты в свою очередь влияют на саму кинетику АФМ-ФМ перехода, что в конечном итоге может привести к изменению температуры самого перехода.

Для характеристики магнитных свойств и определения температуры перехода полученных образцов были проведены измерения магнитной проницаемости в зависимости от температуры. Также были проведены аналогичные измерения для образцов, подвергнутых термообработке при различных режимах (отжиг, закалка) и изготовленных в форме пластины и проволоки. В результате проведенных измерений по подбору оптимальных магнитных свойств, режимов термообработки и формы, были отобраны образцы составов $Fe_{49}Rh_{51}$ и $Fe_{48}Rh_{52}$.

2.1.2. Изготовление толстопленочных композитов Fe-Rh/ЦТС

Двухслойный магнитоэлектрический композит FeRh/ЦТС был изготовлен склеиванием слоя магнитного сплава $Fe_{48}Rh_{52}$ (FeRh) со слоем

пьезоэлектрика - цирконата титаната свинца $\text{PbZr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47}\text{O}_3$ (ЦТС 21), 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, монтажа контактов и термопары приведена на рисунке 2.1.

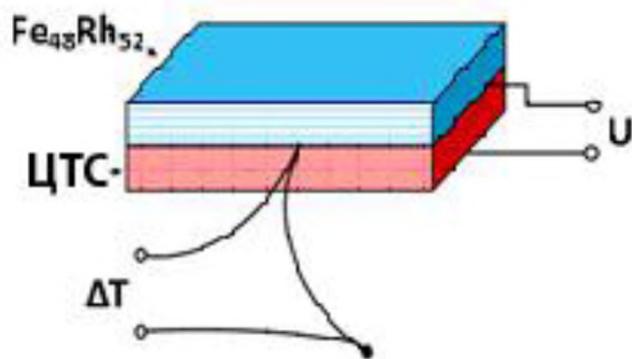


Рисунок 2.1. Схема двухслойного композита $\text{Fe}_{48}\text{Rh}_{52}/\text{ЦТС}$ и расположение электрических контактов

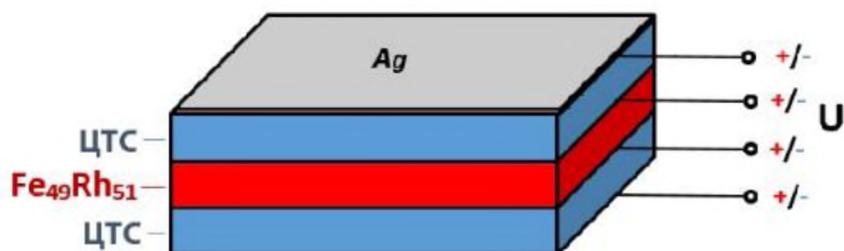


Рисунок 2.2. Схема трехслойного композита $\text{Fe}_{49}\text{Rh}_{51}/\text{ЦТС}$ и расположение электрических контактов

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 (рисунок 2.3). Для изготовления композита пьезокерамические слои вырезались в соответствии с формой магнитного слоя $\text{Fe}_{49}\text{Rh}_{51}$. 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 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 2.2.

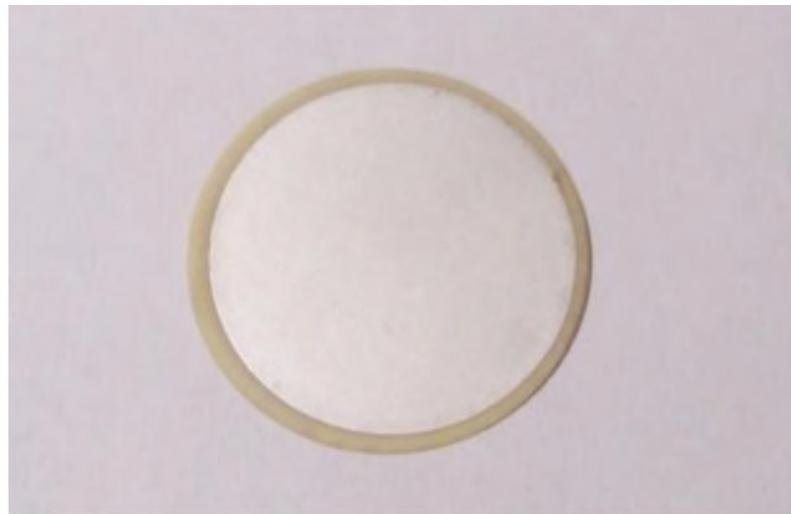


Рисунок 2.3. Фотография коммерческой пьезокерамики ЦТС 19 с нанесенными серебряными контактами.

2.1.3. Изготовление пленочных композитов $\text{FeRh}/\text{ЦТС}$

Плёночные композиты $\text{FeRh}/\text{ЦТС}$ представляли собой пленку магнитного сплава $\text{Fe}_{48}\text{Rh}_{52}$ изготовленного методом магнетронного распыления из двух раздельных 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 представлял собой тонкий диск диаметром 12 мм, который был отшлифован до толщины 0,5 мм, отполирован и очищен спиртом от возможных механических и химических загрязнений. Скорость распыления от обеих мишеней была откалибрована по кварцевому кристаллу, установленному в камеру, что в дальнейшем использовалось для определения толщин пленок.

Для изготовления пленок была использована установка магнетронного распыления ORION-8-UHV, производства AJA International (США), фотография которой представлена на рисунке 2.4. Данная установка позволяет использовать от 1 до 5 мишеней размером 2 дюйма. На противоположной стороне образца также были напылены контакты из



Рисунок 2.4. Фотография установки магнетронного распыления ORION-8-UHV, производства AJA International (США).

серебра. Напыление производилось при комнатной температуре. 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.

§ 2.2. Методики исследования структуры образцов

Для аттестации полученных образцов был использован сканирующий электронный микроскоп JEOL JSM-6390LV с интегрированным энергодисперсионным анализатором «Oxford Instruments X-ACT» производства Japanese Electron Optics Laboratory (Япония).

Данное оборудование позволяет делать снимки поверхности с высоким разрешением, а также определять элементный состав исследуемых образцов. Реализованный в установке метод энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии – аналитический метод определения элементного состава вещества, основанный на анализе энергии эмиссии его рентгеновского спектра. В процессе анализа под воздействием пучка электронов атомы исследуемого образца переходят в возбужденное состояние, при этом испуская рентгеновское излучение, характерное для каждого химического элемента. Анализ энергетического спектра этого излучения дает возможность получить информацию о качественном и количественном составе образца.

При определении состава исследуемых объектов был использован метод набора спектра с произвольной площади, что позволило избежать отклонений вследствие флюктуаций состава или неравномерного осаждения. При визуализации поверхности пленок, напыленных на пьезоэлектрический слой, измерения проводились после насыщения подложки электронами.

Помимо элементного состава и снимков поверхности были проведены исследования структуры образцов. Работы проводились на рентгеновских дифрактометрах D8 DISCOVER (Bruker) и PANalytical Empyrean с использованием Си-Ка-излучения. Принцип работы рентгеновского

дифрактометра основан на взаимодействии рентгеновского излучения с электронами вещества, что приводит к возникновению дифракции (т.е. рассеянию) рентгеновских лучей кристаллами или молекулами жидкостей и газов, при котором из начального пучка лучей возникают вторичные отклонённые пучки той же длины волны, появившиеся в результате взаимодействия первичных рентгеновских лучей с электронами вещества; направление и интенсивность вторичных пучков зависят от структуры объекта исследования. Влияние на дифракционную картину также оказывает длина волны рентгеновского излучения. Дифракционная картина зависит от длины волны используемых рентгеновских лучей и строения объекта. Для изучения атомной структуры используется излучение с длинной волны того же порядка, что и размер атомов.

§ 2.3. Методики исследования магнитных свойств.

2.3.1. Вибрационная магнитометрия

Одним из наиболее востребованного и широко используемых методов измерения зависимости намагниченности от величины приложенного поля является метод вибрационной магнитометрии [97,98]. В представленной работе измерения намагниченности исследуемых образцов проводились на вибрационном магнитометре с системой синусоидальных механических колебаний образца в однородном магнитном поле, создаваемом электромагнитом (рисунок 2.5). В области однородного поля и локализации образца расположены 2 пары измерительных катушек, в которых наводится ЭДС индукции за счет изменения магнитного потока, проходящего через витки этих катушек при колебаниях образца. Величина этой ЭДС пропорционально зависит от величины магнитного момента образца.

В случае, когда магнитный момент диполя сонаправлен с осью вибрации:

$$\frac{\partial B_z}{\partial z} = \frac{3M}{R^4} \cos \theta (3 - 5 \cos^2 \theta), \quad (2.1)$$

где R - расстояние от образца до измерительных катушек, θ - угол раствора, в котором находятся измерительные катушки относительно образца. Тогда значение ЭДС ε , возникающей в измерительных катушках:

$$\varepsilon = A\omega NS \frac{\partial B_z}{\partial z} \sin \omega t, \quad (2.2)$$

где A - амплитуда колебаний, ω - циклическая частота колебаний, N -число витков, S - эффективное сечение катушек, B_z - магнитная индукция вдоль оси z . Подставляя выражение (2.1) в (2.2) и с учетом постоянных геометрических размеров катушек, амплитуды, частоты колебаний и расстояния от образца до измерительных катушек, получим:

$$\varepsilon = -K * M \sin \omega t \quad (2.3)$$

где $K = \frac{3A\omega}{R^4} NS \cos \theta (3 - 5 \cos^2 \theta)$.

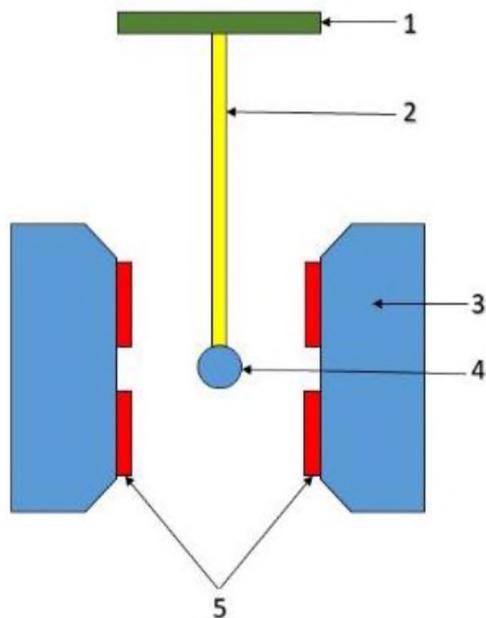


Рисунок 2.5. Принципиальная схема вибрационного магнитометра. 1 – генератор механических синусоидальных колебаний, 2 – шток, 3 – электромагнит, 4 – исследуемый образец, 5 – приемные катушки (2 пары).

Из формулы (2.3) видно, что ЭДС индукции, наведенная в измерительных катушках, прямо пропорциональна магнитному моменту образца при постоянстве других параметров системы.

Результаты, представленные в данной работе, были получены на вибрационном магнитометре VSM 7400 производства компании фирмы LakeShore (США).

Его основные параметры приведены ниже.

- максимальное магнитное поле: до 18 кЭ;
- минимальный шаг по полю: 0,1 Э;
- наименьший уровень шума: $1 \cdot 10^{-7}$ эму при скорости измерения 10 секунд на точку, и $5 \cdot 10^{-7}$ эму при скорости измерения 0,1 секунды на точку.

Для измерения зависимости величины магнитного момента образец крепится kleem БФ-6 или тефлоновой лентой. Магнитометр укомплектован опциями для проведения температурных измерений и дает возможность исследовать величины намагниченности образцов в диапазоне температур от 4 К (жидкий гелий) до 2173 К. Для предотвращения окисления образцов при высоких температурах используется инертный газ, проходящий через продувные криостаты приставок.

2.3.2. Индукционный метод исследования магнитной проницаемости

В последнее время модуляционные методы (АС. – методики) находят все большее применение в исследовании физических свойств твёрдых тел. Для магнитных измерений они удобны тем, что позволяют достаточно точно исследовать восприимчивость в зависимости от температуры и магнитного поля, особенно, в окрестности точки фазового перехода [99,100].. Методика измерений проста и основана на известном законе электромагнитной индукции, который заключается в измерении изменения ЭДС в катушке, которая охватывает образец, находящийся в слабом переменном магнитном поле.

Образец в слабом переменном магнитном поле $h = h_0 \sin \omega t$ наводит ЭДС в витке провода, который его охватывает. Амплитуда переменного

магнитного поля при этом мала и остается постоянной. Индуцируемая в витке ЭДС пропорциональна скорости изменения магнитного потока, охватываемого этот контур

$$\varepsilon = -\frac{d\Phi}{dt}, \quad (2.4)$$

В формуле (2.4) магнитный поток определяется известным выражением

$$\Phi = B * S, \quad (2.5)$$

где $B = \mu\mu_0H$ – магнитная индукция, S -площадь витка (равна площади сечения образца, $\mu = 1 + \chi$ - магнитная проницаемость образца, где χ - магнитная восприимчивость образца.

Таким образом, учитывая вышеприведенные формулы, получаем ЭДС наводимую образцом находящегося в переменном магнитном поле в одном витке провода

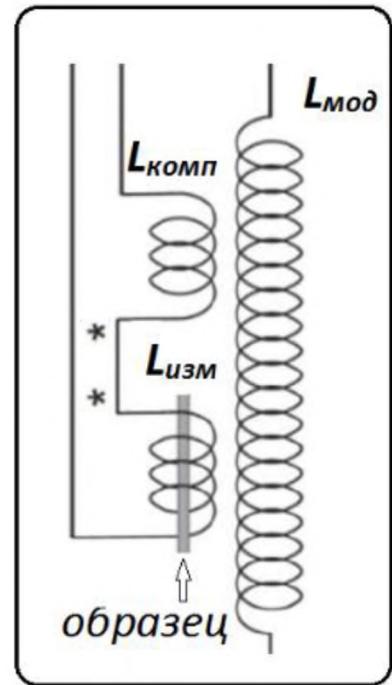


Рисунок 2.6. Схема индукционного метода измерения магнитной восприимчивости

$$\varepsilon = -(\mu_0 h_0 S \omega \cos \omega t + \chi \mu_0 h_0 S \omega \cos \omega t) \quad (2.6)$$

Как видно из формулы (2.6) ЭДС, наводимая в витке провода переменным магнитным полем, отлична от нуля и в отсутствие образца.

Для исключения наводок ЭДС в витке обычно применяется система из двух катушек, в которых катушки

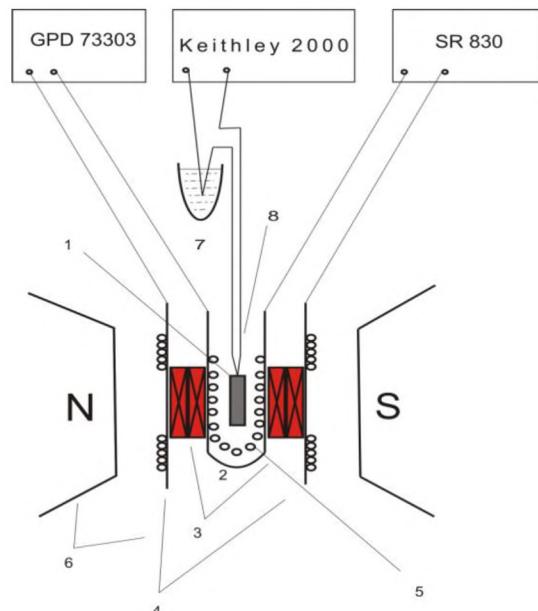


Рисунок 2.7. Схема дифференциального магнитометра

отличаются по количеству витков и эффективным площадям сечения. Существуют различные способы компенсации наведенного от модуляционной катушки L_{mod} сигнала. Одним из вариантов является использование схемы, приведенной на рисунке 2.6 , где измерительная $L_{изм}$ и компенсационная $L_{комп}$ катушка включены встречно. Таким образом, подбирая направление намотки катушек и количество витков, мы можем добиться компенсации ЭДС, наводимых в катушках за счет поля, то есть от первого члена в формуле (2.6).

На рисунке 2.7 представлена функциональная схема магнитометра для измерения дифференциальной магнитной восприимчивости (проницаемости), которая была использована в работах [101,102]. В состав установки входят: модуляционная катушка 4, питаемая собственным генератором прибора SR 830, создает слабое переменное поле постоянной амплитуды по всей длине образца 1, помещённого в капсулу 2. Разностный сигнал от измерительных катушек 3, наводимый образцом, поступает на селективный нановольтметр SR830. Нановольтметр SR830 позволяет выбирать и измерять сигнал на частоте модуляции катушки, питаемой собственным генератором низких частот прибора. Контроль над температурой образца осуществляется термопарой 7, подключенной к мультиметру Keithley 2000. Нагрев образца осуществляется через нагреватель 5, представляющий собой бифилярно намотанный на трубку манганиновый провод, который питается от блока питания GPD 73303. Конструкция измерительной ячейки и выбор материалов для их изготовления отличаются в зависимости от области температур, в которых исследуется образец, что и было учтено в настоящей работе.

Необходимо отметить, что при измерениях восприимчивости случайная составляющая суммарной ошибки, которая определялась на основании серии из 20 идентичных измерений составила 0,1%, при этом ее величина более чем в 2 раза меньше систематической составляющей ошибки, поэтому суммарная

погрешность измерений совпадает с систематической, которая в свою очередь равна 1.3%.

2.3.3. Методика измерение магнитокалорического эффекта прямым методом в переменном магнитном поле.

Прямые методики измерения МКЭ являются более достоверными и позволяют измерить непосредственное измерение температуры образца при изменении магнитного поля. Для этих целей был выбран метод измерения в переменном магнитном поле, который был предложен в работах [14,103,104] и апробирован на известных магнитокалорических материалах.. Преимуществом данной методики является возможность исследования образцов малых размеров (пластиинки, ленты) и высокая чувствительность - фиксируется даже небольшое (до 10^{-3} К) измерение температуры. Суть метода заключается в том, что под действием переменного магнитным полем низкой частоты

$$H = H_0 \cos \omega t \quad (2.7)$$

(H_0 - амплитудное значение поля, ω - циклическая частота) в образце возникают осцилляции температуры

$$T = T_0 \cos(\omega t + \varphi), \quad (2.8)$$

где φ - сдвиг фазы колебаний температуры относительно колебаний магнитного поля. Переменный сигнал с термопары, приклеенной к образцу, с большой точностью регистрируется фазочувствительным нановольтметром. Магнитное поле создается различными источниками переменного магнитного поля (до 8 Тл) низкой частоты (до 20 Гц).

Управляющее переменное напряжение подавалось на блок питания с фазочувствительного нановольтметра SR830. Методика была аттестована на монокристаллическом образце Gd, и полученные результаты согласовывались с литературными данными. Образцы для измерений изготавливаются в форме тонких пластин, к которым приклеивается один из спаев дифференциальной хромель-константановой термопары с диаметром

проводов 0.025 мм. Для улучшения теплового контакта и уменьшения инерционности спай сплющивался до толщины 3-5 мкм. Магнитное поле во время эксперимента направлено вдоль плоскости образца.

Принципиальная схема экспериментальной установки приведена на рисунке 2.8. Для создания максимально близких к адиабатическим условий ячейка с образцом была установлена в специальную изолированную камеру,

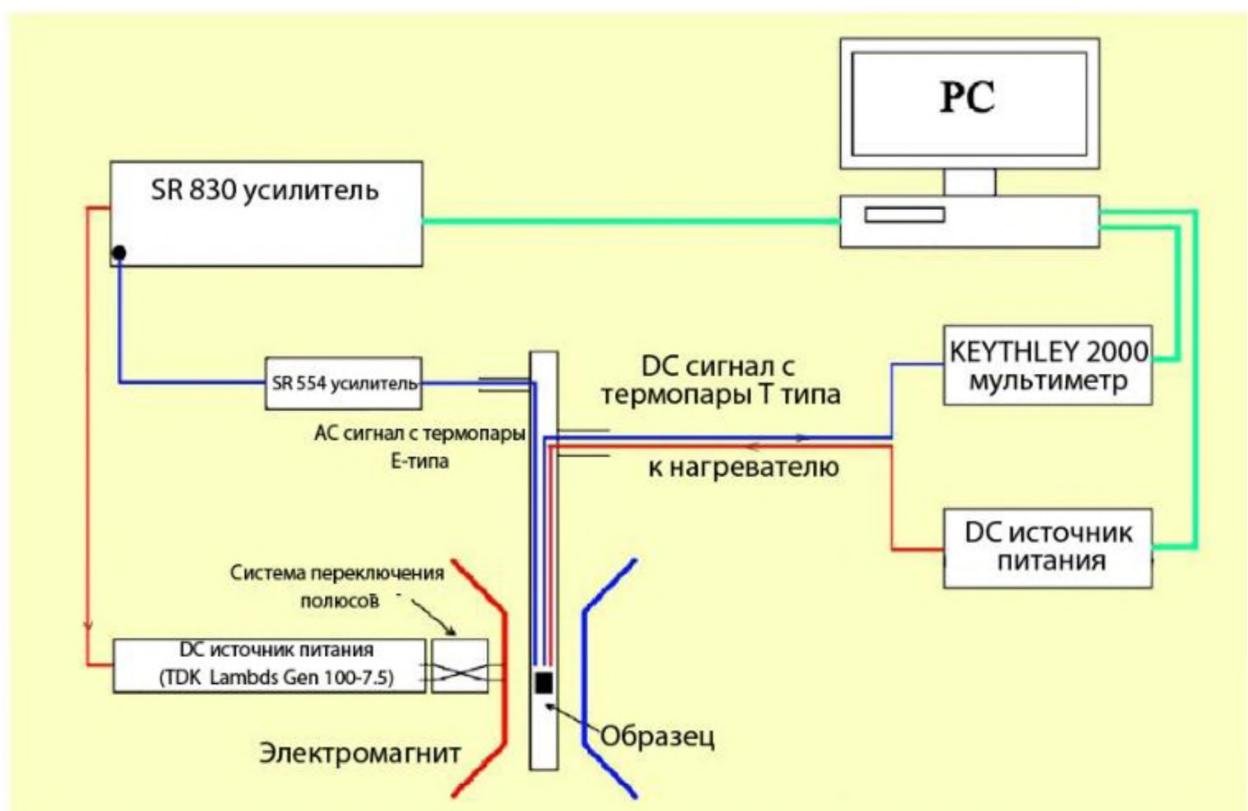


Рисунок 2.8. Схема установки для измерения МКЭ методом переменного поля [103].

а сам образец смонтирован на специальных нитях. Конструкционные особенности измерительной вставки и монтажа образца подробно изложены в работе [103]. В работе данная методика использована для измерения МКЭ лент сплавов Гейслера, а в [14]-для исследования деградации МКЭ в циклических магнитных полях.

2.3.4. Экспериментальная установка для измерения магнитоэлектрического эффекта

Из всех имеющихся для измерения МЭ эффекта методик, наиболее простым является метод, основанный на измерении переменного напряжения, возникающего на концах образца, при помещении его в переменное магнитное поле [100, 105]. Данный способ относится к *AC*-методике определения параметров и позволяет достаточно точно проводить измерения даже малых значений сигналов. В нашем случае МЭ-коэффициент α определяется из выражения

$$\alpha = \frac{dE}{dH} = \frac{dV}{hdH} \quad (2.9)$$

где h -толщина образца, dH - величина приложенного переменного магнитного поля, dV -величина переменного напряжения, возникающего на концах образца при приложении переменного магнитного поля. Преимущество этой методики состоит в том, она позволяет измерять даже малые значения напряжения при приложении переменного магнитного поля. В наших экспериментах вектор электрической поляризации был перпендикулярен вектору магнитной индукции. На рисунке 2.9 приведена схема экспериментальной установки для измерения МЭ-эффекта в зависимости от постоянного магнитного поля. Образец 1 с нанесенными контактами 2 помещается в подмагничивающую катушку 3. Модуляционная катушка 3 изготовлена по принципу катушек Гельмгольца, которая позволяет создать однородно переменное поле по всей длине образца. Она представляет собой медный провод диаметром 0,1 мм, намотанный одним равномерным слоем на цилиндрический каркас и приклейенный к нему с помощью клея БФ-2. Модулированное переменным полем напряжение образца измеряется селективным нановольтметром SR830 4, который также является источником переменного тока для модуляционной катушки. Образцы для измерений изготавливались в форме тонких прямоугольных пластин с известными размерами, контакты наносились путём вжигания серебряной пасты.

Внешнее постоянное магнитное поле генерировалось электромагнитом или источником постоянного магнитного поля 5. Данные с прибора SR 830 снимались с помощью специальной платы, передавались на компьютер и обрабатывались с использованием программного продукта *LabView*. Амплитуда переменного магнитного поля составляла 10 Э. Для исследования температурных зависимостей измерительная часть устанавливалась в теплоизолированную камеру с нагревателем и термопарой для контроля температуры образца.

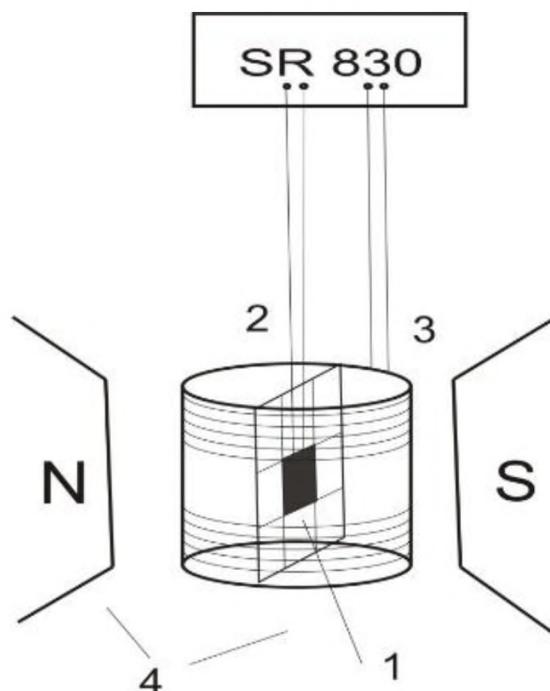


Рисунок 2.9. Схема установки для измерения прямого магнитоэлектрического эффекта.

2.3.5. Дифференциальная сканирующая калориметрия

Фазовые переходы первого рода сопровождаются поглощением или выделением скрытой теплоты перехода. Фазовый переход АФМ – ФМ в сплавах FeRh, при росте температуры или внешнего магнитного поля сопровождается поглощением теплоты. Обратный переход ФМ – АФМ,

вызванный понижением температуры или магнитного поля, происходит с выделением теплоты.

Одним из методов прямых исследований фазовых превращений является дифференциальная сканирующая калориметрия.

Калориметрия – группа методов физико-химического анализа, в которых измеряется теплота различных процессов: 1) химических реакций, 2) фазовых переходов, 3) теплоемкость.

Теплота – функция, характеризующая процесс перераспределения внутренней энергии в пространстве; ее невозможно измерить при отсутствии процесса теплопереноса. Поэтому в конструкции любого калориметра предусмотрена возможность теплообмена между различными частями измерительной системы, и понимание явлений, связанных с теплопереносом, имеет принципиальное значение в калориметрии.

В данной работе для определения температуры фазового перехода, а также количества теплоты выделяемое или поглощаемое в ходе данных процессов использовался универсальный высокочувствительный дифференциальный сканирующий калориметр DSC 204 F1 Phoenix. На рисунке 2.10 представлена фотография калориметра. Данный калориметр оснащен самой современной, надежной и чувствительной системой измерения тепла и температуры. Благодаря высокопроводному серебряному блоку печи и уникальной чувствительности сенсора, изготовленного из сплава Cr-Ni-константан, а также предельно низкой постоянной времени Т-сенсора (0,6 с) возможно высокое разрешение малых, близкостоящих и перекрывающихся тепловых эффектов.

На рисунке 2.11 представлена принципиальная схема измерительной части установки. Измерительная ячейка ДСК теплового потока состоит из печи и встроенного датчика с фиксированным местом для образца и тигля. Во время нагрева измерительной ячейки ДСК, из-за теплоемкости образца, эталон (как правило, пустой тигель) обычно нагревается быстрее, чем

образец. Таким образом, температура эталона растет быстрее, чем температура образца. При постоянной скорости нагрева две кривые изменяются параллельно до тех пор, пока не произойдет реакция в образце.



Рисунок 2.10. Фотография универсального дифференциального сканирующего калориметра DSC 204 F1 Phoenix.

В зависимости от того, вычиталась или прибавлялась исходная температура к температуре образца, пик будет направлен вверх или вниз.

Ниже приведены основные технические характеристики калориметра:

Температурный диапазон: -180 ... 700°C

Широкий диапазон скоростей нагрева: 0.001 ... 200 K/min

Быстрое охлаждение: макс. 200 K/min

Система охлаждения сжатым холодным воздухом: Ткомн.... 700°C

Система механического охлаждения Intracooler в интервале: -85... 600°C

Программируемая система охлаждения жидким азотом: -180 ... 700°C

Высокая чувствительность μ -сенсора: 70 мкВ/мВт

Встроенный блок подготовки газов для двух рабочих линий и одной линии защитного газа.

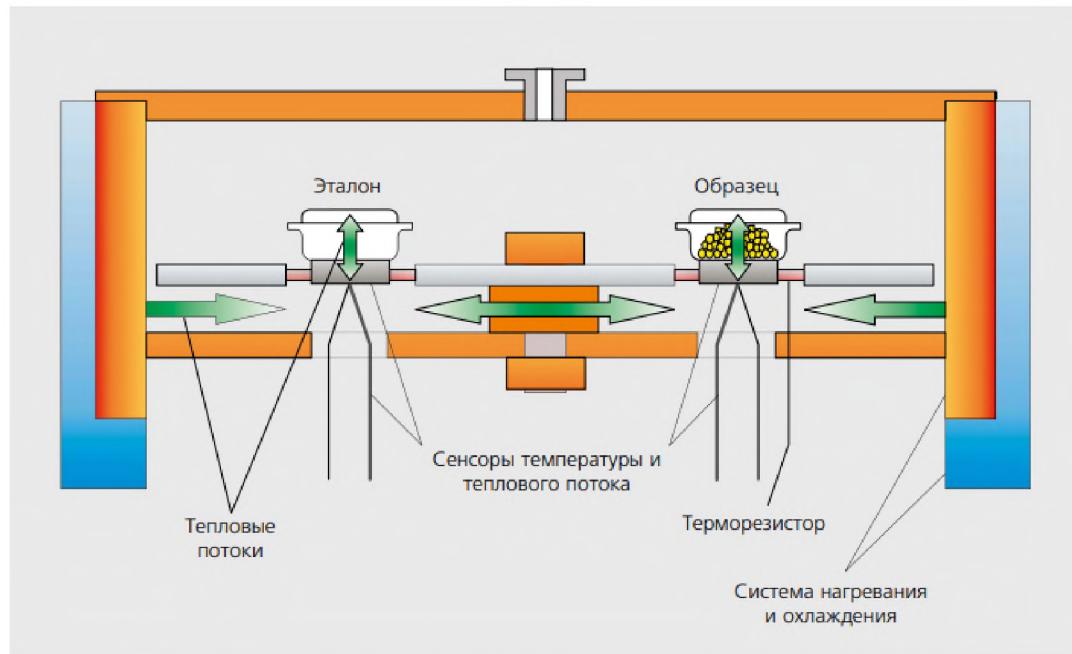


Рисунок 2.11. Принципиальная схема измерительной ячейки ДСК

ГЛАВА 3. МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА И МАГНИТОКАЛОРИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ В ОБЪЕМНЫХ ОБРАЗЦАХ СПЛАВОВ Fe-Rh.

Несмотря на то, что по всему миру большое количество научных групп, специализирующихся и на экспериментах, и на теоретических изысканиях, исследуют свойства близких к эквиатомным сплавов железа и родия, механизм управления их свойствами все еще не до конца установлен как в низкоразмерных, так и в массивных материалах [11, 106-110]. В ряде работ [13, 81, 111-113] определены пути управления – частично изучены влияние параметров температурной обработки (время, температура, скорость нагрева и охлаждения) на свойства перехода. Получение стабильного фазового перехода вне зависимости от количества циклов перемагничивания (эффект первого измерения, термоциклирование), влияние состава и воздействие внешних факторов (температуры, давления, магнитных полей) – вопросы, на которые исследователи пока не нашли однозначных ответов.

Одной из задач данной работы стало изучение зависимости различных магнитных свойств близкого к эквиатомному сплава Fe-Rh от способа его синтезирования и термообработок. Детальные исследования различных методов синтеза позволяют установить механизмы формирования перехода и поиска оптимальных параметров изготовления и обработки образца для достижения минимального вклада эффекта первого измерения, минимального температурного гистерезиса при фазовом переходе и достижения максимального магнитокалорического эффекта.

Изготовленные образцы состава $Fe_{49}Rh_{51}$ были, в первую очередь, исследованы с помощью дифференциального сканирующего калориметра. Проведенные исследования выявили, что у исходного образца, который не был подвергнут термическим обработкам, фазовых переходов в диапазоне 100-420 К не обнаружено. Зависимости сигнала ДСК от температуры измерения для образцов, отожженных при температуре $1000^{\circ}C$ в течении 2 и 72 часов, показаны на рисунках 3.1 а) и б), соответственно. Экстремальный

характер кривых охлаждения и нагревания соответствует экзотермическим и эндотермическим процессам, происходящих в образце в процессе перехода. Фазовые переходы первого рода были обнаружены в температурных диапазонах 59,2-65,4 °С и 56,5-69,1 °С при нагревании образцов, отожженных в течении 2 часов и 72 часов соответственно. При охлаждении образцов фазовые переходы первого рода были обнаружены в температурных

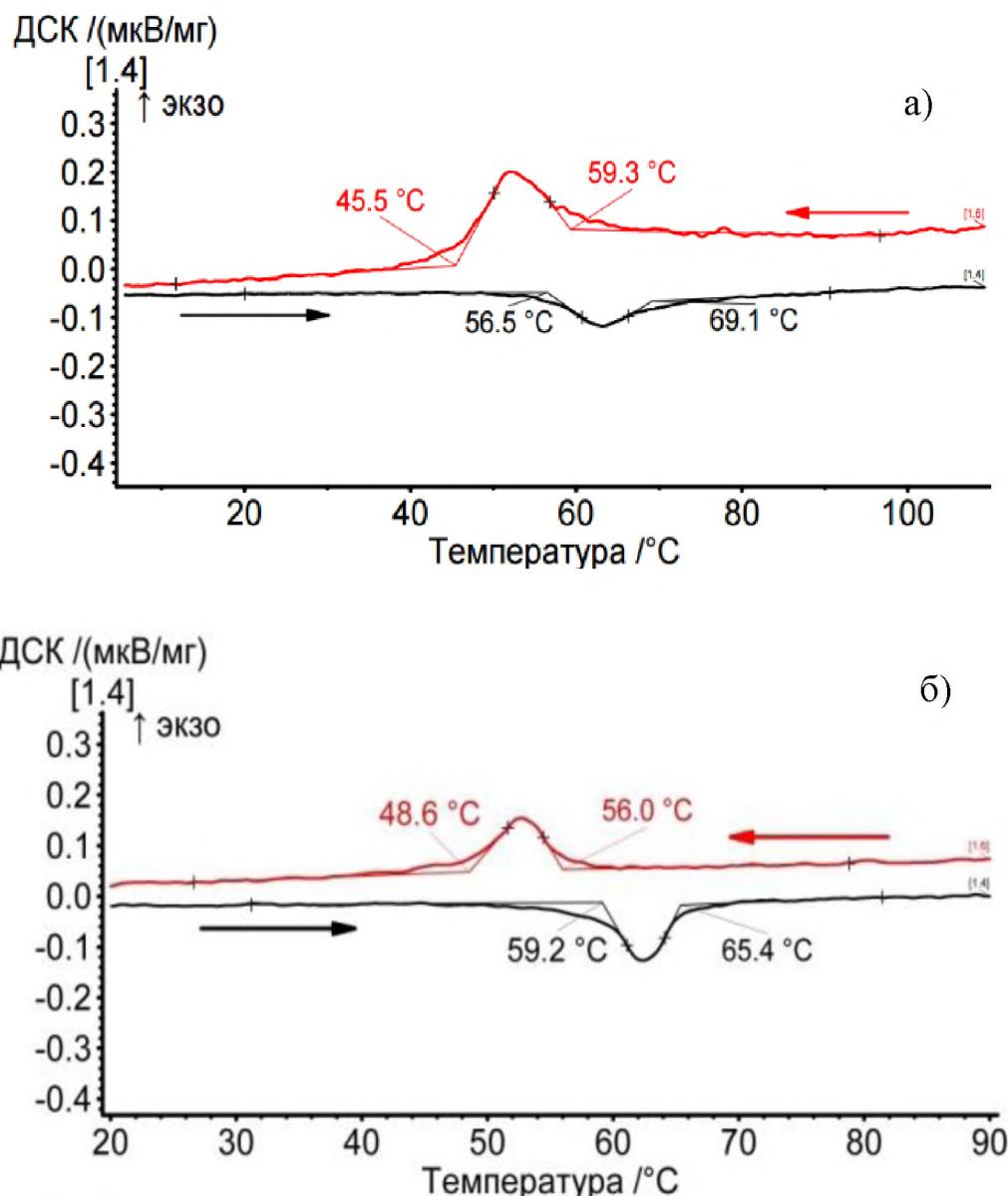


Рисунок 3.1. Зависимость сигнала ДСК от температуры для образцов состава Fe₄₉Rh₅₁, изготовленных методом индукционной плавки и отожженных при температуре 1000 С в течении а) 2 часа и б) 72 часа.

диапазонах 48,6-56 $^{\circ}\text{C}$ и 45,5-59,3 $^{\circ}\text{C}$ для образцов, отожженных в течении 2 часов и 72 часов соответственно. Температурный гистерезис фазового перехода первого рода (между процессами нагревания и охлаждения) составил 10 градусов для образов, отожженных как в течении 2 часов, так и в течении 72 часов.

Дальнейшие исследования, проведенные с помощью вибрационного магнитометра показали, что только отжиг в течении 72 часов привел к формированию стабильной антиферромагнитной фазы при комнатной температуре, которая при нагревании переходит в ферромагнитную фазу.

На рисунках 3.2а-б представлены зависимости магнитного момента от температуры для образца сплава железо-родий, отожженного при температуре 1000 $^{\circ}\text{C}$ в течении 2 часов. Магнитное поле, приложенное во время экспериментов – 10 Э и 5 кЭ. Измерения магнитного момента от температуры в магнитном поле 10 Э проводились в двух режимах: по протоколу ZFC-FC и без предварительного размагничивания. Протокол ZFC-FC заключается в следующем: размагничивание образца при температуре 400 К, охлаждение образца без магнитного поля, измерение зависимости магнитного момента от температуры при нагреве и затем при охлаждении в приложенном магнитном поле.

Отжиг в течении 2 часов привел к формированию, судя по всему, двух различных антиферромагнитных фаз при комнатной температуре, которые имеют различные температуры перехода в ферромагнитное состояние. В пользу этого утверждения говорит и факт расхождения зависимости магнитного момента от температуры в области малых температур, и существование излома на зависимости магнитного момента от температуры: в области температур 325-385 К наклон кривой $M(T)$ отличается от наклона кривой $M(T)$ в температурном диапазоне 290-325 К.

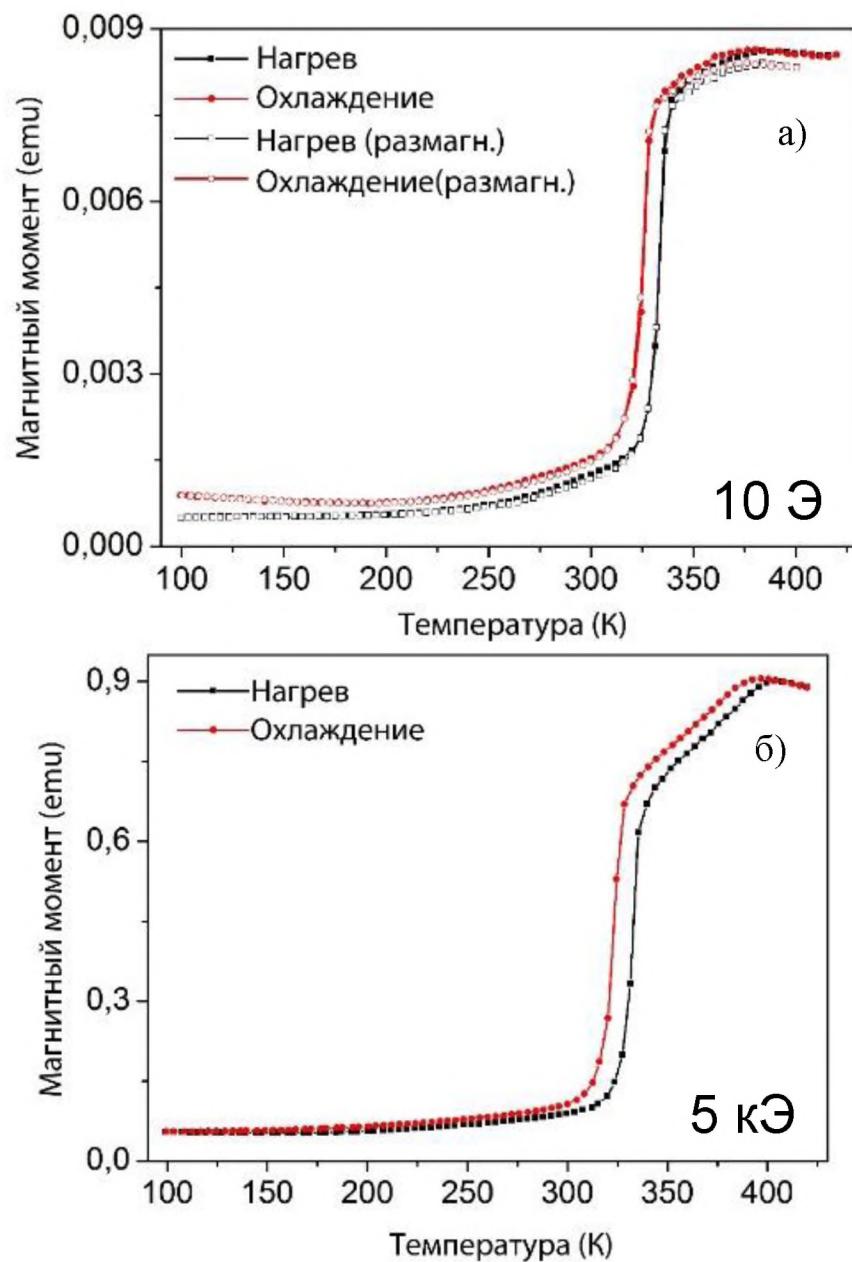


Рисунок 3.2. Зависимость магнитного момента образца состава $\text{Fe}_{49}\text{Rh}_{51}$, изготовленного методом индукционной плавки и отожженного при температуре 1000 С в течении 2 часов, от температуры в магнитном поле а) 10 Э и б) 5 кЭ .

Необходимо отметить, что режим измерения (с предварительным размагничиванием или без него) не привел к существенному изменению вида зависимости: наблюдается расхождение магнитного момента в малых температурах, величина температурного гистерезиса и температурный

диапазон, в котором происходит фазовый переход – не изменились. На рисунке линия с залитыми символами соответствует ходу кривой без предварительного размагничивания, а с не залитыми символами – с предварительным размагничиванием.

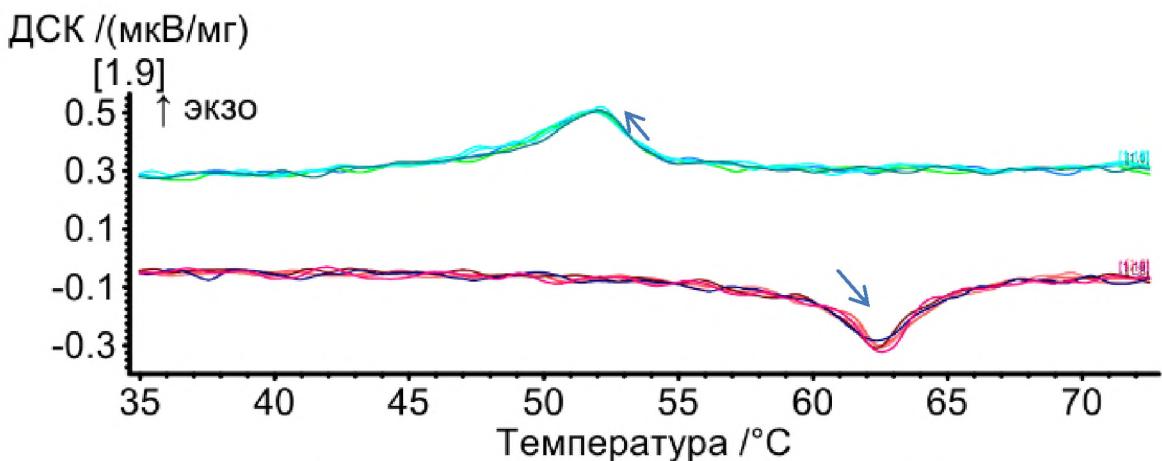


Рисунок 3.3. Температурная зависимость сигнала ДСК при разных скоростях изменения температуры для образца $\text{Fe}_{49}\text{Rh}_{51}$, отожженного при температуре 1000°C в течении 2 часов.

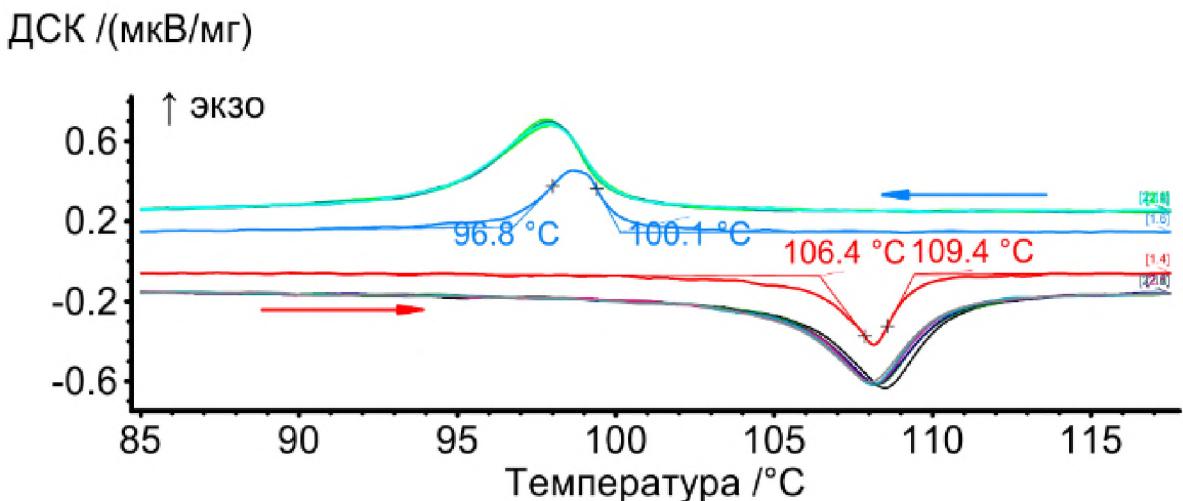


Рисунок 3.4. Зависимость сигнала ДСК и промышленного образца в зависимости от температуры.

На этом же образце было решено проверить так называемый эффект первого измерения. Для этого на дифференциальном сканирующем калориметре было проведено несколько дополнительных исследований зависимости сигнала ДСК от температуры при разной скорости изменения температуры в измерительной ячейке. Результаты исследований

представлены на рисунке 3.3. Из полученных данных видно, что все кривые на нагрев и охлаждение имеют одинаковые температуры экстремумов, соответствующих перехода. Помимо синтезированного образца в работе для сравнения были проведены аналогичные исследования промышленного образца, предоставленного Институтом физики ионных лучей и исследований материалов (Дрезден, Германия), которые представлял из себя часть мишени для магнетронного напыления. На рисунках 3.4 - 3.5 представлены графики температурных зависимостей сигнала ДСК и магнитного момента для промышленного образца, соответственно. Исследования при термоциклизации образца при скорости изменения температуры в измерительной ячейке 10 К/мин привело к смещению температур перехода и расширению температурного гистерезиса на 2 градуса.

На рисунке 3.6 представлена температурная зависимость магнитного

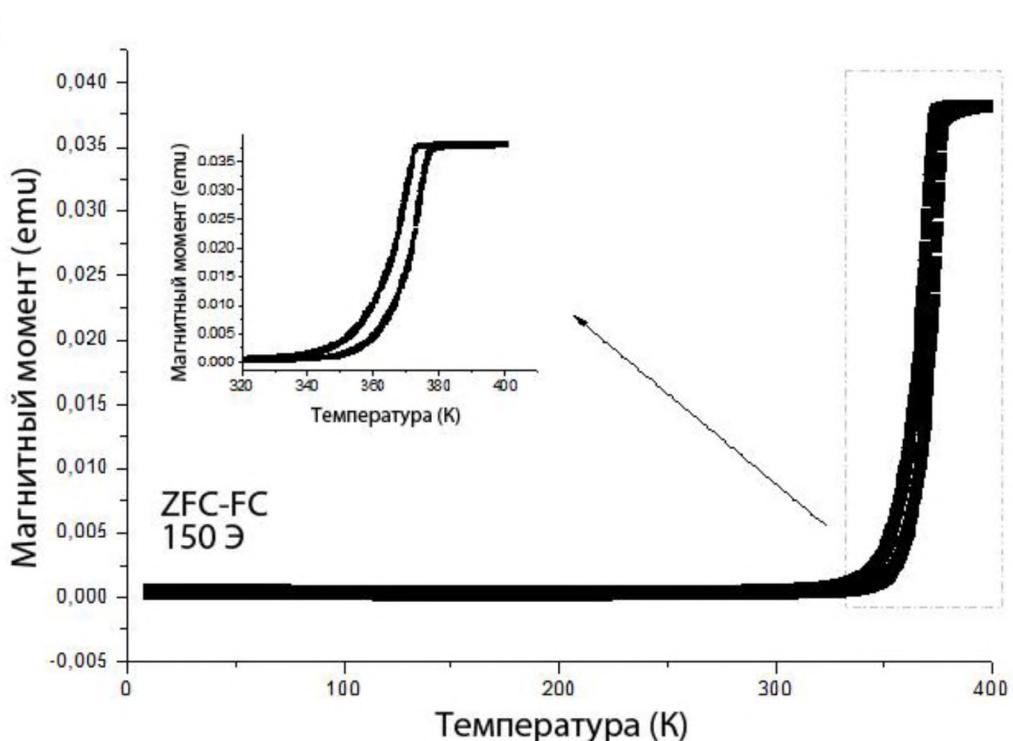


Рисунок 3.5. Зависимость магнитного момента промышленного образца в зависимости от температуры.

момента образца состава $\text{Fe}_{49}\text{Rh}_{51}$, после гомогенизирующего отжига при температуре 1000°C в течении 72 часов, проведенная по протоколу ZFC-FC. На экспериментальной кривой в ходе процессов нагревания и охлаждения наблюдается температурный гистерезис шириной 10 К, что свойственно для типичного сплава системы Fe-Rh и хорошо согласуется с данными, полученными с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии.

Таким образом в ходе экспериментальных исследований по изучению влияния способа синтезирования и термообработки на магнитные свойства были определены оптимальные условия обработки сплавов железо-родий после их изготовления методом индукционной плавки. Установлено, что с точки зрения минимального температурного гистерезиса и минимального вклада эффекта первого измерения, оптимальным для сплава $\text{Fe}_{49}\text{Rh}_{51}$ является отжиг при температуре 1000°C в течении 72 часов.

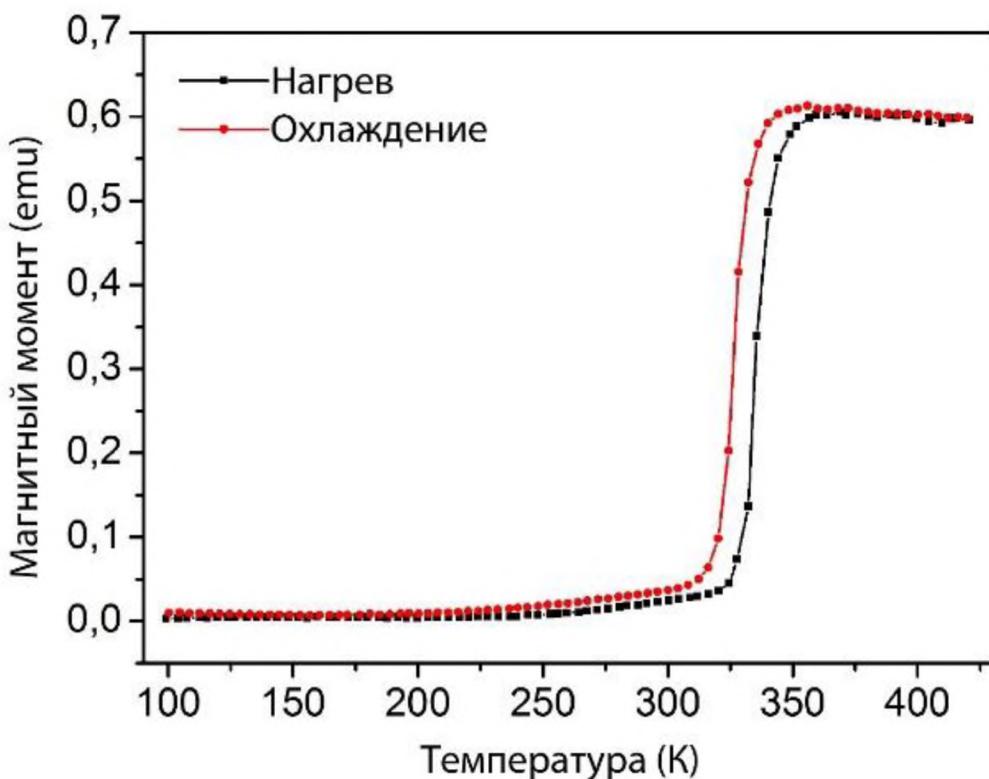


Рисунок 3.6. Зависимость магнитного момента образца состава $\text{Fe}_{49}\text{Rh}_{51}$, изготовленного методом индукционной плавки и отожженного при температуре 1000°C в течении 72 часа, от температуры в магнитном поле 10 Э .

ГЛАВА 4. ОСОБЕННОСТИ МАГНИТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ И МАГНИТОКАЛОРИЧЕСКИХ ЭФФЕКТОВ В ТОЛСТОПЛЕНОЧНЫХ КОМПОЗИТАХ НА ОСНОВЕ СПЛАВОВ Fe-Rh

§ 4.1. Магнитокалорический эффект и магнитоэлектрическое взаимодействие в двухслойном композите FeRh/ЦТС.

Как известно, сплавы на основе Fe-Rh, близкие к стехиометрическому составу, образуют объемноцентрированную кубическую (ОЦК) структуру типа CsCl (α' или B2) с фазовым переходом первого рода из антиферромагнитного состояния (АФМ) в ферромагнитное (ФМ) в области температур 310-360 К, при которых переход сопровождается аномальным изменением параметра решетки, удельной теплоемкости и энтропии. При этом, кристаллическая симметрия кристалла не нарушается, а происходит увеличение объема кристаллической решетки на 1% [114].

Одной из наиболее важных проблем практического использования магнитокалорических материалов с ФППР является необратимость и деградация МКЭ после применения первого и последующего циклов, а также связанные с ними гистерезисные явления. Исследования магнитокалорического эффекта в циклических магнитных полях подтверждают эти предположения [13,14,115]. Существуют различные методы управления магнитными свойствами и МКЭ: через магнитное поле, гидростатическое давление, механическое напряжение, индуцированное через электрическое поле, а также путем подбора технологических операций – механическая и термическая обработка, химическое замещение, облучение ионным пучком. Имеющиеся в литературе данные по МКЭ, иногда противоречивые, не позволяют сформировать конкретную картину зависимости от этих внешних воздействий, часть из которых, к тому же, не применима в реальных технических системах.

Одним из современных и технически реализуемых решений, используемых в настоящее время, является подход, основанный на использовании так называемого мультикалорического эффекта. Суть данного эффекта заключается использовании парных калорических эффектов [26,30-40]. Так в работах были продемонстрированы возможности управления магнитными и магнитокалорическими свойствами материалов путем изготовления магнитоэлектрических композитов, состоящих из магнитного и пьезоэлектрического слоев. Свойствами магнитной компоненты управляют через механическое растяжение/сжатие, индуцируемое пьезоэлектрическим слоем композита при приложении электрического поля [23].

С учетом вышеперечисленного, целью настоящей части работы явилось исследование мультикалорического эффекта в композитах, состоящих из магнитного сплава на основе FeRh и пьезоэлектрика на основе цирконата титаната свинца (ЦТС).

Температурная зависимость намагниченности двухслойного композита FeRh/ЦТС в магнитном поле 1 Т, приведена на рисунке 4.1. 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 ~ 10 К. Следует отметить, что температура магнитоструктурного перехода для FeRh сплавов не всегда однозначна и сравнима с литературными данными, поскольку при сопоставлении результатов следует учитывать условия изготовления и термообработки образцов.. На рисунке 4.2. приведены результаты измерения МКЭ прямым методом в переменном магнитном поле 0,62 Т в отдельно взятом сплаве $Fe_{48}Rh_{52}$, который был использован для изготовления композита. Как видно, образец демонстрирует обратный МКЭ в области магнитоструктурного перехода с адиабатическим изменением температуры около $\Delta T=0,28$ К. Выбор относительно небольшой амплитуды магнитного поля был обоснован

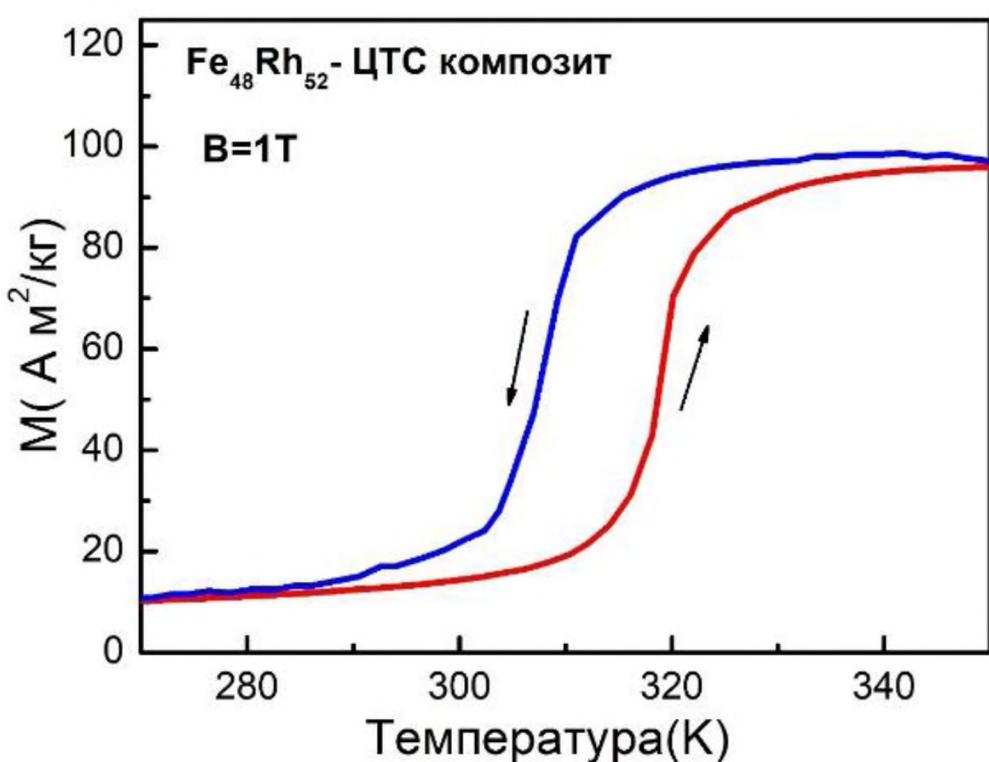


Рисунок 4.1. Температурная зависимость намагниченности магнитоэлектрического композита FeRh/ЦТС в магнитном поле 1 Т.

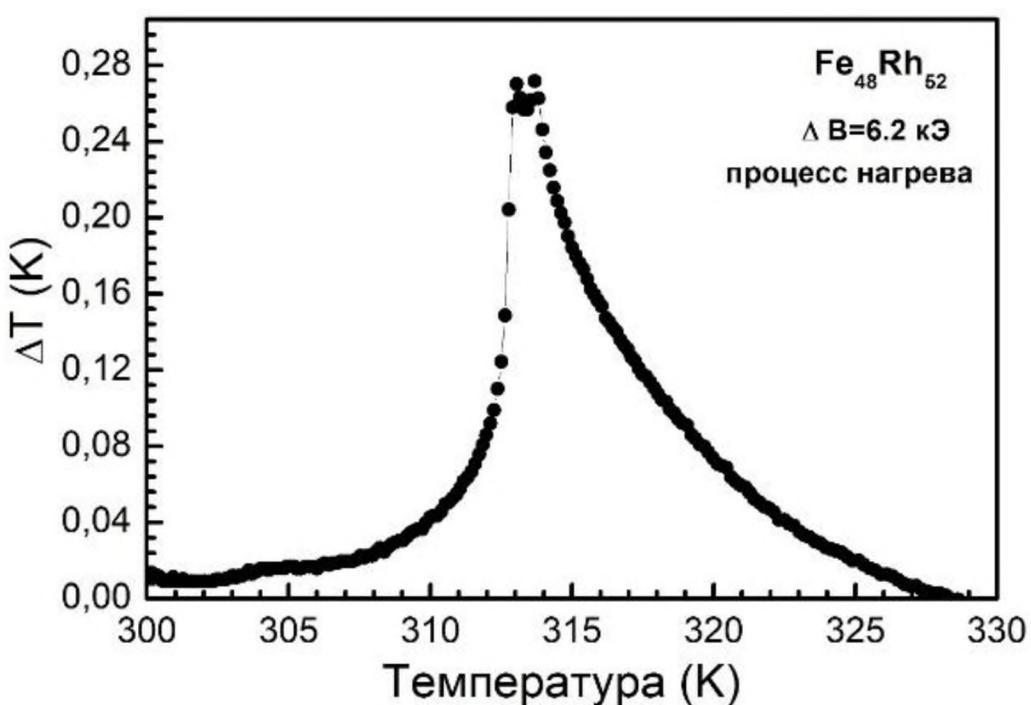


Рисунок 4.2. Температурная зависимость адиабатического изменения температуры образца Fe₄₈Rh₅₂, использованного для изготовления композита.

следующими фактами. Как известно из литературных источников, в образцах исследуемого сплава, находящегося в АФМ состоянии, приложение магнитного поля не приводит к изменению параметров кристаллической решетки. В области магнитоструктурного перехода слабое магнитное поле может индуцировать переход в ФМ состояние с изменением параметров решетки, но при выключении поля решетка не возвращается в исходное состояние вследствие гистерезиса. Обратимые переходы с изменением магнитного и структурного состояний в $\text{Fe}_{48}\text{Rh}_{52}$ могут быть индуцированы только в переменных магнитных полях большой амплитуды, а МКЭ в слабом поле наблюдается за счет магнитного вклада. В работах [14, 105-110] проведено подробное исследование необратимости МКЭ, и оценена область амплитуд магнитных полей с обратимым переходом за счет только магнитного вклада. На основе литературных данных в работе была выбрана

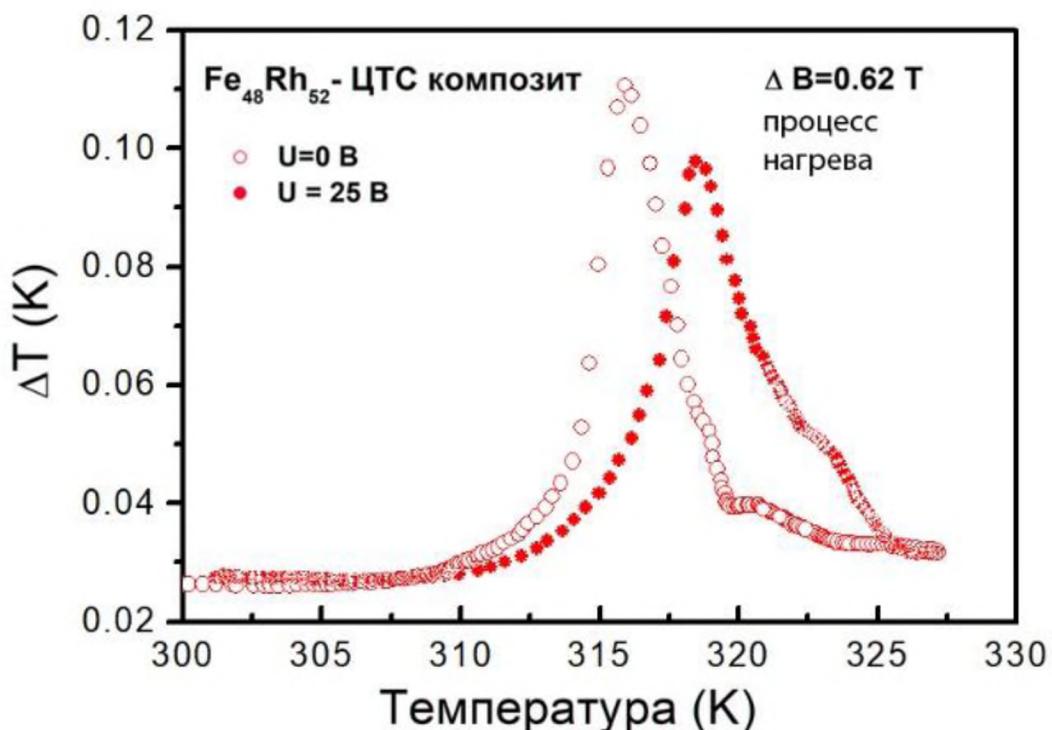


Рисунок 4.3. Температурные зависимости адиабатического изменения температуры для композита $\text{FeRh}/\text{ЦТС}$ с включенным на плоскость композита электрическим ($U=25$ В) и отключенным ($U=0$ В) напряжением в режиме нагрева.

амплитуда магнитного поля, соответствующая 0,62 Т.

Температурные зависимости МКЭ для композита FeRh/ЦТС приведены на рисунках 4.3-4.4. Измерения МКЭ были проведены в двух режимах: с включенным на плоскость композита электрическим напряжением ($U=25$ В) и когда напряжение было выключено ($U=0$ В). При нулевом прикладываемом потенциале МКЭ демонстрирует типичное для сплава $\text{Fe}_{48}\text{Rh}_{52}$ поведение—максимум изменения температуры ΔT наблюдается в области АФМ-ФМ перехода ~ 316 К в режиме нагрева и ~ 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

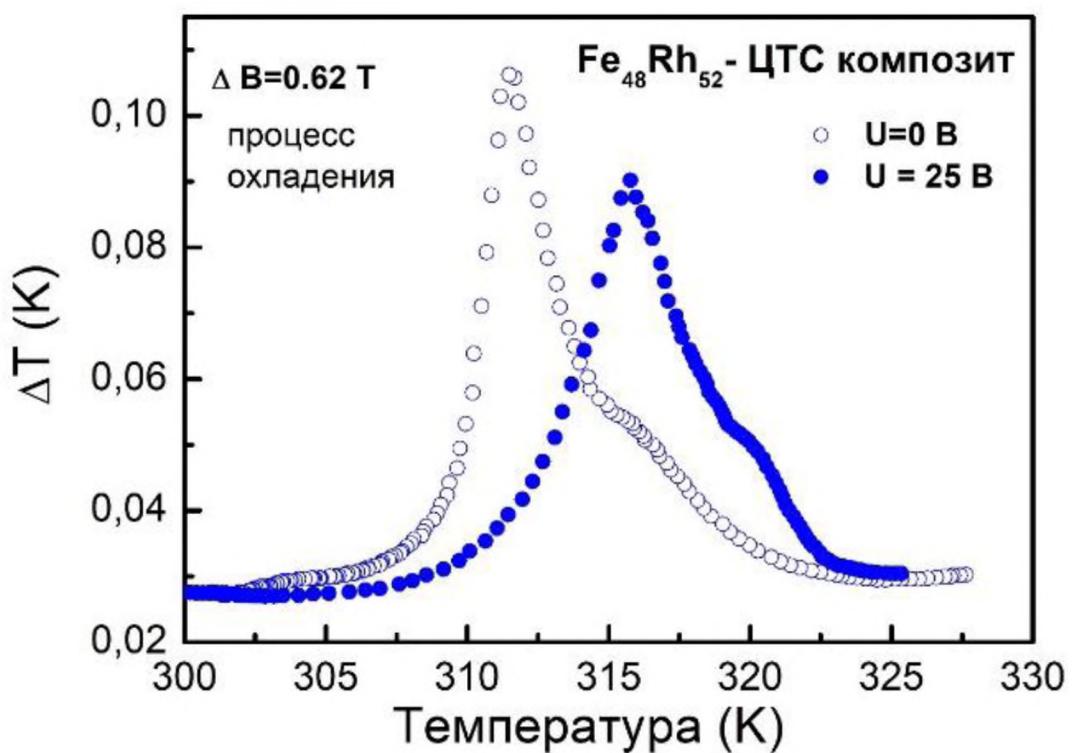


Рисунок 4.4. Температурные зависимости адиабатического изменения температуры для композита FeRh/ЦТС с включенным на плоскость композита электрическим ($U=25$ В) и отключенным ($U=0$ В) напряжением в режиме охлаждения.

электрического поля уменьшается до 3 К. Это находится в согласии с данными работ [20-23], в которых также наблюдается смещение температур перехода при приложении электрического поля.

Полученные значения по смещению перехода, индуцированного электрическим полем не так велики, как например в работе [21] (25 К), но достаточно оптимистичны, если учитывать величины прикладываемого напряжения и толщину магнитного слоя. Механизм смещения магнитного перехода основан на том, что пьезоэлектрический слой при приложении электрического поля меняет свои размеры за счет обратного пьезоэффекта и 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.

Поскольку исследуемый объект является магнитоэлектрическим

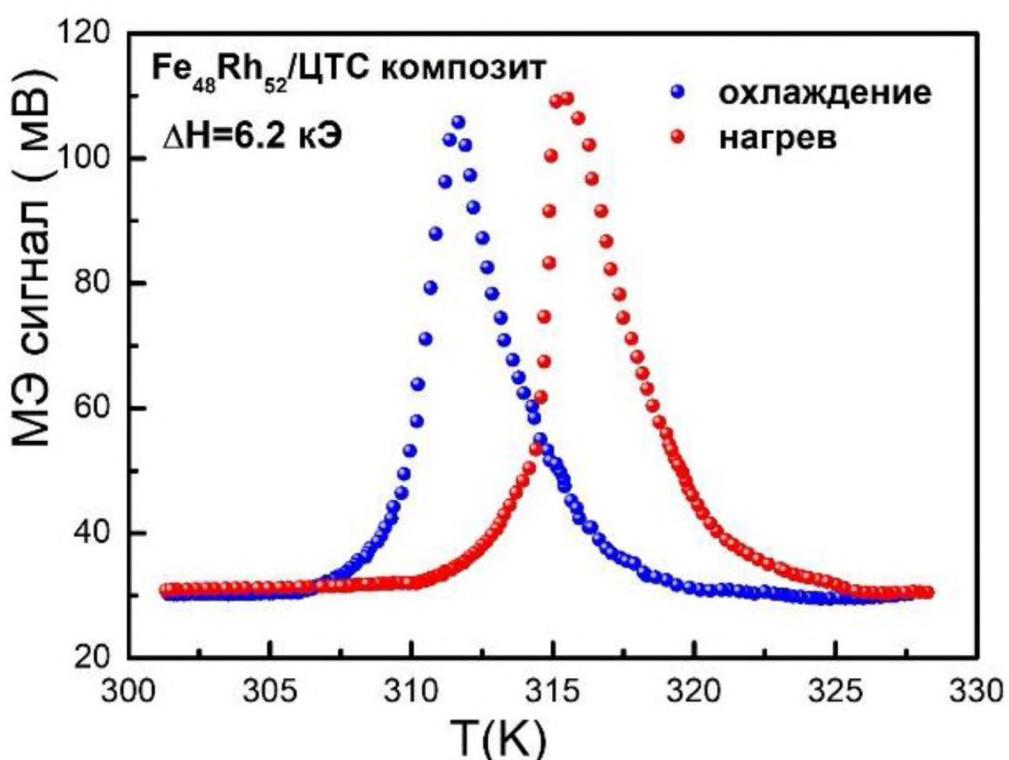


Рисунок 4.5. Температурные зависимости МЭ коэффициента для композита $\text{FeRh}/\text{ЦТС}$ в переменном магнитном поле 6,2 кЭ.

композитом-мультиферроиком, то продуктом взаимодействия магнитного и пьезоэлектрического слоев является МЭ эффект, и МЭ коэффициент по напряжению α_{ME} является дополнительным параметром, позволяющим оценить степень МЭ взаимодействия между слоями. Так, например, в работе [21] для композита $Fe_{50}Rh_{50}$ - $BaTiO_3$ МЭ коэффициент составил $\alpha_{ME} = 6 \cdot 10^{-5} \text{ см}^{-1}$, в то время как для другого композита $BaTiO_3$ - $La_{0.67}Sr_{0.33}MnO_3$ с высоким значением МКЭ МЭ коэффициент был равен $\alpha_{ME} = 2.3 \cdot 10^{-7} \text{ см}^{-1}$. МЭ коэффициент зависит не только от магнитострикционных и пьезоэлектрических характеристик слоев, но и от соотношения их толщин, а также степени механической связи между ними.

Таким образом, для демонстрации взаимосвязи между магнитными, магнитокалорическими и МЭ свойствами были проведены измерения температурной зависимости выходного МЭ напряжения в области температуры фазового перехода, где наблюдается наиболее сильное МЭ взаимодействие. Необходимо отметить, что в работе не проводились расчеты численных значений МЭ коэффициента, измерялся только пропорциональный ему выходной МЭ сигнал, и основной целью измерений была демонстрация общей взаимосвязи МКЭ и МЭ эффекта. На рисунке 4.5 приведены температурные зависимости МЭ напряжения в переменном магнитном поле амплитудой 0,62 Т на частоте 3 Гц. Как видно, в области АФМ-ФМ перехода наблюдаются максимумы МЭ напряжения, которые связаны с максимумами магнитострикции, индуцированной магнитным полем. Полученные результаты находятся в хорошем согласии с моделью, предложенной в работе [117], в которой корреляция между МЭ-эффектом и механическим растяжением, индуцированным магнитным слоем композита продемонстрирована на основе теоретических расчетов и экспериментальных данных. Согласно модели МЭ отклик в двухслойном композите пропорционален МЭ коэффициенту α_{ME} , и описывается формулой

$$\alpha_{ME} = \frac{2t(1-t)d_{31}q_{31}\mu_0\bar{s}}{(2td_{31}^2 - \varepsilon^p s)\bar{\mu}\bar{s} - 2q_{31}^2(1-t)^2}, \quad (4.1)$$

где $\bar{s} = t(s_{11}^p + s_{12}^p) + (1-t)(s_1^m + s_{12}^m)$

и $\bar{\mu} = t + (1-t)\mu^m$,

где индексы m и p , относятся к магнитострикционной и пьезоэлектрической фазе, соответственно, d и q - пьезоэлектрические и пьезомагнитные коэффициенты, s - коэффициент пропорциональности, μ_0 - магнитная постоянная, μ - магнитная проницаемость магнитной фазы, t - доля толщины пьезоэлектрического слоя. Из формулы очевидно что МЭ коэффициент зависит как от соотношения между слоями, так и от магнитных, магнитострикционных, механических характеристик магнитного слоя FeRh и диэлектрических, пьезоэлектрических, механических характеристик пьезоэлектрического слоя ЦТС. В экспериментах, проводимых в работе, параметры, связанные с пьезоэлектрическим слоем, не менялись, а МЭ взаимодействие происходило за счет изменения коэффициентов, связанных с слоем FeRh, под действием магнитного поля. Более того, эти параметры могут демонстрировать аномальное поведение, поскольку исследования проводились в области магнитоструктурного фазового перехода FeRh слоя. Таким образом, МЭ напряжение на концах пьезоэлектрического слоя возникает за счет механического воздействия магнитного слоя вследствие магнитострикции под действием магнитного поля.

§ 4.2. Управляемый электрическим полем магнитный переход в трехслойном магнитоэлектрическом композите ЦТС/FeRh/ЦТС

Микрофотография поверхности образца $Fe_{49}Rh_{51}$ магнитного слоя композита ЦТС/FeRh/ЦТС представлена на рисунке 4.6 а. Магнитные 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 4.6 б представлена дифрактограмма образца

$\text{Fe}_{49}\text{Rh}_{51}$, использованного для изготовления магнитного слоя композита при комнатной температуре. Анализ показывает преобладание фазы (тип B2) с кристаллической структурой *bcc* (ОЦК), которой соответствуют пики при 2θ равном $34,7^\circ$; 50° ; $62,3^\circ$; $73,8^\circ$; 84° ; 94° ; $115,6^\circ$ (отмечены звездочкой *). Также, присутствуют слабые пики, которые относятся к фазе типа α' с *fcc* (гранецентрированная кубическая решетка) кристаллической структурой. В результате оценки объемного соотношения фаз *B2* и α' были получены значения 92,6% для *B2* и 7,4 % для α' . Расчётные значения параметра решетки a , полученные на основе данных рентгеноструктурного анализа, составили 2.991 и 3.768 для *B2* и α' фаз, соответственно.

На рисунке 4.7 приведена кривая намагниченности при комнатной температуре $T=300$ К для магнитного слоя $\text{Fe}_{49}\text{Rh}_{51}$. Как видно, образец $\text{Fe}_{49}\text{Rh}_{51}$ демонстрирует ферромагнитное поведение с узким гистерезисом, характерным для данных составов в области магнитоструктурного фазового перехода. Температура фазового перехода и ширина гистерезиса для сплавов Fe-Rh, как отмечалось ранее, сильно зависят от условий термообработки. С этой целью были проведены измерения температурной зависимости магнитной восприимчивости для исследуемого образца. Измерения показали,

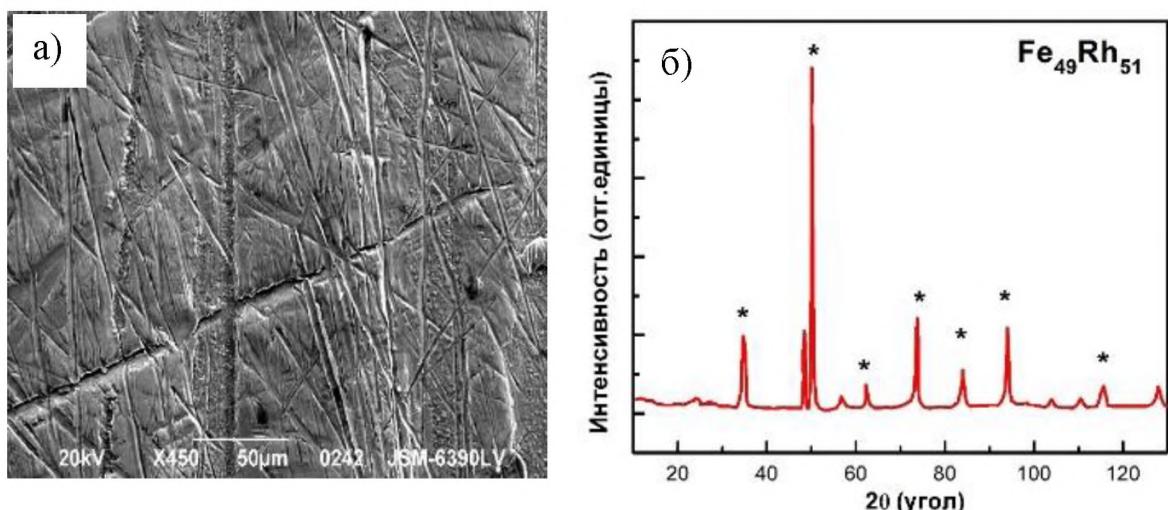


Рисунок 4.6. Микрофотография поверхности сплава $\text{Fe}_{49}\text{Rh}_{51}$ (а), рентгеновская дифрактограмма сплава $\text{Fe}_{49}\text{Rh}_{51}$ (б).

что образец $\text{Fe}_{49}\text{Rh}_{51}$, использованный для изготовления композита ЦТС/FeRh/ЦТС демонстрирует фазовый переход области температуры ~ 323 К в режиме нагрева и ~ 314 К при охлаждении в слабом магнитном поле. Данное поведение соответствует магнитоструктурному переходу из АФМ в ФМ состояние. Результаты магнитных измерений согласуются с данными работ по магнитным свойствам сплава $\text{Fe}_{49}\text{Rh}_{51}$ со схожими протоколами термообработки [81,95]. Для изучения влияния магнитоэлектрического взаимодействия на магнитные свойства $\text{Fe}_{49}\text{Rh}_{51}$ были проведены аналогичные исследования магнитной восприимчивости для композитов ЦТС/FeRh/ЦТС. Температурные измерения восприимчивости были проведены в двух режимах: при поданном на пьезоэлектрические слои напряжении, и когда напряжение отключено. Как видно из рисунка 4.8, при нулевом прикладываемом потенциале наблюдается переход в области температур 324 К

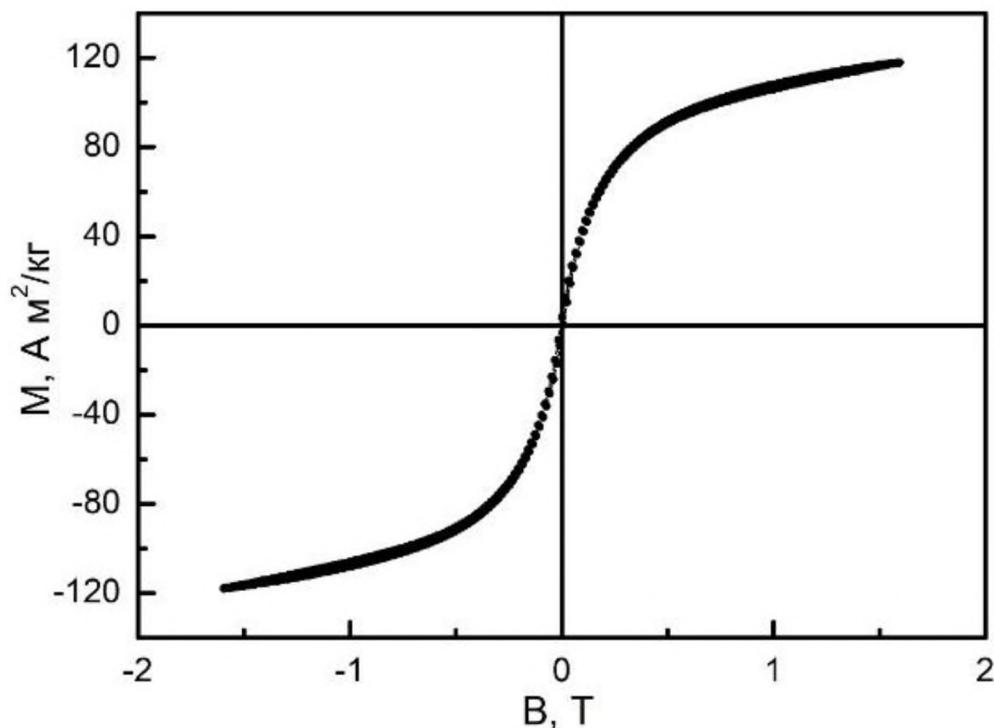


Рисунок 4.7. Кривые намагничивания сплава $\text{Fe}_{49}\text{Rh}_{51}$ при температуре $T = 320$ К.

(нагрев) и 315 К (охлаждение), что несколько отличается от результатов для чистого Fe₄₉Rh₅₁. 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, что и наблюдается для композита ЦТС/FeRh/ЦТС.

Подача напряжения 50 В на концы композита приводит к смещению перехода к температуре ~320 К в режиме нагрева и ~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

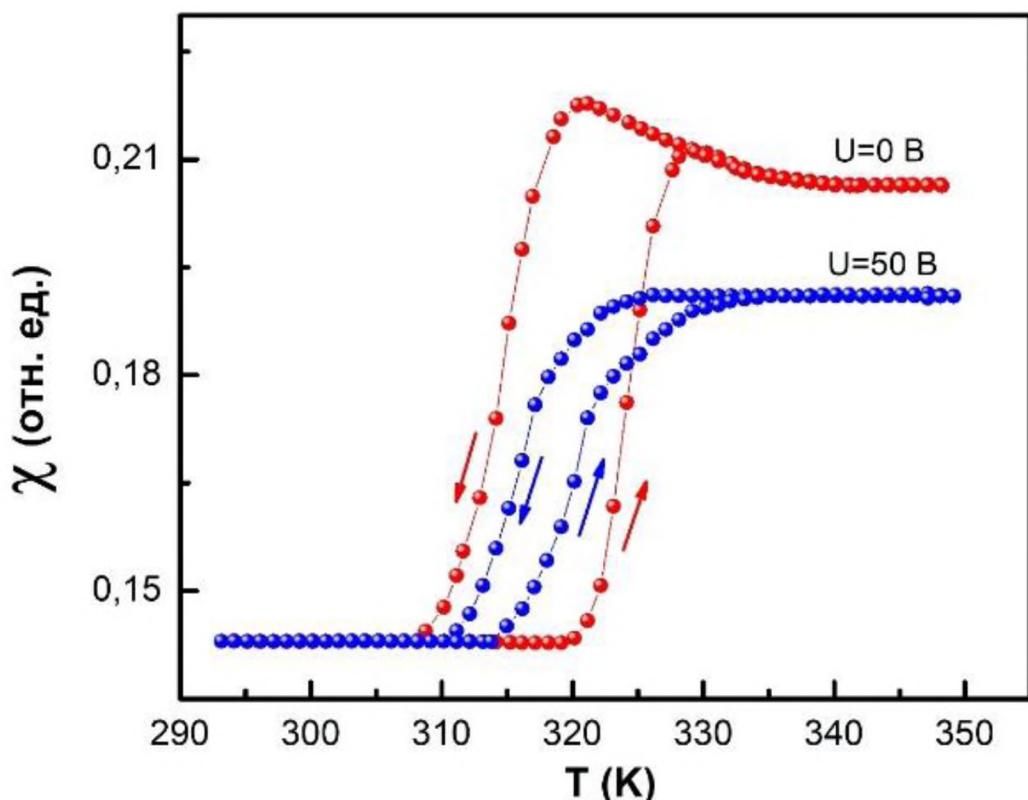


Рисунок 4.8. Температурные зависимости относительной магнитной восприимчивости композита ЦТС/FeRh/ЦТС при прикладываемом электрическом напряжении 50 В и нулевом электрическом напряжении.

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 Fe₄₉Rh₅₁ 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/FeRh/ЦТС. Подобное поведение, к примеру, было описано в работе [21, 23] для композита FeRh/BTO, представляющего собой пленку магнитного сплава Fe₅₀Rh₅₀, напыленного на пьезоэлектрическую подложку титаната бария BaTiO₃. Поскольку такие системы представляют собой магнитоэлектрические композиты-мультиферроиды, то, основываясь на результатах работ, 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 [118]. Так как исследуемый образец представляет собой трехслойный композит ЦТС/FeRh/ЦТС, то следует учитывать магнитоэлектрическое взаимодействие между каждым из слоев.

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 [119]. Для этого слоя свободная энергия F может быть выбрана в виде

$$F = a_1 \frac{M^2}{2} + a_2 \frac{M^4}{4} + a_3 \frac{M^6}{6} + \alpha PM + \beta PM^2 + \frac{P^2}{2\chi} - PE - MH \quad (4.2)$$

Здесь χ есть абсолютная диэлектрическая постоянная композита, а α и β – 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 магнитострикционного материала [115]. Условие экстремальности F приводит к уравнениям для определения M и P

$$E = \frac{P}{2\chi} + \alpha PM + \beta PM^2, H = a_1 M^2 + a_2 M^3 + a_3 M^5 + \alpha P + 2\beta PM \quad (4.3)$$

После исключения поляризации из уравнений (4.3) и отбрасывания малых слагаемых, содержащих α и β , получаем обычное уравнение Гинзбурга-Ландау

$$\hat{H} = \hat{a}_1 M + \hat{a}_2 M^3 + \hat{a}_3 M^5 \quad (4.4)$$

в котором

$$\hat{H} = H - \alpha \chi E, \hat{a}_1 = a_1 + 2\alpha \chi E, \hat{a}_2 = a_2 - 8\alpha^2 \chi^3 E^2 \quad (4.5)$$

Из (4.5) следует, что присутствие электрического поля приводит к изменению магнитного поля на величину $\alpha \chi E$. В зависимости от знака α 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 [120].

Таким образом, установлено, что в трехслойном композите ЦТС/FeRh/ЦТС была реализована возможность управления температурой магнитного перехода и шириной гистерезиса с помощью электрического поля, которое индуцирует механическое растяжение/сжатие магнитного слоя, что может быть интересным для практических приложений и получения материалов с необходимыми магнитными свойствами.

§ 4.3. Оценка термодинамической эффективности калорических эффектов в двухслойном композите.

В настоящее время твердотельное охлаждение привлекает всё большее внимание исследователей всего мира благодаря своим преимуществами перед традиционными (парокомпрессионными) методами. Конструктивные решения твердотельных охладителей позволяют избежать использования движущихся частей, поэтому они более компактны, надёжны и практически бесшумны. Более того, используемые в них материалы являются экологически безопасными - в отличие от множества хладагентов, применяющихся в настоящее время в холодильной технике. Твердотельное охлаждение разделяется на две части: термоэлектрическое [121] и на калорических эффектах [49]. Так как эффект Пельтье, лежащий в основе работы термоэлектрического охладителя, является необратимым, то его эффективность составляет не более 7% от эффективности цикла Карно. Гораздо более эффективным является охлаждение на калорических эффектах [32,49]. Для рабочих тел, обладающих магнитокалорическим эффектом, эффективность составляет порядка 70% [1], для охладителей на электрокалорическом эффекте (ЭКЭ) – 62% [122], что существенно превосходит соответствующие значения для парокомпрессионных холодильников и воздушных холодильных машин (20% [121]). Однако,

несмотря на высокую эффективность, технология охлаждения, основанная на калорических эффектах, широкого распространения не получила из-за высокой стоимости материалов и отсутствия надёжных и высокопроизводительных тепловых ключей. Ввиду этого было предложено использовать не одиночный калорический эффект, а согласованное комплексное воздействие нескольких физических сил, приводящих к появлению мультикалорического эффекта ($\mu\text{КЭ}$) [37-40]. В этом случае возможно увеличение эффективности, но количественно этот вопрос ранее не рассматривался. Одной из основных характеристик эффективности любого охладителя является безразмерный холодильный коэффициент ε . 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 , ε выражается следующим образом

$$\varepsilon = \frac{\int_{L_C} T dS}{\int_L T dS} \quad (4.6)$$

здесь S – энтропия, T – температура, L_C – нижняя половина L (рисунок 4.9). Например, для цикла Карно кривая L является прямоугольником, для цикла Брайтона – криволинейной трапецией (вставка на рисунке 4.9). Интегрирование в криволинейном интеграле, как и для всех холодильных машин, осуществляется против часовой стрелки. Величина ε 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

$$F = \frac{P^2}{2\varepsilon_0\chi_e} + \frac{M^2}{2\mu_0\chi_m} + \alpha MP - EP - MH. \quad (4.7)$$

здесь P – поляризация, M – намагниченность, E и H – напряжённости электрического и магнитного полей, ε_0 и μ_0 – электрическая и магнитная постоянные, α – магнитоэлектрический коэффициент. Коэффициенты α, χ_e, χ_m предполагаются не зависящими от полей E, H , но зависят от температуры T . Именно температурная зависимость этих коэффициентов и обуславливает наличие калорических эффектов [27]. Из условия экстремальности (4.7) находим связь между E, P, H, M

$$E = \frac{P}{\varepsilon_0\chi_e} + \alpha M, \quad H = \frac{m}{\mu_0\chi_m} + \alpha P. \quad (4.8)$$

Для имеющихся материалов магнитоэлектрическое взаимодействие является малым [123] ($\alpha^2\varepsilon_0\mu_0\chi_e\chi_m < 1$). Введём ещё один магнитоэлектрический коэффициент $\beta = \alpha^2\varepsilon_0\mu_0\chi_e\chi_m$ и перепишем равенство (4.8) в виде

$$P = \varepsilon_0\chi_e E - \beta H, \quad M = -\beta E - \mu_0 H. \quad (4.9)$$

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

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T} = \frac{P^2}{2\varepsilon_0\chi_e^2} \frac{\partial\chi_e}{\partial T} + \frac{M^2}{2\mu_0\chi_m^2} \frac{\partial\chi_m}{\partial T} + MP \frac{\partial\alpha}{\partial T}. \quad (4.10)$$

Из (4.10) 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

$$C = C_0 + \Delta C, \quad \Delta C = T \frac{\partial S}{\partial T}. \quad (4.11)$$

где C_0 теплоёмкость в отсутствии поля. В теории Ландау C_0 считается линейной функцией температуры [124], но для комнатных температур и малом изменении температуры в цикле можно считать C_0 постоянной. Пироэлектрический и пиромагнитный коэффициенты имеют вид

$$\frac{\partial P}{\partial T} = \varepsilon_0 \frac{\partial \chi_e}{\partial T} - H \frac{\partial \beta}{\partial T}, \quad \frac{\partial M}{\partial T} = -E \frac{\partial \beta}{\partial T} - \mu_0 \frac{\partial \chi_m}{\partial T}. \quad (4.12)$$

Полученные формулы (4.10)-(4.12) позволяют выписать уравнения для основных термодинамических процессов

$$dS = \frac{C}{T} dT + \frac{\partial P}{\partial T} dE + \frac{\partial M}{\partial T} dH, \quad dT = -\frac{T}{C} \left(\varepsilon_0 \frac{\partial \chi_e}{\partial T} EdE + \mu_0 \frac{\partial \chi_m}{\partial T} HdH - \frac{\partial \beta}{\partial T} d(EH) \right). \quad (4.13)$$

Первое из уравнений (4.13) описывает изменение энтропии, а второе – изменение температуры в адиабатическом процессе. В рассматриваемой модели вследствии предположения об отсутствии зависимости материальных постоянных от значений внешних полей изменение температуры в процессе

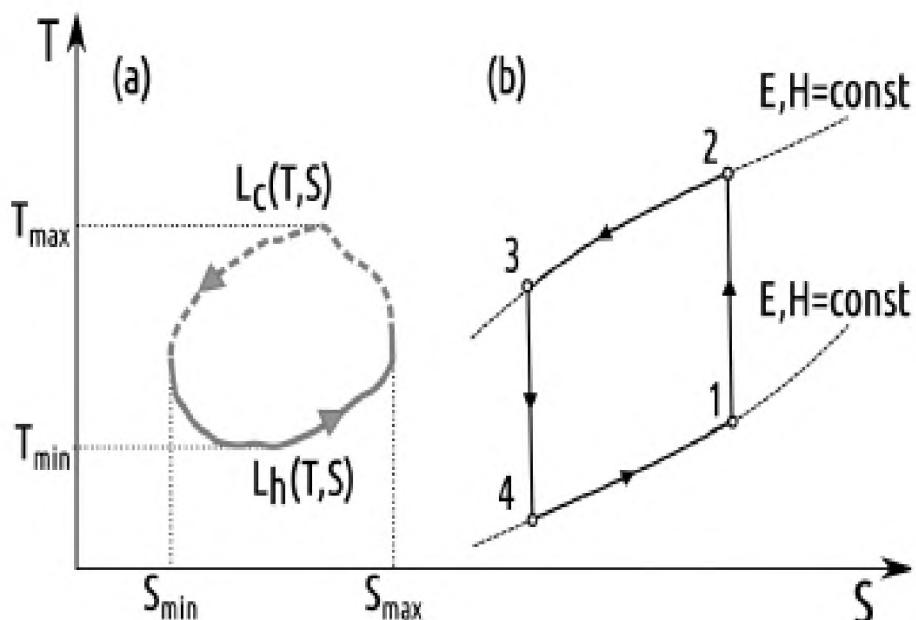


Рисунок 4.9. Схематическое изображение зависимости температуры от энтропии для термодинамических циклов Карно(а) и Брайтона (б).

определяется только начальными и конечными значениями электрического и магнитного полей E, H .

Необходимо отметить, что для изменения энтропии это утверждение справедливо при любых зависимостях $\chi_e \chi_m$ от E, H . Применим выведенные соотношения для нахождения эффективности цикла Брайтона, который часто встречается как в парокомпрессионных холодильниках [121], так и в холодильниках на МКЭ [125]. Будем рассматривать этот цикл для рабочего тела, обладающего μ КЭ. Цикл Брайтона состоит из двух адиабат 1-2 и 3-4 и двух изо-полевых кривых 2-3, 4-1 (рисунок 4.9 б).

В дальнейшем значения физических величин в четырёх угловых точках цикла будут снабжаться 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 (8). 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 ε можно заменить на площади соответствующих трапеций. В результате получаем приближённую формулу для вычисления ε

$$\varepsilon = \frac{T_1+T_4}{T_2+T_3-T_1-T_4} \quad (4.14)$$

По известным значениям и $\varepsilon_{\text{Карно}}$ легко находится относительная эффективность η . Величины, входящие в формулу (4.14), могут быть

получены на основе экспериментальных данных. Так как естественные сегнетомагнетики обладают малым магнитоэлектрическим коэффициентом, то был создан двуслойный композит, один из слоёв которого обладал пьезоэлектрическими, а другой – магнитострикционными свойствами. Композит состоял из слоя пьезоэлектрика $\text{PbZr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47}\text{O}_3$ и слоя магнитного материала $\text{Fe}_{48}\text{Rh}_{52}$. Каждый из слоёв имел толщину 0,2 мм. Для описанного композита была исследована температурная зависимость изменения температуры $\Delta T_{MKЭ}$ при МКЭ для магнитного поля 0,62 Тл. Затем на образец было подано электрическое поле 25 В и было измерено изменение температуры $\Delta T_{\mu KЭ}$ при μ КЭ. Параллельно с этим были произведены измерения зависимости магнитоэлектрического коэффициента от температуры. На основе произведённых измерений на рисунке 4.10 была построена зависимость МЭКЭ от температуры. В результате обработки экспериментальных данных было получено, что величина МЭКЭ, найденная на основе экспериментальных данных по формуле $\Delta T_{MЭKЭ} = \Delta T_{\mu KЭ} - \Delta T_{MKЭ}$, с высокой степенью точности совпадает с теоретической величиной, вычисленной по формуле (4.13). Это подтверждает правильность выбранной модели (4.7), (4.14) для описания μ КЭ. 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 $\eta_{\mu KЭ}$ и $\eta_{MKЭ}$ для μ КЭ и МКЭ (рисунок 4.11).

Из результатов расчета следует, что использование μ КЭ в цикле может, как увеличивать, так и уменьшать η . Причём область увеличения η содержит малый интервал от 312 до 314К, а сам η увеличивается не более, чем на 2%. Вызвано это тем обстоятельством, что рассматриваемые эффекты являются малыми. Так, изменение температуры при μ КЭ и МКЭ не превосходит 0,12 градуса. Аналогичные расчёты для естественного сегнетомагнетика Cr_2O_3 , выполненные на основе теоретической зависимости $\beta(T)$, показывают, что

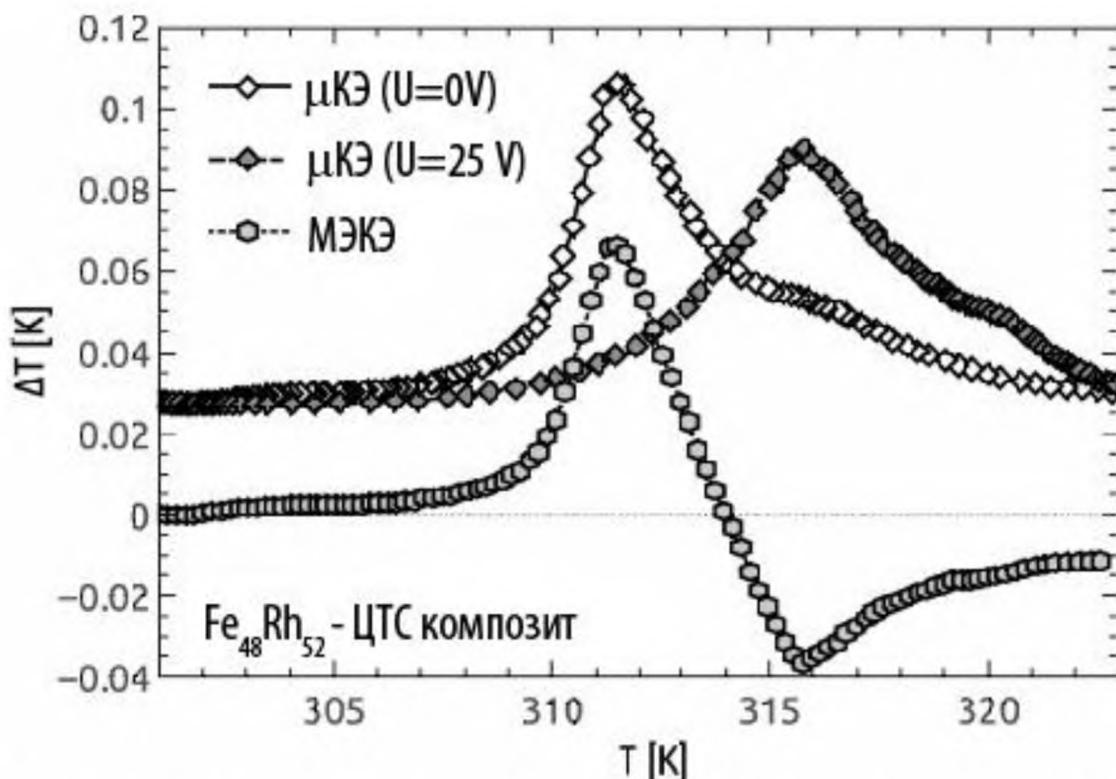


Рисунок 4.10. Зависимость калорических эффектов от температуры для двухслойного композита FeRh/ЦТС .

$\eta_{\mu\text{КЭ}} > \eta_{\text{МКЭ}}$ в широком диапазоне от 240К до 350К. Правда, само изменение эффективности не превосходит 1%. В описанных материалах увеличение эффективности $\mu\text{КЭ}$ происходит за счёт взаимодействия электрического и магнитного полей. Аналогичного эффекта можно ожидать в пьезоэлектрических материалах. Действительно, пьезоэлектрокалорический эффект в ЦТС, обусловленный температурной зависимостью пьезоэлектрических коэффициентов, может достигать несколько градусов [126]. Рассчитанная по приведённой в настоящей работе методике разница в эффективностях $\mu\text{КЭ}$ и МКЭ может составлять до 30% (рисунок 4.11) в температурном диапазоне от 510 К до 520 К.

Таким образом, слоистые структуры являются весьма перспективным материалом для эффективных твердотельных охладителей. Физические свойства слоёв должны быть подобраны так, чтобы коэффициенты, описывающие взаимодействие различных полей (магнитоэлектрические,

пьезоэлектрические и пьезомагнитные) имели заметную температурную зависимость. Механизмы увеличения эффективности в таких структурах имеют наглядную физическую природу. Результаты расчётов по выведенным в работе формулам показали увеличение эффективности в ЦТС при использовании μ КЭ на 30% по сравнению с ЭКЭ, что позволяет надеяться на разработку высокоэффективных твердотельных охладителей на μ КЭ в ближайшее время.

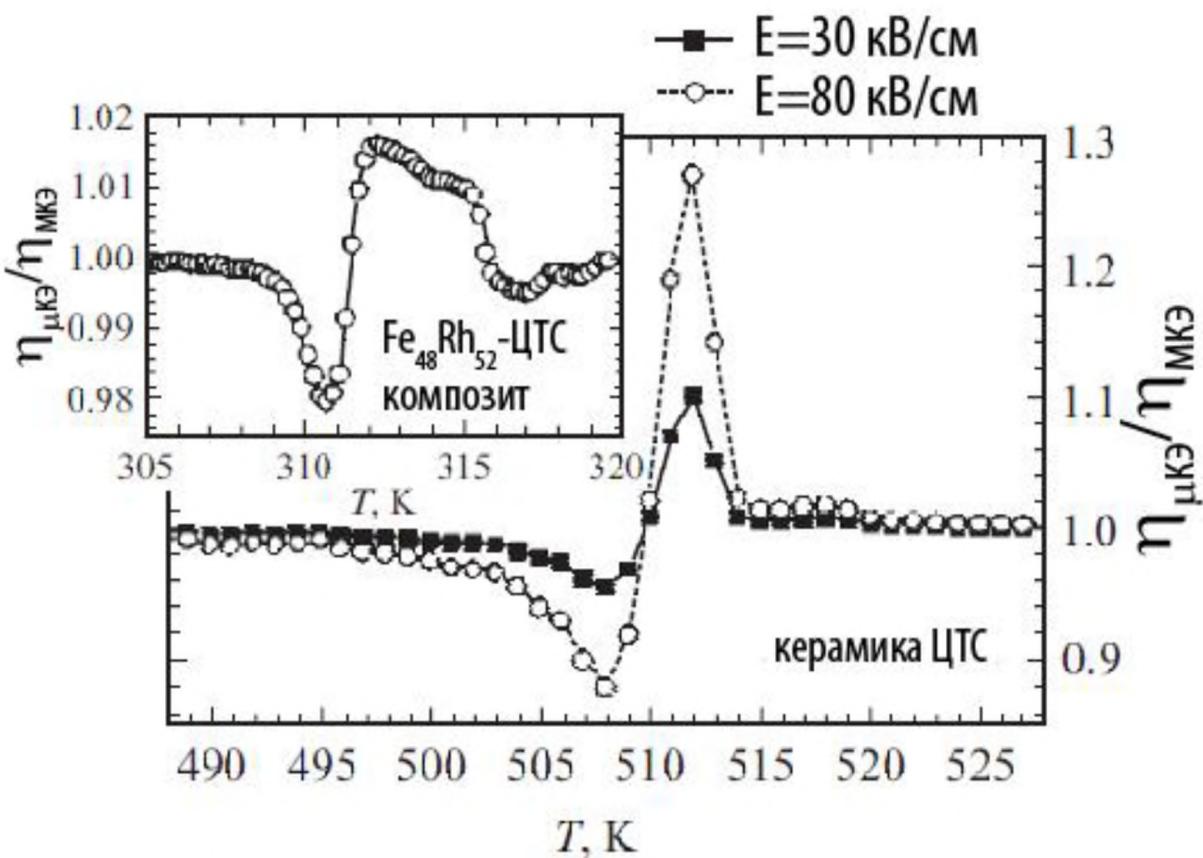


Рисунок 4.11. Температурная зависимость отношения термодинамических эффективностей для ЦТС-керамики. На вставке - такая же зависимость для композита FeRh/ЦТС.

ГЛАВА 5. СТРУКТУРА И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОЧНЫХ КОМПОЗИТОВ $\text{Fe}_{48}\text{Rh}_{52}/\text{ЦТС}$

Как было отмечено в 3 главе, одной из нерешенных проблем в исследовании магнитоэлектрических композитов, изготовленных простым склеиванием слоев, являются трудности, связанные с получением образцов с контролируемыми и требуемыми показателями механического взаимодействия между слоями. Иными словами, степень механического взаимодействия зависит от несовершенства склеиваемых поверхностей, выбора клея, условий приложения нагрузки, выдержки и сушки. Такая проблема характерна для слоистых магнитоэлектрических композитов-мультиферроиков с различными степенями связности. Более того, толстые слои пьезоэлектрического слоя требуют использования электрического поля более высоких напряженностей, что ограничивает возможности их практического применения. Именно эти недостатки являются одной из причин того, что нами были получены относительно небольшие значения смещения температуры магнитного перехода под действием электрического поля, в то время как в композитах, полученных по пленочной технологии, значения существенно выше.

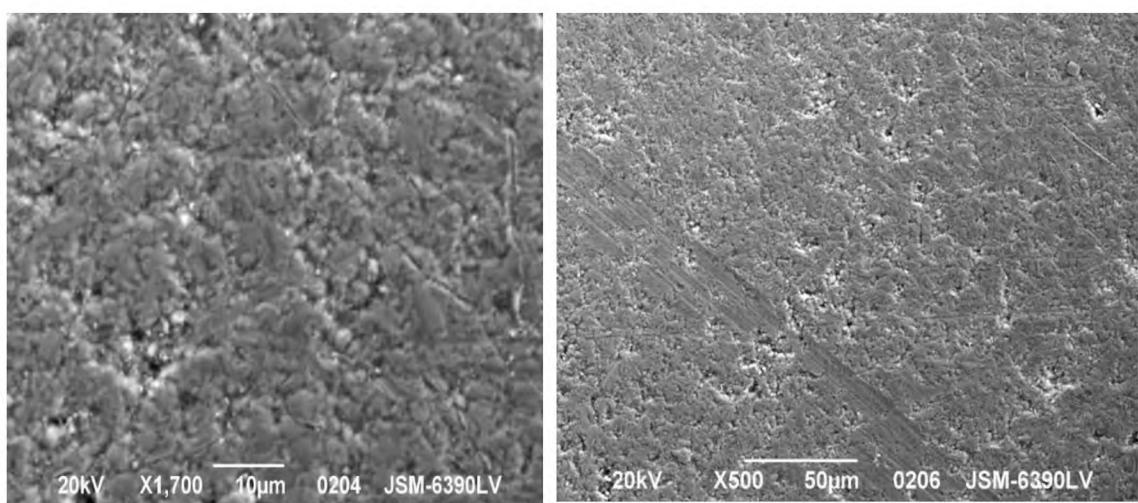


Рисунок 5.1. Микрофотографии поверхности для образца S1 при различной степени увеличения

С учетом этого была изготовлена серия двухслойных мультиферроидных композитов FeRh/ЦТС с пьезоэлектрическими и магнитострикционными слоями. Магнитоэлектрический композит состоял из магнитной пленки Fe₄₈Rh₅₂ (FeRh), нанесенной на пьезоэлектрическую подложку PbZr_{0,53}Ti_{0,47}O₃ (ЦТС) толщиной около 0,5 мм. Ранее подложка ЦТС была очищена путем химической и механической обработки с использованием ультразвуковой ванны.

Тонкие пленки Fe₄₈Rh₅₂ (S1-S3) с соответствующими толщинами 50, 100 и 150 нм были приготовлены соосаждением двух отдельных Rh (99,99%) и Fe (99,99%) мишней в магнетронной распылительной системе AJA Orion. На обратной стороне композита также путем магнетронного напыления были нанесены контакты из серебра. Химический состав и микроструктура пленок были исследованы с помощью сканирующего электронного микроскопа (JSM-6390LV) с интегрированным энергодисперсионным спектрометром (EDX) (Oxford X-Acta). В качестве примера микрофотографии поверхности для образца S1 при различной степени увеличения приведены на рисунке 5.1. Поверхность пленки имеет неоднородности и небольшие поры, но в то же время не имеет микротрещин. Химический состав всех напыленных пленок (Fe₄₈Rh₅₂) был подтвержден с использованием EDX-анализа.

На рисунке 5.2 показаны рентгеновские спектры пленок S1-S3, нанесенных на подложку ЦТС. Согласно фазовым диаграммам в сплавах Fe-Rh с концентрацией Rh, близкой к 52% при комнатной температуре могут существовать два типа структуры: B2 (или α') - ОЦК с упорядочением типа CsCl, и ГЦК- γ -фазы. На рисунке 5.2 показана

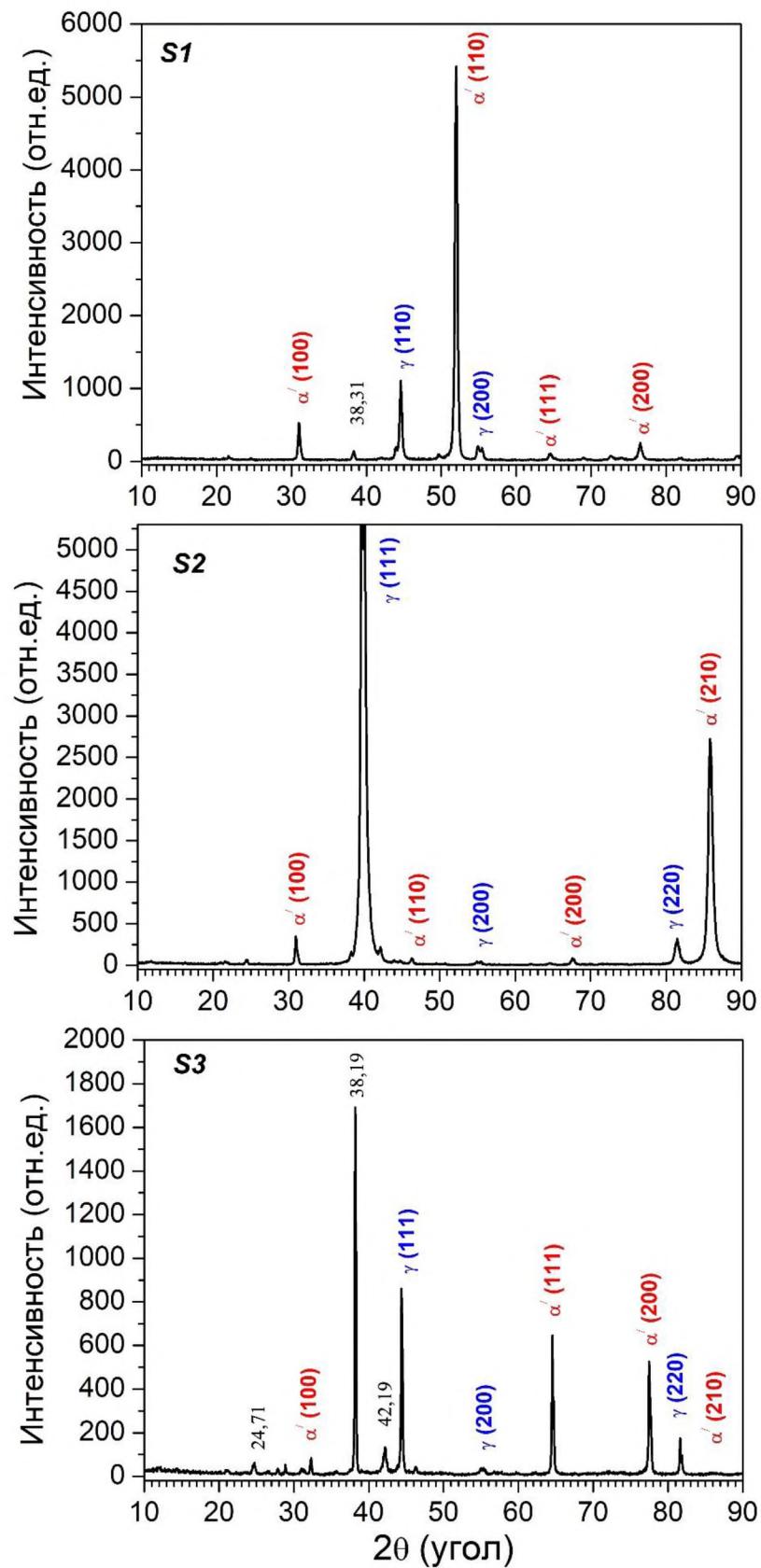


Рисунок 5.2. Рентгеновские спектры для образцов S1, S2, S3.

рентгенограмма образца S1 при комнатной температуре. Наблюдаются дифракционные пики, соответствующие ОЦК α' и ГЦК γ -фазам, значение которых сопоставимо с литературными данными. Пики, соответствующие упорядоченной ОЦК α' -фазе, не демонстрируют высокой интенсивности, что может быть связано с технологическими условиями распыления. Исследование микроструктуры объемных сплавов Fe₄₈Rh₅₂ с различными протоколами термической обработки описано в статье. В описываемых образцах были обнаружены и как α' , так и γ -фазы, было оценено их соотношение, а также было продемонстрировано, что фазовое соотношение в образцах можно контролировать условиями их отжига. В нашем случае слабые пики α' -фазы можно объяснить тем, что после напыления на холодную мишень последующий отжиг пленок не проводился. Значительное превышение γ -фазы в неотожженном образце также было обнаружено авторами [81].

Наличие неопознанных дифракционных пиков и неточное соответствие пиков α' и γ -фаз литературным данным может быть связано с наличием примесной фазы соединения FeRh с другой концентрацией Rh. При увеличении толщины пленок интенсивность пиков α' и γ изменяется, но их зависимость от толщины пленки не наблюдается. При увеличении толщины пленки интенсивность γ -пика возрастает, что может быть связано с увеличением содержания фазы с ГЦК-структурой, и появлением дополнительных неопознанных пиков. Соотношение α' и γ -фаз играет ключевую роль в магнитной структуре сплавов FeRh. Магнитный порядок имеет только α' -фазу, а γ -фаза парамагнитна. Тем не менее γ -фаза механически воздействует на α' -фазу и приводит к искажению структуры в α' -фазе, влияя на результаты ее магнитного упорядочения. Термическая обработка является одним из способов уменьшения парамагнитной γ -фазы. В нашем случае пленки после напыления не были отожжены, и это является одной из причин высокого содержания γ -фазы.

Проведенные предварительные магнитные измерения показали, что в образце S1 с толщиной слоя 50 нм наблюдается ферромагнитное упорядочение. С учетом этого и результатов структурных исследований для дальнейшего изучения магнитных свойств был выбран образец S1. На рисунке 5.3 приведена кривая намагничивания пленочного композита FeRh/ЦТС с толщиной магнитного слоя 50 нм при температуре 315 К. Проведенные соответствующие измерения кривой намагниченности на отожжённом образце (600°C в аргоне с выдержкой в течение 2 часов) демонстрирует отклонение хода кривой от исходного типа поведения и намагниченность с ростом магнитного поля выше ~ 1 Тл снижается. Такое поведение может быть обусловлено увеличением роли диамагнитной фазы в композите, вследствие его отжига.

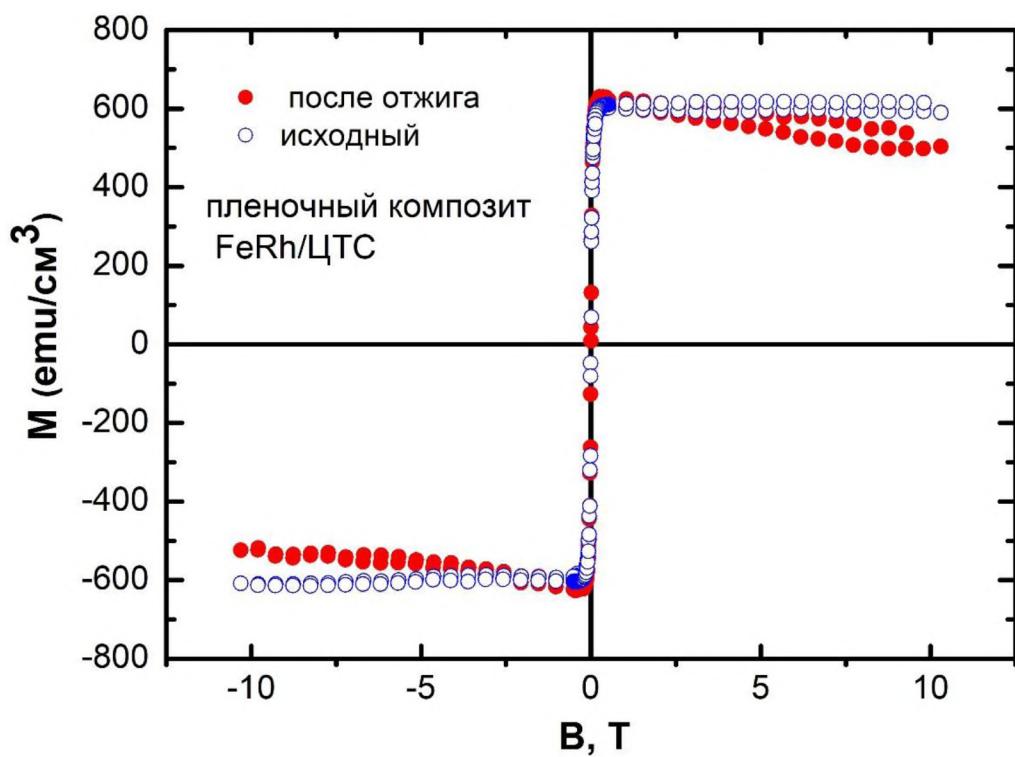


Рисунок 5.3. Кривые намагничивания пленочного композита FeRh/ЦТС (50 нм) до и после отжига.

Температурные зависимости намагниченности композита FeRh/ЦТС приведены на рисунке 5.4 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 связана с механическим воздействием подложки на магнитный слой.

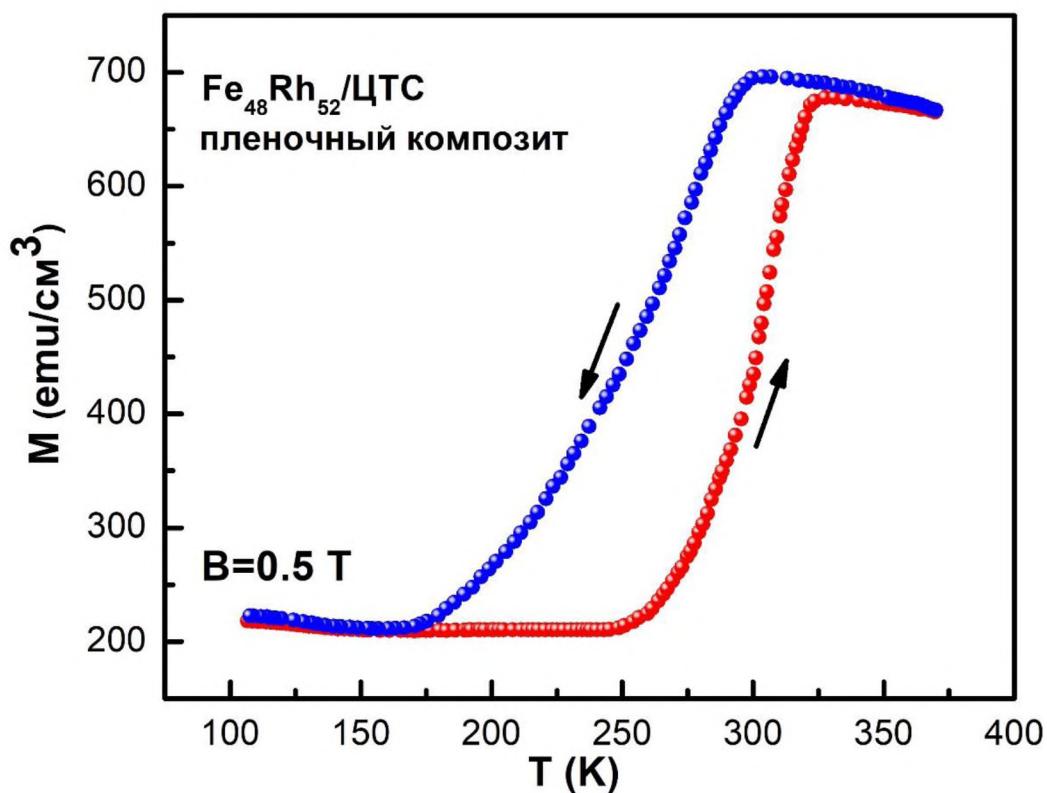


Рисунок 5.4. Температурные зависимости намагниченности в поле 0,5 Тл для отожжённого образца FeRh/ЦТС (50 нм)

Взаимодействие магнитного слоя пленки $\text{Fe}_{48}\text{Rh}_{52}$ и пьезоэлектрической подложки было изучено с помощью магнитоэлектрических измерений прямого α_{DME} и обратного α_{CME} МЭ коэффициентов в области магнитного фазового перехода.

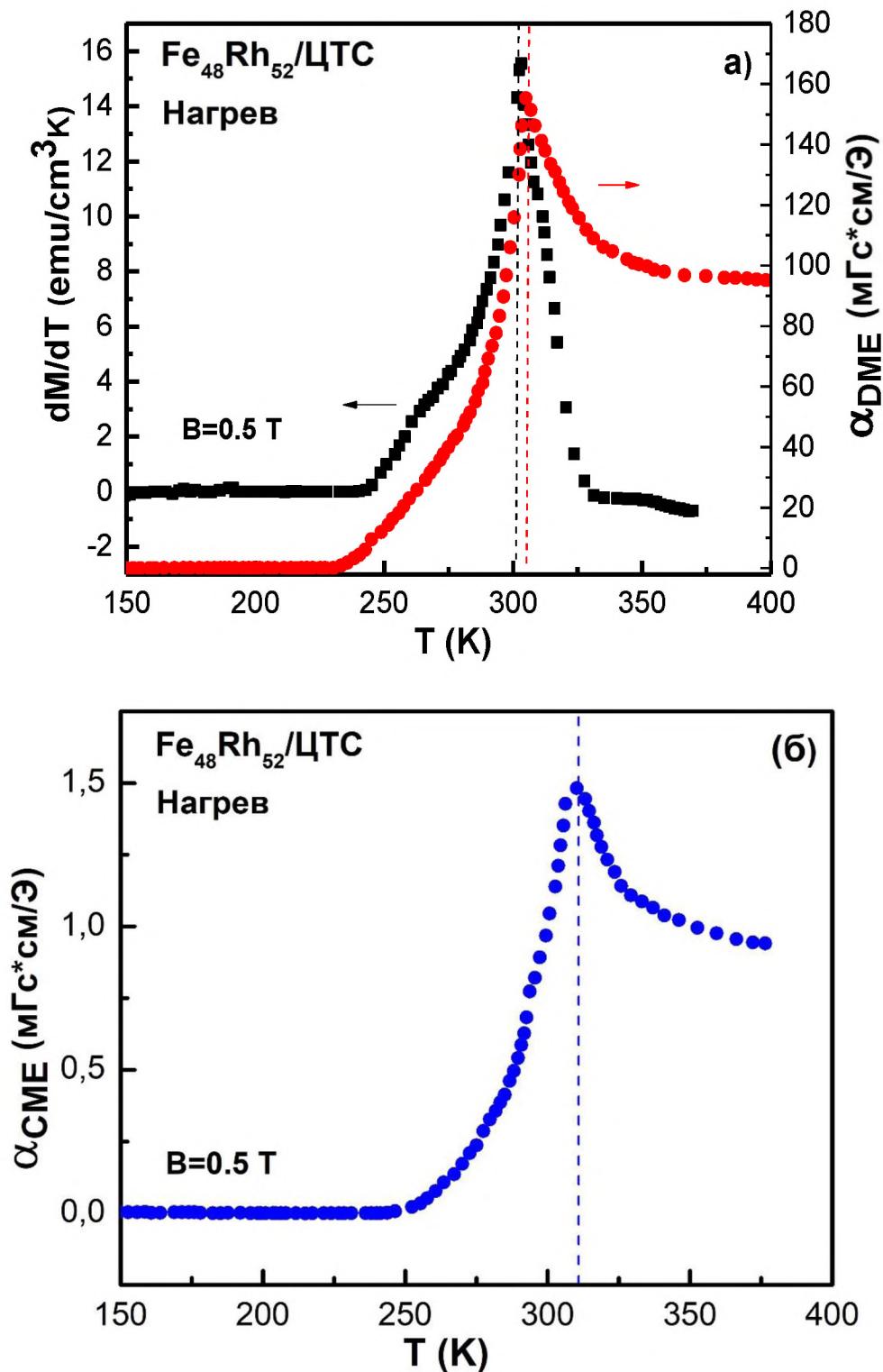


Рисунок 5.5. Температурная зависимость dM/dT , прямого α_{DME} (а) и обратного α_{CME} (б) МЭ коэффициентов пленочного композита $\text{FeRh}/\text{ЦТС}$ в режиме нагрева. Частота модуляции полей $f=10\text{kHz}$.

Как видно из рисунка 5.5а, температурная зависимость dM/dT в режиме нагрева демонстрирует максимум в области температуры АФМ-ФМ перехода $T_{\text{АФМ-ФМ}} \approx 302$ К. Примерно в этой же области наблюдаются максимумы прямого α_{DME} и обратного α_{CME} МЭ коэффициентов, что наглядно демонстрирует максимальное МЭ взаимодействие в композите в области температуры магнитного фазового перехода (рисунок 5.5.а-б).

В магнитоэлектрических композитах МЭ коэффициент является параметром, демонстрирующим степень МЭ взаимодействия и преимущественно зависит от магнитострикционных, пьезоэлектрических характеристик соответствующих слоев, степени механической связи между слоями и соотношения их толщин. Как известно, в сплавах Fe-Rh АФМ-ФМ переход сопровождается скачкообразным изменением намагниченности, параметров решетки, удельной теплоемкости, энтропии и магнитострикции. Это приводит к усилению степени МЭ взаимодействия, поскольку величина МЭ коэффициента зависит от магнитострикции магнитного слоя композита. Незначительное несовпадение максимумов коэффициентов прямого и обратного коэффициентов по температуре может быть объяснена различной степенью механического воздействия в различных режимах МЭ модуляции.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ И ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

По результатам проведенных исследований сделаны следующие 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 Fe₄₈Rh₅₂, изготовленный методом индукционной плавки и подвергнутый термообработке по оптимальному режиму, имеет магнитный фазовый переход в области температур 300-315 К, при этом наблюдается температурным гистерезис шириной 10 К. Величина МКЭ в переменном магнитном поле 0,62 Тл составила 0,28 К.

2. На основе литого образца сплава Fe₄₈Rh₅₂ 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=50В. Это объясняется механическим воздействием пьезоактивных слоев ЦТС, индуцирующем 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 результаты диссертации опубликованы

В журналах из списка ВАК:

- A-1. V. Rodionov, V. Rodionova, M. Annaorazov, Phase transitions in Fe-Rh alloys induced by temperature// Acta Physica Polonica A. 2015. 127 (2).P.445-447.
- A-2. V.V. Rodionov, V.V. Rodionova, M.P. Annaorazov Heat pumping scheme based on inducement of the F-AF transition in Fe-Rh by pressure // Solid State Phenomena. 2015. 233-234 P. 192-19
- A-3. A. A. Amirov, V.V. Rodionov, V.V. Rodionova, A. M. Aliev, Electric-field control of magnetocaloric effect in FeRh-based composite// Conference paper: 2017 IEEE 7th International Conference Nanomaterials: Application & Properties (NAP). 2017.04NESP24-1-4
- A-4. А.С. Старков, О.В. Пахомов, В.В. Родионов, А.А. Амиров, И.А. Старков. Оценка термодинамической эффективности твердотельного охладителя на основе мультикалорического эффекта// Письма в ЖТФ. 2018. 44(6) С. 42-49.
- A-5. A.A. Amirov, V.V. Rodionov, I. A. Starkov, A. Starkov, A. M. Aliev, Magnetoelectric coupling in Fe₄₈Rh₅₂-ЦТС multiferroic composite// Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2018, In Press, Corrected Proof.
- A-6. А.А. Амиров, А.С. Старков, И.А. Старков, А.П. Каманцев, В.В. Родионов. Управляемый электрическим полем магнитный переход в магнитоэлектрических композитах на основе сплава Fe₄₉Rh₅₁. Письма о материалах.2018. 8(3).P.353-357.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tishin A. M., Spichkin Y. I. The magnetocaloric effect and its applications. – CRC Press, 2016.
2. Franco V. et al. Magnetocaloric effect: From materials research to refrigeration devices //Progress in Materials Science. – 2017.
3. Gutfleisch O. et al. Magnetic materials and devices for the 21st century: stronger, lighter, and more energy efficient //Advanced materials. – 2011. – V. 23. – №. 7. – P. 821-842.
4. Yu B. et al. A review of magnetic refrigerator and heat pump prototypes built before the year 2010 //International Journal of refrigeration. – 2010. – V. 33. – №. 6. – P. 1029-1060.
5. Brück E. Developments in magnetocaloric refrigeration //Journal of Physics D: Applied Physics. – 2005. – V. 38. – №. 23. – P. R381.
6. Gschneidner Jr K. A., Pecharsky V. K., Tsokol A. O. Recent developments in magnetocaloric materials //Reports on progress in physics. – 2005. – V. 68. – №. 6. – P. 1479.
7. Gschneidner Jr K. A., Pecharsky V. K. Thirty years of near room temperature magnetic cooling: Where we are today and future prospects //International journal of refrigeration. – 2008. – V. 31. – №. 6. – P. 945-961.
8. Pecharsky V. K., Gschneidner Jr K. A. Giant magnetocaloric effect in $\text{Gd}_5\text{Si}_2\text{Ge}_2$ //Physical Review letters. – 1997. – V. 78. – №. 23. – P. 4494.
9. Sander D. et al. The 2017 magnetism roadmap //Journal of Physics D: Applied Physics. – 2017. – V. 50. – №. 36. – P. 363001.
10. Piramanayagam S. N., Srinivasan K. Recording media research for future hard disk drives //Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2009. – V. 321. – №. 6. – P. 485-494.
11. Marti X. X. Marti, I. Fina, C. Frontera, J. Liu, P. Wadley, Q. He, RJ Paull, JD Clarkson, J. Kudrnovský, I. Turek, J. Kuneš, D. Yi, J.-H. Chu, CT Nelson, L.

- You, E. Arenholz, S. Salahuddin, J. Fontcuberta, T. Jungwirth, and R. Ramesh, Nat. Mater. 13, 367 (2014) //Nat. Mater. – 2014. – V. 13. – P. 367.
12. M Tishin A. et al. Developing Antitumor Magnetic Hyperthermia: Principles, Materials and Devices //Recent patents on anti-cancer drug discovery. – 2016. – V. 11. – №. 4. – P. 360-375.
 13. Chirkova A. et al. Giant adiabatic temperature change in FeRh alloys evidenced by direct measurements under cyclic conditions //Acta Materialia. – 2016. – V. 106. – P. 15-21.
 14. Aliev A. M. et al. Reversible magnetocaloric effect in materials with first order phase transitions in cyclic magnetic fields: $\text{Fe}_{48}\text{Rh}_{52}$ and $\text{Sm}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ //Applied Physics Letters. – 2016. – V. 109. – №. 20. – P. 202407.
 15. Taubel A. et al. Influence of magnetic field, chemical pressure and hydrostatic pressure on the structural and magnetocaloric properties of the Mn–Ni–Ge system //Journal of Physics D: Applied Physics. – 2017. – V. 50. – №. 46. – P. 464005.
 16. McKinnon J. B., Melville D., Lee E. W. The antiferromagnetic-ferromagnetic transition in iron-rhodium alloys //Journal of Physics C: Solid State Physics. – 1970. – V. 3. – №. 1S. – P. S46.
 17. Wayne R. C. Pressure dependence of the magnetic transitions in Fe-Rh alloys //Physical Review. – 1968. – V. 170. – №. 2. – P. 523.
 18. Stern-Taulats E. et al. Reversible adiabatic temperature changes at the magnetocaloric and barocaloric effects in $\text{Fe}_{49}\text{Rh}_{51}$ //Applied Physics Letters. – 2015. – V. 107. – №. 15. – P. 152409.
 19. 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. – V. 38. – №. 3. – P. 1263-1264.
 20. Gong Y. Y. et al. Electric field control of the magnetocaloric effect //Advanced Materials. – 2015. – V. 27. – №. 5. – P. 801-805.

21. Cherifi R. O. et al. Electric-field control of magnetic order above room temperature //Nature materials. – 2014. – V. 13. – №. 4. – P. 345.
22. Hu Q. B. et al. Electric field tuning of magnetocaloric effect in FeRh_{0.96}Pd_{0.04}/PMN-PT composite near room temperature //Applied Physics Letters. – 2017. – V. 110. – №. 22. – P. 222408.
23. Liu Y. et al. Large reversible caloric effect in FeRh thin films via a dual-stimulus multicaloric cycle //Nature communications. – 2016. – V. 7. – P. 11614.
24. Mañosa L. et al. Giant solid-state barocaloric effect in the Ni–Mn–In magnetic shape-memory alloy //Nature materials. – 2010. – V. 9. – №. 6. – P. 478.
25. Vopson M. M. Theory of giant-caloric effects in multiferroic materials //Journal of Physics D: Applied Physics. – 2013. – V. 46. – №. 34. – P. 345304.
26. Stern-Taulats E. et al. Multicaloric materials and effects //MRS Bulletin. – 2018. – V. 43. – №. 4. – P. 295-299.
27. Андреенко А. С. и др. Магнитокалорические эффекты в редкоземельных магнетиках //Успехи физических наук. – 1989. – V. 158. – №. 8. – С. 553-579.
28. Mischenko A. S. et al. Giant electrocaloric effect in thin-film PbZr_{0.95}Ti_{0.05}O₃ //Science. – 2006. – V. 311. – №. 5765. – P. 1270-1271.
29. Bonnot E. et al. Elastocaloric effect associated with the martensitic transition in shape-memory alloys //Physical review letters. – 2008. – V. 100. – №. 12. – P. 125901.
30. Mañosa L. et al. Giant solid-state barocaloric effect in the Ni–Mn–In magnetic shape-memory alloy //Nature materials. – 2010. – V. 9. – №. 6. – P. 478.

31. Vopson M. M., Zhou D., Caruntu G. Multicaloric effect in bi-layer multiferroic composites //Applied Physics Letters. – 2015. – V. 107. – №. 18. – P. 182905.
32. Флёроп И. Н. и др. Калорические и мультикалорические эффекты в кислородных ферроиках и мультиферроиках //Физика твердого тела. – 2015. – V. 57. – №. 3. – С. 421-431.
33. Kumar A., Yadav K. L. Study on multicaloric effect of CuO induced multiferroic //Journal of Applied Physics. – 2014. – V. 116. – №. 8. – P. 083907.
34. Herchig R. et al. Electrocaloric effect in ferroelectric nanowires from atomistic simulations //Scientific reports. – 2015. – V. 5. – P. 17294.
35. Liu Y. et al. Giant mechanically-mediated electrocaloric effect in ultrathin ferroelectric capacitors at room temperature //Applied Physics Letters. – 2014. – V. 104. – №. 1. – P. 012907.
36. Vopson M. M. Theory of giant-caloric effects in multiferroic materials //Journal of Physics D: Applied Physics. – 2013. – V. 46. – №. 34. – P. 345304.
37. Starkov A. S., Starkov I. A. Multicaloric effect in a solid: New aspects //Journal of Experimental and Theoretical Physics. – 2014. – V. 119. – №. 2. – P. 258-263.
38. Starkov A. S., Pakhomov O. V., Starkov I. A. Parametric enhancement of electrocaloric effect by periodically varying external field //Technical Physics Letters. – 2011. – V. 37. – №. 12. – P. 1139-1141.
39. Starkov I. A., Starkov A. S. On the thermodynamic foundations of solid-state cooler based on multiferroic materials //International journal of refrigeration. – 2014. – V. 37. – P. 249-256.
40. Starkov, I.A. and Starkov, A.S. A generalized thermodynamic theory of the multicaloric effect in single-phase solids //International Journal of Solids and Structures.-2016. - V. 100. - P. 187-194.

41. Warburg E. Ber einige wirkungen der coercitivkraft / Ann. Phys. 1881. v. 249, Issue 5, P. 141-164.
42. Smith A. Who discovered the magnetocaloric effect? //The European Physical Journal H. – 2013. – V. 38. – №. 4. – P. 507-517.
43. M.P. Langevin. Magnetisme et theorie des electrons / // Ann. Chim. Phys. - 1905- V. 5-P. 70-127.
44. Pierre Weiss and Auguste Piccard. Sur un nouveau phenomene magnetocalorique // Comptes Rendus – 1918 - V. 166. - P. 352-354.
45. Weiss P., Forrer R. Aimantation et phénomène magnétocalorique du nickel //Annales de Physique. – EDP Sciences, 1926. – V. 10. – №. 5. – P. 153-213.
46. Debye P. Einige bemerkungen zur magnetisierung bei tiefer temperatur //Annalen der Physik. – 1926. – V. 386. – №. 25. – P. 1154-1160.
47. Giauque W. F. A thermodynamic treatment of certain magnetic effects. A proposed method of producing temperatures considerably below 1 absolute //Journal of the American Chemical Society. – 1927. – V. 49. – №. 8. – P. 1864-1870.
48. Giauque W. F., MacDougall D. P. Attainment of Temperatures Below 1° Absolute by Demagnetization of Gd₂(S O₄)₃·8 H₂O //Physical Review. – 1933. – V. 43. – №. 9. – P. 768.
49. Флеров И. Н. Калорические эффекты в твердых телах и перспективы их практического использования //Известия Санкт-Петербургского государственного университета низкотемпературных и пищевых технологий. – 2008. – №. 1. – С. 41-63.
50. Crossley S., Mathur N. D., Moya X. New developments in caloric materials for cooling applications //AIP Advances. – 2015. – V. 5. – №. 6. – P. 067153.
51. Fähler S. et al. Caloric effects in ferroic materials: new concepts for cooling //Advanced Engineering Materials. – 2012. – V. 14. – №. 1-2. – P. 10-19.

52. Krautz M. et al. Reversible solid-state hydrogen-pump driven by magnetostructural transformation in the prototype system La(Fe,Si)₁₃H_y //Journal of Applied Physics. – 2012. – V. 112. – №. 8. – P. 083918.
53. Gutfleisch O. et al. Mastering hysteresis in magnetocaloric materials //Phil. Trans. R. Soc. A. – 2016. – V. 374. – №. 2074. – P. 20150308.
54. Fujita A. et al. Itinerant-electron metamagnetic transition and large magnetocaloric effects in La (Fe_xSi_{1-x})₁₃ compounds and their hydrides //Physical Review B. – 2003. – V. 67. – №. 10. – P. 104416.
55. Sutou Y. et al. Magnetic and martensitic transformations of NiMnX (X= In, Sn, Sb) ferromagnetic shape memory alloys //Applied Physics Letters. – 2004. – V. 85. – №. 19. – P. 4358-4360.
56. Nikitin S. A. et al. The magnetocaloric effect in Fe₄₉Rh₅₁ compound //Physics Letters A. – 1990. – V. 148. – №. 6-7. – P. 363-366.
57. Smith A. et al. Materials challenges for high performance magnetocaloric refrigeration devices //Advanced Energy Materials. – 2012. – V. 2. – №. 11. – P. 1288-1318.
58. Zsoldos L. Lattice Parameter Change of FeRh Alloys due to Antiferromagnetic-Ferromagnetic Transformation //physica status solidi (b). – 1967. – V. 20. – №. 1. – P. K25-K28.
59. Chao C. C., Duwez P., Tsuei C. C. Metastable fcc Fe–Rh Alloys and the Fe–Rh Phase Diagram //Journal of Applied Physics. – 1971. – V. 42. – №. 11. – P. 4282-4284.
60. Shirane G. et al. Mössbauer study of hyperfine fields and isomer shifts in the Fe-Rh alloys //Physical Review. – 1963. – V. 131. – №. 1. – P. 183.
61. Swartzendruber L. J. The Fe– Rh (Iron-Rhodium) system //Bulletin of alloy phase diagrams. – 1984. – V. 5. – №. 5. – P. 456-462.
62. Kunitomi N., Kohgi M., Nakai Y. Diffuse scattering of neutrons in the antiferromagnetic phase of FeRh //Physics Letters A. – 1971. – V. 37. – P. 333-334.

63. Hargitai C. On the aligned magnetic moment of the Rh atoms in the FeRh alloy //Physics Letters. – 1965. – V. 17. – P. 178-179.
64. Zarkevich N.A., Johnson D.D. Predicted martensitic and quantified metamagnetic transformations in FeRh // Cond-Mat Physicsphysics.- 2017.
65. Baranov N. V., Barabanova E. A. Electrical resistivity and magnetic phase transitions in modified FeRh compounds //Journal of Alloys and Compounds. – 1995. – V. 219. – №. 1-2. – P. 139-148.
66. Tu P. et al. Mechanism for the First-Order Magnetic Transition in the FeRh System //Journal of Applied Physics. – 1969. – V. 40. – №. 3. – P. 1368-1369.
67. Paduani C. Magnetic properties of Fe–Rh alloys //Journal of Applied Physics. – 2001. – V. 90. – №. 12. – P. 6251-6254.
68. Mryasov O. N. Magnetic interactions and phase transformations in FeM, M=(Pt, Rh) ordered alloys //Phase Transitions. – 2005. – V. 78. – №. 1-3. – P. 197-208.
69. Deák A. et al. Metallic magnetism at finite temperatures studied by relativistic disordered moment description: Theory and applications //Physical Review B. – 2014. – V. 89. – №. 22. – P. 224401.
70. Jekal S. et al. Surface-termination-dependent magnetism and strong perpendicular magnetocrystalline anisotropy of an FeRh (001) thin film //Physical Review B. – 2015. – V. 92. – №. 6. – P. 064410.
71. Liu J. et al. Giant magnetocaloric effect driven by structural transitions //Nature materials. – 2012. – V. 11. – №. 7. – P. 620.
72. Fallot M. // Ann. Phys. (Paris). – 1938- V. 10. - P. 291.
73. Kouvel J. S. Unusual nature of the abrupt magnetic transition in FeRh and its pseudobinary variants //Journal of Applied Physics. – 1966. – V. 37. – №. 3. – P. 1257-1258.
74. Zakharov A.I. et al. // Sov. Phys. JETP – 1964 – V. 19 - P. 1348.

75. Kren E., Pal L., Szabo P. Neutron diffraction investigation of the antiferromagnetic-ferromagnetic transformation in the FeRh alloy //Phys. Letters. – 1964. – V. 9.
76. Zverev V. I. et al. Influence of structural defects on the magnetocaloric effect in the vicinity of the first order magnetic transition in $\text{Fe}_{50.4}\text{Rh}_{49.6}$ //Applied Physics Letters. – 2016. – V. 108. – №. 19. – P. 192405.
77. Feng Y., Fukuda T., Kakeshita T. Temperature memory effect associated with a first order magnetic transition in FeRh // Intermetallics – 2013 - V. 36. - P. 57–60.
78. 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. – Springer, Boston, MA, 1962. – P. 1343-1344.
79. Spichkin Y. I., Tishin A. M. Magnetocaloric effect at the first-order magnetic phase transitions //Journal of Alloys and Compounds. – 2005. – V. 403. – №. 1-2. – P. 38-44.
80. Spichkin Y. I., Tishin A. M. Thermodynamic model of the magnetocaloric effect near the first-order magnetic phase transitions //Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2005. – V. 290. – P. 700-702.
81. Chirkova A. et al. The effect of the microstructure on the antiferromagnetic to ferromagnetic transition in FeRh alloys //Acta Materialia. – 2017. – V. 131. – P. 31-38.
82. Van Suchtelen J. Product properties: a new application of composite materials //Philips Res. Rep. – 1972. – V. 27. – №. 1. – P. 28-37.
83. Van Den Boomgaard J., Van Run A., Suchtelen J. V. Magnetoelectricity in piezoelectric-magnetostrictive composites //Ferroelectrics. – 1976. – V. 10. – №. 1. – P. 295-298.

84. Srinivasan, G. Magnetoelectric bilayer and multilayer structures of magnetostrictive and piezoelectric oxides / G. Srinivasan, E. T. Rasmussen, J. Gallegos et al. // Physical Review B. - 2001. - V. 64. - P. 214408.
85. Ryu, J. Magnetoelectric effect in composites of magnetostrictive and piezoelectric material / J. Ryu, S. Priya, K. Uchino, H. E. Kim // J. of Electroceramics.- 2002.-V. 8.- P. 107.
86. Zavaliche, F. Electric Field-induced magnetization switching in epitaxial columnar nanostructures / F. Zavaliche, H. Zheng, L. Mohaddes-Ardabili, S. Y. Yang, Q. Zhan, P. Shafer, E. Reilly, R. Chopdekar, Y. Jia, P. Wright, D. G. Schlom, Y. Suzuki and R. Ramesh // Nano Letters. - 2005. - V. 5. - P. 1793.
87. Zheng, H. Controlling self-assembled perovskite-spinel nanostructures / H. Zheng, Q. Zhan, F. Zavaliche, M. Sherburne, F. Straub, M.P. Cruz, L-Q. Chen, U. Dahmen and R. Ramesh // Nano Letters. -2006.-V. 6. - P. 1401.
88. Han G. C. et al. Magnetic stability of ultrathin FeRh films //Journal of Applied Physics. – 2013. – V. 113. – №. 17. – P. 17C107.
89. Bichurin M. I. et al. Theory of magnetoelectric effects at magnetoacoustic resonance in single-crystal ferromagnetic-ferroelectric heterostructures //Physical Review B. – 2005. – V. 72. – №. 6. – P. 060408.
90. Dong S. et al. Enhanced magnetoelectric effects in laminate composites of Terfenol-D/Pb (Zr, Ti)O₃ under resonant drive //Applied Physics Letters. – 2003. – V. 83. – №. 23. – P. 4812-4814.
91. Nan C. W., Li M., Huang J. H. Calculations of giant magnetoelectric effects in ferroic composites of rare-earth–iron alloys and ferroelectric polymers //Physical Review B. – 2001. – V. 63. – №. 14. – P. 144415.
92. M. Avellaneda and G. Harshe, J. Intell. Mater. Syst. Struct. -1994- V. 5 –P. 501.
93. M. I. Bichurin, V. M. Petrov, and G. Srinivasan, J. Appl. Phys. 92, 7681 2002; Phys. Rev.B. – 2003 V. – 68-P. 054402 2003.

94. Nan C. W., Liu G., Lin Y. Influence of interfacial bonding on giant magnetoelectric response of multiferroic laminated composites of $Tb_{1-x}Dy_xFe_2$ and $PbZr_xTi_{1-x}O_3$ //Applied Physics Letters. – 2003. – V. 83. – №. 21. – P. 4366-4368.
95. E. Stern-Taulats, T. Castan, A. Planes, L. H. Lewis, R. Barua, S. Pramanick, S. Majumdar and L. Manosa. Phys. Rev. B. 95, 104424 (2017). DOI: 10.1103/PhysRevB.95.104424.
96. Аннаоразов М.П. Магнитный фазовый переход антиферромагнетизм-ферромагнетизм в сплавах железо-родий и использование его для магнитного охлаждения: диссертация на соискание учёной степени доктора физико-математических наук: 01.04.11/Аннаоразов Мурад Подаевич, Москва – 1992.- 302 с.
97. Foner, S. Review of magnetometry // IEEE Trans. Magn. MAG. -1981. - V.17. - P.3358.
98. Foner, S. Versatile and Sensitive Vibrating-Sample Magnetometer // Review of Scientific Instruments. - 1959. - V. 30. - P. 548.
99. Семенов, М.В. Низкочастотный дифференциальный магнитометр/ Измерительная техника. -1959. - Т. 5. - С. 59.
100. Амиров А.А. Магнитные свойства и магнитоэлектрическое упорядочение в мультиферроиках $Bi_{1-x}(La,Nd)_xFeO_3$ и $xPbZr_{0.53}Ti_{0.47}O_3-(1-x)Mn_{0.4}Zn_{0.6}Fe_2O_4$:диссертация на соискание учёной степени кандидата физико-математических наук: 01.04.07/Амиров Абдулкарим Абдулнатипович, Махачкала – 2016.- 133 с.
101. Амиров А.А., Батдалов А.Б., Каллаев С. Н., Омаров З. М., Вербенко И. А., Разумовская О. Н., Резниченко Л. А., Шилкина Л. А. Особенности тепловых, магнитных и диэлектрических свойств мультиферроиков $BiFeO_3$ и $Bi_{0.95}La_{0.05}FeO_3$ // Физика твёрдого тела. 2009. Т.51. № 6. С.1123-1126.

102. Gridnev S. A., Kalgin A.V., Amirov A. A., Kamilov I. K. Magnetic and magnetoelectric properties of particulate (x)PbZr_{0.53}Ti_{0.47}O₃-(1-x)Mn_{0.4}Zn_{0.6}Fe₂O₄ composites //Ferroelectrics. - 2010. - 397. P. - 142-150.
103. Aliev A.M., Direct magnetocaloric effect measurement technique in alternating magnetic fields, preprint arXiv:1409.6898.25.
104. Aliev A.M., Batdalov A.B., Khanov L.N., Koledov V.V., Shavrov V.G., Tereshina I.S., and Taskaev S.V., Magnetocaloric effect in some magnetic materials in alternating magnetic fields up to 22 Hz, Journal of Alloys and Compounds.- 2016.-V. 676. P. 601–605.
105. Амиров, А.А., Камилов И.К., Батдалов А.Б., Вербенко И. А., Разумовская О.Н., Резниченко Л.А., Шилкина Л.А. Магнитоэлектрическое взаимодействие в мультиферроиках BiFeO₃, Bi_{0.95}Nd_{0.05}FeO₃ и Bi_{0.95}La_{0.05}FeO₃ // Письма в ЖТФ. - 2008. - Т. 34. - №.17. - С.72-77.
106. Kudrnovský J., Drchal V., Turek I. Physical properties of FeRh alloys: The antiferromagnetic to ferromagnetic transition //Physical Review B. – 2015. – V. 91. – №. 1. – P. 014435.
107. Tishin A.M., Magnetocaloric effect: Current situation and future trends, Journal of Magnetism and Magnetic Materials. -2007.-V.316. – P.351–357.
108. Lee Y. Liu Z.Q., Heron J.T., Clarkson J.D., Hong J., Ko C., Biegalski M.D., Aschauer U., Hsu S.L., Nowakowski M.E., Wu J., Christen H.M., Salahuddin S., Bokor J.B., Spaldin N.A., Schlom D.G., Ramesh R. Large resistivity modulation in mixed-phase metallic systems // Nature Communications.- 2015.-V.-6:6959. - P.1-7.
109. Staunton J. B., Banerjee R., M. dos Santos Dias, Deak A., and Szunyogh L., Fluctuating local moments, itinerant electrons, and the magnetocaloric effect: Compositional hypersensitivity of FeRh // Physical Review B.- 2014.-V.- 89. –P. 054427 1-7.

110. Barua R., Jiménez-Villacorta F., Lewis L. H. Predicting magnetostructural trends in FeRh-based ternary systems //Applied Physics Letters. – 2013. – V. 103. – №. 10. – P. 102407.
111. Stern-Taulats E., Planes A., Lloveras P., Barrio M., J.-L, Pramanick S., Majumdar S., Frontera C., Manosa L. Barocaloric and magnetocaloric effects in $\text{Fe}_{49}\text{Rh}_{51}$ //Physical Review B. – 2014. – V. 89. – №. 21. – P. 214105.
112. Barua R., Jiménez-Villacorta F., Lewis L. H. Towards tailoring the magnetocaloric response in FeRh-based ternary compounds //Journal of Applied Physics. – 2014. – V. 115. – №. 17. – P. 17A903.
113. Cooke D. W., Hellman F., Baldasseroni C., Bordel C., Moyerman S. and Fullerton E. E. Thermodynamic Measurements of Fe-Rh Alloys // Physical Review Letters. -2012. - V. 109. –P. 255901.
114. Zakharov A. Crystal lattice parameter and structural distortions in Fe-Rh alloy at phase transitions, Fiz. Met. I Metalloved. -1967.- V.24. - P. 84-90
115. Skokov K.P., Müller K.-H., Moore J.D., Liu J., Karpenkov A.Yu., Krautz M., Gutfleisch O. Influence of thermal hysteresis and field cycling on the magnetocaloric effect in $\text{LaFe}_{11.6}\text{Si}_{1.4}$ // Journal Alloys and Compounds - 2013. -V. 552. № Supplement C. - P. 310–317.
116. Eerenstein W., Wiora M., Prieto J. L., Scott J. F., and Mathur N. D., Giant sharp and persistent converse magnetoelectric effects in multiferroic epitaxial heterostructures// Nature Materials. - 2007.-V. 6. - P.348-351.
117. Zeng Min, Siu Wing Or, Helen Lai Wa Chan. Large magnetoelectric effect from mechanically mediated magnetic field-induced strain effect in Ni-Mn-Ga single crystal and piezoelectric effect in PVDF polymer //Journal of Alloys and Compounds. -2010.- V. - 490.- P.-5-8.
118. Nan C.-W., Bichurin M. I., Dong S., Viehland D., and Srinivasan G. Multiferroic magnetoelectric composites: Historical perspective, status, and future directions // Journal of Applied Physics.-V. 103. -P. 031101-1-031101-35.

119. Starkov I.A., Starkov A.S. Effective parameters of multilayered thermo-electro-magneto-elastic solids // Solid State Communications. -2016. - V. 226.-P. 5-7.
120. Starkov A., Starkov I. Ferroelectrics. Asymptotic description of the time and temperature hysteresis in the framework of Landau-Khalatnikov equation.- 2010. -V. 461. - P. 50 - 60.
121. Кириллин В.А., Сычев В.В., Шейндлин А.Е // Техническая термодинамика. Издательский дом МЭИ, 2016. С. 427.
122. Пахомов О.В., Карманенко С.Ф., Семенов А.А., Старков А.С., Еськов А.В. Термодинамическая оценка эффективности посредством электрокалорической охлаждающей линии // Письма в ЖТФ. -2010. -Т. 80. - С.80-85.
123. Пятаков А. П., Звездин А. К Магнитоэлектрические материалы и мультиферроики // УФН. - 2012. - Т. 182. - С. 593.
124. Старков А.С., Пахомов О.В., Старков И.А. // Письма в ЖЭТФ. 2010. т.91. С. 556-560.
125. Kitanovski A., Egolf P. W. Thermodynamics of magnetic refrigeration //International Journal of Refrigeration. – 2006. – V. 29. – №. 1. – P. 3-21.
126. Старков А.С., Старков И.А. Мультикалорический эффект в пьезоэлектрическом слое // ФТТ. – 2016- Т. 58 - С. 1739-1743.

Благодарности

Автор выражает благодарность доктору физико-математических наук Мураду Подаевичу Аннаоразову за ценные советы и помощь на начальных этапах при изучении проблем МКЭ в сплавах Fe-Rh, научному руководителю кандидату физико-математических наук Абдулкаrimу Абдулнатиповичу Амирову за предложенную тему диссертации и плодотворную совместную работу, сотрудникам лаборатории новых магнитных материалов БФУ им. И. Канта за поддержку и помощь в организации экспериментов, кандидату физико-математических наук, заведующему лабораторией физики низких температур и магнетизма Института физики ДНЦ РАН (г. Махачкала) Алиеву Ахмеду Магомедовичу, кандидату физико-математических наук Канюкову Егору Юрьевичу (ГО "НПЦ НАН Беларусь по материаловедению", Республика Беларусь, г. Минск), PhD Vladimir Komanicky (Materials Growth and Measurement Laboratory, Charles University, Чехия, г. Прага) за помощь в организации, проведении экспериментов и интерпретации полученных результатов, кандидату физико-математических наук Семисаловой Анне Сергеевне и Каманцеву Александру Павловичу за предоставленные материалы, сотрудникам кафедры физики конденсированного состояния ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет» за справедливую критику и конструктивные замечания. Отдельная признательность автора кандидату физико-математических наук Старкову Александру Сергеевичу и PhD Старкову Ивану Александровичу (Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики) за проведенные совместные теоретические расчеты.