

Барокалорический эффект в области структурного фазового перехода в оксифториде $\text{Rb}_2\text{KTiOF}_5$

© М.В. Горев^{*,**}, И.Н. Флёров^{*,**}, Е.В. Богданов^{*}, В.Н. Воронов^{*}, Н.М. Лапташ^{***}

* Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН,
Красноярск, Россия

** Сибирский федеральный университет,
Красноярск, Россия

*** Институт химии ДВО РАН,
Владивосток, Россия

E-mail: gorev@iph.krasn.ru, flerov@iph.krasn.ru

(Поступила в Редакцию 9 июня 2009 г.)

Выполнены исследования барокалорического эффекта (БКЭ) в окрестности структурного фазового перехода при 215 К в оксифториде $\text{Rb}_2\text{KTiOF}_5$ в диапазоне давлений 0–0.6 ГПа. Установлено, что экстенсивный и интенсивный БКЭ составляют соответственно $\Delta S_{\text{ВСЕ}} \approx -46 \text{ J/kg} \cdot \text{K}$ и $\Delta T_{\text{AD}} \approx 18 \text{ K}$ в широком интервале температур 215–280 К. Проведенные исследования показали, что внешнее гидростатическое давление является весьма эффективным инструментом изменения энтропии и температуры кристаллов, испытывающих структурные фазовые переходы, сопровождающиеся большим изменением энтропии.

Работа выполнена в рамках Междисциплинарного интеграционного проекта № 34 СО РАН, при поддержке Красноярского краевого фонда науки и РФФИ в рамках проекта „Сибирь“ (грант № 09-02-98001) и гранта Президента РФ по поддержке ведущих научных школ РФ (НШ-1011.2008.2).

1. Введение

Калорические эффекты различной физической природы в твердых телах и основанные на них охлаждающие устройства привлекают в последнее время все большее внимание исследователей [1,2]. В общем виде эти эффекты связаны с изменением энтропии и температуры термодинамической системы при изменении обобщенных внешних полей (механических напряжений, электрического, магнитного) соответственно в изотермическом и в адиабатном процессах.

Магнетокалорический (МКЭ) и электрокалорический (ЭКЭ) эффекты, давно открытые Варбургом (1881 г.) [3] и Курчатовым и Кобеко (1930 г.) [4], в течение долгого времени если и находили практическое применение, то только в холодильных циклах, осуществляемых в области очень низких температур, где оба эффекта были наиболее ярко выраженными. Однако постепенный прогресс теоретических и экспериментальных методов исследования магнето- и электротепловых свойств материалов способствовал периодическому возобновлению интереса к исследованию МКЭ и ЭКЭ. В последнее время благодаря обнаружению значительных величин интенсивных и экстенсивных калорических эффектов в области фазовых переходов методы охлаждения на основе МКЭ и ЭКЭ рассматриваются в качестве конкурентоспособных в широком интервале температур, как ниже, так и выше комнатной температуры [1,5,6], по отношению к традиционным методам, в основе которых лежат, например, газовые и термоэлектрические циклы.

Вполне очевидно, что наряду с магнитным и электрическим полями воздействие на энтропию термодинамической системы могут оказывать гидростатическое

давление или одноосные (сжимающие или растягивающие) механические напряжения, приводящие к баро- (БКЭ) или пьезокалорическому (ПКЭ) эффекту. Энтропия твердого тела представляет собой сумму энтропий различных подсистем — решеточной (S_L), электронной (S_e), магнитной (S_M) и электрической (S_{EL}), а также аномальной энтропии, связанной с фазовыми переходами ($\Delta S_{\text{ан}}$). Все перечисленные виды энтропии в той или иной степени зависят от внешнего давления и их изменения могут вносить вклад в БКЭ. К одним из первых исследований БКЭ, связанного с модификацией под давлением спектра решеточных колебаний и соответственно энтропии S_L , относятся эксперименты по непосредственному измерению интенсивного БКЭ в NaCl, который составил $\Delta T_{\text{AD}} \approx 1 \text{ K}$ при комнатной температуре и давлении 2 ГПа [7]. Приоритетной работой по изучению БКЭ в области структурных фазовых переходов следует считать работу, выполненную Мюллером на твердых растворах $\text{Pr}_{1-x}\text{La}_x\text{NiO}_3$ [3]. В силу того что в этих кристаллах, имеющих перовскитоподобную структуру, реализуются переходы типа смещения с небольшим изменением энтропии, то и величины БКЭ были весьма незначительными. Очевидно, что чем больше степень разупорядочения структурных элементов в исходной высокотемпературной фазе материала, тем больше вероятность при понижении температуры реализации в нем фазового перехода типа порядок–беспорядок, в окрестностях температуры которого возможно осуществление значительного БКЭ.

БКЭ был исследован также и в материалах с другими физическими механизмами изменения энтропии при воздействии давления [8–12]. В некоторых случаях экстенсивный $\Delta S_{\text{ВСЕ}}$ и интенсивный ΔT_{AD} БКЭ при дав-

лениях меньше 1 GPa оказались достаточно большими и сопоставимыми с изменением ΔS и ΔT при МКЭ [8,9].

В связи с изложенными выше соображениями, перспективными для получения достойных внимания параметров БКЭ могут оказаться оксифториды с общей формулой $A_2A'MF_{6-x}O_x$, имеющие кубическую структуру типа эльпасолита–криолита (пр. гр. $Fm\bar{3}m$, $Z = 4$). Благодаря возможности многообразного комбинирования содержания фтор-кислородных лигандов в анионе удастся создавать самые разнообразные структурные типы соединений, а статистическое разупорядочение лигандов в кристаллической решетке позволяет реализовать структуры с кубической симметрией, претерпевающие фазовые переходы, связанные с различными физическими механизмами и природой [13–15]. Температура потери устойчивости кубической фазы к оксифторидах варьируется в широких пределах в зависимости от комбинации катионов. И самое главное, степень разупорядочения структурных элементов в фазе $Fm\bar{3}m$ некоторых оксифторидов оказывается настолько значительной, что изменения энтропии в результате фазовых переходов могут достигать величин порядка $R \ln 8$ и более [16].

В настоящей работе мы выполнили определение БКЭ в эльпасолите Rb_2KTiOF_5 , который в соответствии с [17] при 215 К и атмосферном давлении претерпевает структурный фазовый переход первого рода $Fm\bar{3}m$ ($Z = 4$) \rightarrow $I4/m$ ($Z = 10$), сопровождающийся значительными изменениями объема элементарной ячейки ($\sim 1.2\%$) и энтропии $\Delta S \approx R \ln 8$. Исследования диэлектрической проницаемости на керамическом образце показали, что природа перехода несегнетоэлектрическая. Искажение структуры при фазовом переходе связано с поворотом всех октаэдров вокруг оси четвертого порядка, искажением части октаэдров и значительным смещением атомов Rb. Гидростатическое давление способствует дестабилизации исходной кубической фазы, что приводит к росту температуры фазового перехода. На фазовой диаграмме температура–давление граница раздела фаз $Fm\bar{3}m$ и $I4/m$ является практически линейной, а величина барического коэффициента оказалась весьма значительной $dT/dp \approx 110$ К/GPa.

Непосредственно экспериментальным путем величину интенсивного калорического эффекта ΔT_{AD} надежно можно измерить лишь в электрическом и магнитном полях. Для этих целей используют разные методы, но наиболее надежным устройством для паспортизации ΔT_{AD} является адиабатический калориметр, в котором сравнительно легко можно регулировать и действительно минимизировать теплообмен образца с окружающей средой, обеспечивая адиабатические условия эксперимента $S = \text{const}$. Особенно это важно в случае, когда отклик исследуемой системы в виде ЭКЭ и МКЭ на воздействие внешнего поля невелик [18,19]. Из калориметрических исследований в принципе можно получить информацию и об экстенсивном калорическом эффекте (ΔS_{CE}) путем измерений температурной зависимости теплоемкости

материалов в зависимости от температуры поля соответствующей природы.

Для исследований БКЭ адиабатический калориметр практически мало пригоден, так как в этом случае необходима массивная автономная камера высокого давления, теплоемкость которой вносит подавляющий вклад в экспериментально измеряемую теплоемкость. Это обстоятельство способствует значительной потере в точности измерений теплоемкости (и соответственно энтропии) и делает практически невозможным определение величины $\Delta T_{AD}(p)$.

И все же наиболее часто экстенсивный калорический эффект определяют только опосредованно на основании уравнения Максвелла

$$\left(\frac{\partial S}{\partial Y}\right)_T = \left(\frac{\partial X}{\partial T}\right)_Y, \quad (1)$$

используя данные о зависимостях обобщенной координаты X (объема, намагниченности, поляризации) от температуры и обобщенной силы Y (давления, магнитного и электрического полей). В случае БКЭ соотношение преобразуется как

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p, \quad (2)$$

а выражения для определения интенсивного и экстенсивного БКЭ имеют вид

$$\Delta S(T, p)_{p_1 \rightarrow p_2} = - \int_{p_1}^{p_2} \left(\frac{\partial V(T, p)}{\partial T}\right)_p dp, \quad (3)$$

$$\Delta T_{AD}(T, p)_{p_1 \rightarrow p_2} = \int_{p_1}^{p_2} \left(\frac{T}{C(T, p)} \frac{\partial V(T, p)}{\partial T}\right)_p dp. \quad (4)$$

Для точных расчетов тепловых эффектов в этом случае необходимо получить сведения об уравнении состояния (зависимости объема от температуры и давления) вещества, что является не менее сложной экспериментальной задачей [7].

В настоящей работе мы демонстрируем возможность определения интенсивного и экстенсивного БКЭ на основе данных о температурной зависимости изобарной теплоемкости при атмосферном давлении, фазовой диаграмме температура–давление и зависимости энтальпии (энтропии) фазового перехода от давления. Исследования проводились на образцах, использованных ранее при измерениях теплоемкости при атмосферном давлении [17].

2. Барокалорический эффект

2.1. Определение БКЭ из данных о теплоемкости и фазовой T – p -диаграмме. Как уже упоминалось, энтропия системы может быть представле-

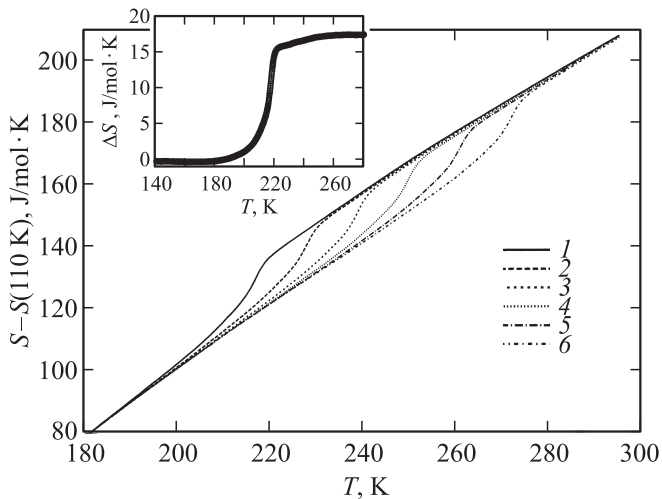


Рис. 1. Температурные зависимости энтропии Rb_2KTiOF_5 при различных давлениях. p , GPa: 1 — 0, 2 — 0.1, 3 — 0.2, 4 — 0.3, 5 — 0.4, 6 — 0.5. На вставке — температурная зависимость аномальной составляющей (ΔS) энтропии при $p = 0$ GPa [19].

на как сумма вкладов отдельных подсистем — решетки, электронов, ядерных спинов, аномальной составляющей, связанной с фазовыми переходами, и т.д. Так как в кристалле Rb_2KTiOF_5 преобладают ионные связи, то вполне можно предположить, что давление оказывает основное влияние на поведение энтропии структурного фазового перехода. Существенное изменение остальных составляющих энтропии, в том числе и решеточной, в исследуемом диапазоне сравнительно невысоких давлений 0–0.6 GPa, скорее всего, практически отсутствует. Таким образом, решеточную энтропию, определенную при атмосферном давлении, можно использовать в качестве фоновой энтропии для анализа результатов влияния давления.

Решеточная составляющая теплоемкости $C_L(T)$ определялась аппроксимацией относительной теплоемкости вне интервала существования аномального вклада комбинацией функций Дебая и Эйнштейна. Температурные зависимости решеточной энтропии (изменения решеточной энтропии в температурном диапазоне измерений) $S_L(T)$ и аномальной составляющей $\Delta S(T)$ получены интегрированием $C_L(T)/T$ и $(C_p(T) - C_L(T))/T$ соответственно.

Изменение полной энтропии как функции температуры и давления определялось суммированием решеточной составляющей энтропии $S_L(T)$ (не зависящей от давления) и аномальной энтропии $\Delta S(T)$. В соответствии с результатами исследований фазовой $T-p$ диаграммы температура фазового перехода (точка перегиба $\Delta S(T)$) сдвинута для каждого исследованного давления в соответствии с зависимостью $T_0(p)$. При этом предполагалось, что в исследованном диапазоне (до 0.6 GPa) гидростатическое давление не приводит к существенному изменению степени близости фазового перехода

к трикритической точке и, таким образом, не изменяет зависимости аномальной теплоемкости от температуры. На диаграмме $T-p$ не обнаружено тройных точек и фаз, индуцированных давлением [17]. Это позволяет уверенно считать, что давление не меняет и энтропию фазового перехода $\Delta S = 17.3 \text{ J/mol} \cdot \text{K} \approx R \ln 8$, поскольку не меняется число возможных состояний для упорядочивающихся элементов до и после перехода. Зависимости энтропии от температуры и давления показаны на рис. 1.

Величина экстенсивного БКЭ для каждого давления, определенная как разность энтропий под давлением и

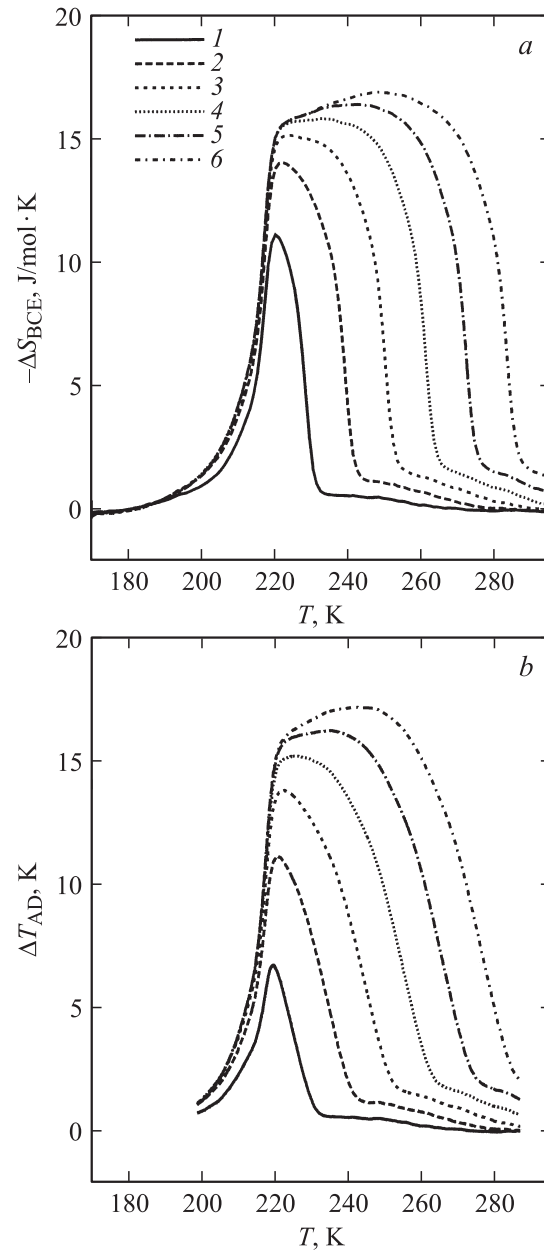


Рис. 2. Экстенсивный ΔS_{BCE} (a) и интенсивный ΔT_{AD} (b) калорические эффекты, вычисленные при различных давлениях из данных по теплоемкости и dT_0/dp . p , GPa: 1 — 0.1, 2 — 0.2, 3 — 0.3, 4 — 0.4, 5 — 0.5, 6 — 0.6.

при $p = 0$ $\Delta S_{\text{ВСЕ}}(T, p) = S(T, p) - S(T, 0)$, представлена на рис. 2, *a*. Так как интенсивный БКЭ реализуется при $S = \text{const}$, то зависимости $\Delta T_{\text{AD}}(T, p)$ были определены с использованием данных о $S(T, p)$, исходя из условия $S(T, p) = S(T + \Delta T_{\text{AD}}, 0)$ (рис. 2, *b*).

2.2. Определение БКЭ из ДТА-исследований под давлением. Для проверки одного из сделанных выше допущений, связанного с постоянством энтропии фазового перехода в исследованном интервале давлений, мы провели эксперименты по исследованию аномальной составляющей энтропии, а также ее изменения с давлением $\Delta S(T, p)$ методом дифференциального термического анализа (ДТА) в камере высокого давления с мультипликатором. В качестве среды, передающей давление, использовалась смесь трансформаторного масла и пентана, обладающая оптимальными свойствами, такими как электро- и теплопроводность, точка затвердевания, вязкость. Давление измерялось манганиновым датчиком сопротивления, который имеет линейную зависимость электрического сопротивления от давления и чрезвычайно малый температурный коэффициент сопротивления, что позволяет в большинстве случаев пренебречь незначительными колебаниями температуры при измерениях. Температура в камере высокого давления измерялась медь-константановой термопарой, отградуированной по образцовому платиновому термометру сопротивления. Для регистрации тепловых аномалий, связанных с фазовыми переходами, использовалась дифференциальная термопара медь–германий, обладающая высокой чувствительностью $\sim 400 \mu\text{V/K}$ и позволяющая надежно фиксировать даже малые аномалии теплоемкости, связанные с фазовыми переходами и первого, и второго рода. На один спай дифференциальной термопары приклеивался кварцевый брусок в качестве объекта сравнения, а на другой — небольшой медный контейнер с исследуемым веществом. Масса образца составляла ~ 0.1 г.

Типичное поведение ДТА-сигнала при различных давлениях показано на рис. 3, *a*, а полученная фазовая T – p -диаграмма кристалла $\text{Rb}_2\text{KTiOF}_5$ — на рис. 3, *b*. Зависимость ДТА-сигнала от температуры пропорциональна температурной зависимости аномальной теплоемкости $\Delta C_p(T)$, связанной с фазовым переходом в испытуемом образце. Следует обратить внимание на то, что все пики ДТА-сигнала практически симметричны относительно температуры максимума (температуры фазового перехода) и характеризуются одним и тем же достаточно узким температурным интервалом 20–25 К (рис. 3). Это обстоятельство можно рассматривать как свидетельство отсутствия и размытия фазового перехода, и удаления его от трикритической точки под давлением. Видно, что при $p = 0$ имеют место максимальные значения сигнала и площади под пиком. С другой стороны, для интервала давлений 0.18–0.56 ГПа в пределах незначительных колебаний, не превышающих 10%, рассматриваемые параметры остаются постоянными. Уменьшение этих характеристик при $p \neq 0$ обусловлено, скорее всего,

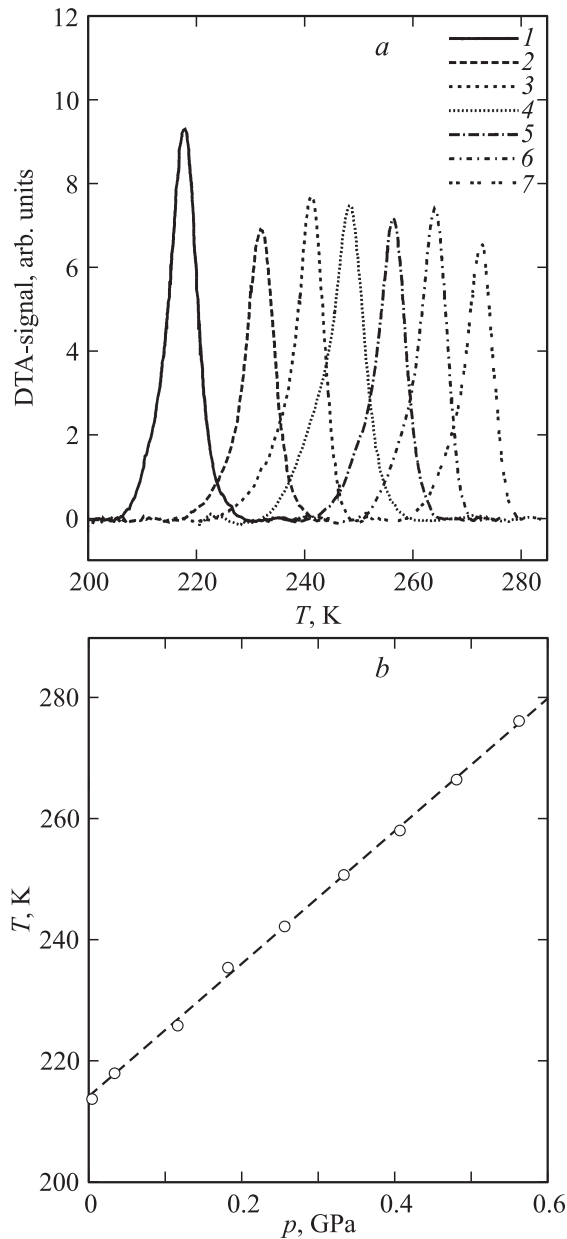


Рис. 3. *a*) Аномальная составляющая ДТА-сигнала при различных давлениях. p , ГПа: 1 — 0, 2 — 0.18, 3 — 0.25, 4 — 0.33, 5 — 0.40, 6 — 0.48, 7 — 0.56. *b*) Полученная фазовая T – p -диаграмма [17].

рассеянием небольшой части теплоты перехода за счет возрастания под давлением теплопроводности смеси масло–пентан. Таким образом, сделанное нами ранее допущение о слабой барической зависимости энтропии перехода в исследованном интервале давлений можно считать вполне оправданным. И поэтому величины площадей под пиками ДТА-сигнала нормировались на величину ΔS , определенную из измерений на адиабатическом калориметре при атмосферном давлении [17].

Изменение полной энтропии $\text{Rb}_2\text{KTiOF}_5$ как функции температуры и давления определялось суммированием

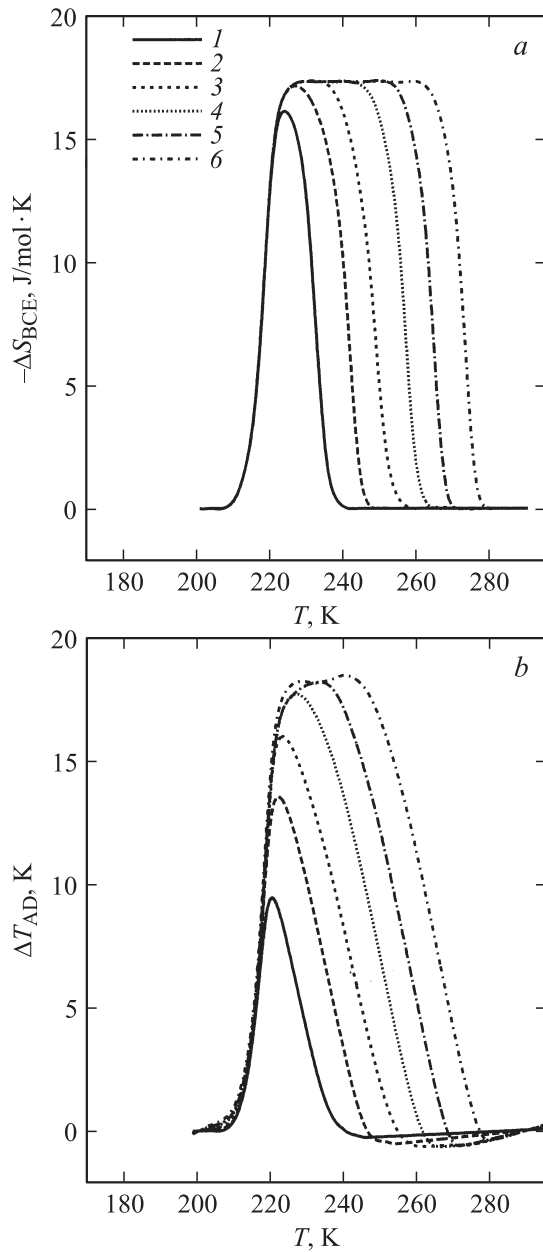


Рис. 4. Экстенсивный ΔS_{BCE} (a) и интенсивный ΔT_{AD} (b) калорические эффекты, вычисленные при различных давлениях из данных ДТА-исследований. p , GPa: 1 — 0.18, 2 — 0.25, 3 — 0.33, 4 — 0.40, 5 — 0.48, 6 — 0.56.

решеточной составляющей энтропии $S_L(T)$ (не зависящей от давления) и аномальной энтропии $\Delta S(T, p)$, определенной из ДТА-измерений и масштабированной по абсолютной величине на основании аномальной энтропии при атмосферном давлении, полученной из прямых измерений теплоемкости [17].

Величины экстенсивного ΔS_{BCE} и интенсивного ΔT_{AD} БКЭ для Rb_2KTiOF_5 , определенные из данных ДТА-исследований, показаны на рис. 4.

2.3. Обсуждение результатов. Сравним результаты, полученные двумя методами. И в том и

в другом случае максимальные величины БКЭ оказались приблизительно одинаковыми: $\Delta S_{BCE} \approx 17 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$ и $\Delta T_{AD} \approx 18 \text{ K}$ (рис. 5). Различия наблюдаются в основном в зависимостях $\Delta S(p, T)$ и $\Delta T(p, T)$ (рис. 2, 4, 5) и связаны с особенностями процессов измерения теплоемкости методами адиабатического калориметра и дифференциального термического анализа. Видно, что в первом случае (рис. 2, a, b) максимальные величины обоих эффектов возрастают соответственно в ~ 1.5 и ~ 2 раза при увеличении давления в интервале 0.1–0.3 GPa. Дальнейшее заметное уменьшение

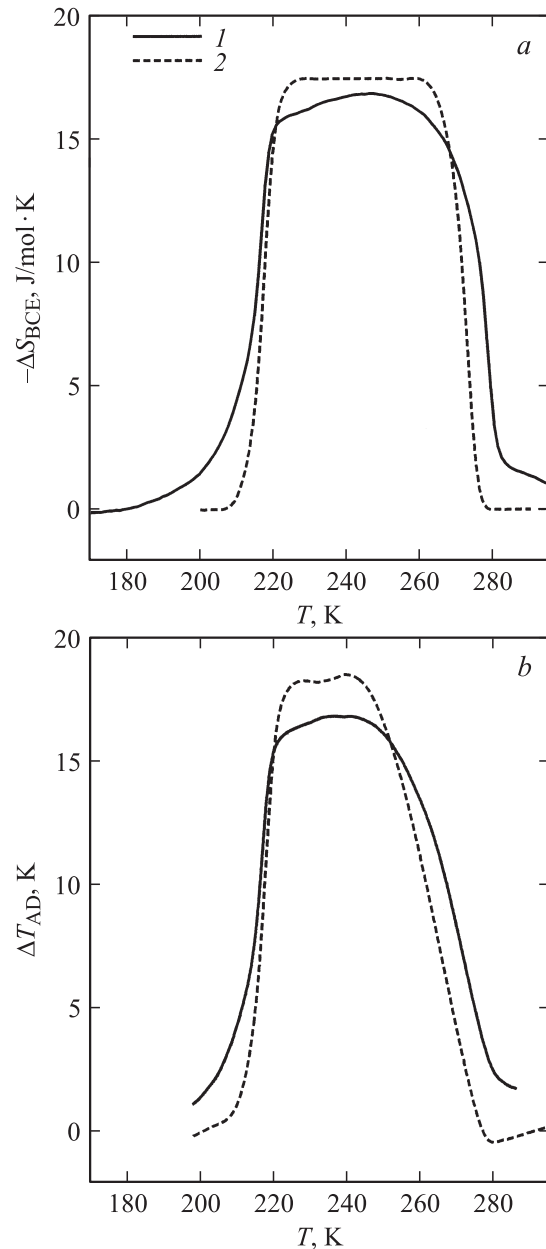


Рис. 5. Экстенсивный ΔS_{BCE} (a) и интенсивный ΔT_{AD} (b) калорические эффекты, вычисленные при $p = 0.56 \text{ GPa}$ из теплоемкости и dT/dp (1), а также из результатов ДТА-измерений (2).

Температуры фазовых переходов T_0 , калорические эффекты ΔT_{AD} и ΔS_{CE} , индуцированные магнитным ΔH и электрическим ΔE полями, гидростатическим давлением p (PST—PbSc_{1/2}Ta_{1/2}O₃)

Материал	T_0 , К	ΔT_{AD} , К	ΔS_{CE} , J/kg · К	ΔH , kOe	ΔE , kV/cm	p , GPa	$\Delta T_{\text{эф}}$, 10 ⁻²	Источник
Pb ₂ KTiOF ₅	215	18	46			0.56	8.4	
EuNi ₂ (Si _{0.15} Ge _{0.85}) ₂	50	14	39			0.2–0.5	28	[9]
MnAs	312	13	32	50			4.2	[1]
Gd ₅ Si ₂ Ge ₂	280	15	18.5	50			5.4	[20]
PST	290	2.4			138		0.8	[6]

скорости изменения эффектов свидетельствует о том, что давление 0.6 GPa, по-видимому, близко к давлению, соответствующему предельно возможным значениям ΔS_{BCE} и ΔT_{AD} в Rb₂KTiOF₅. Характер изменения БКЭ, определенный вторым способом, несколько иной. Величина ΔS_{BCE} достигает значения, близкого к максимальному, уже при 0.18 GPa, в то время как ΔT_{AD} нарастает постепенно, хотя и быстрее, чем в первом случае (рис. 4, *a, b*).

Первый метод является наиболее точным, а измерения проводятся в равновесных условиях. К сожалению, по результатам измерений при атмосферном давлении мы не можем учесть изменение степени близости перехода к трикритической точке и трансформацию температурной зависимости теплоемкости, а следовательно, и температурной зависимости энтропии при увеличении давления.

Второй метод позволяет учитывать изменение температурной зависимости аномальной теплоемкости под давлением, но измерения проводятся в динамическом (квазиравновесном) режиме. Кроме того, точность измерений методом ДТА значительно ниже, и выделить надежно аномальную теплоемкость, особенно вдали от температуры фазового перехода, весьма затруднительно.

Из данных об энтропии фазового перехода при $p = 0$ и фазовой $T-p$ -диаграмме можно оценить максимальные эффекты $\Delta T_{AD}^{\text{max}}$ и $\Delta S_{BCE}^{\text{max}}$ БКЭ и давления, при которых они реализуются. Величина $\Delta S_{BCE}^{\text{max}}$, естественно, близка к изменению энтропии при фазовом переходе $\Delta S = R \ln 8 = 17.3 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$ и для ярко выраженных переходов первого рода реализуется при достаточно малых давлениях. Величину интенсивного БКЭ $\Delta T_{AD}^{\text{max}}$ можно оценить из соотношения

$$\Delta T_{AD}^{\text{max}} = \Delta S / (dS_L/dT) = \Delta S T / C_L.$$

Для решеточной теплоемкости C_L можно взять величину, определенную из экспериментальных данных [17], или при температурах, близких к температуре Дебая, использовать закон Дюлонга–Пти $C_L \approx 3Rn$, где n — число атомов в молекуле (в нашем случае $n = 10$). Оценка $\Delta T_{AD}^{\text{max}}$ дает величину 19 К, близкую к определенной из анализа данных калориметрических экспериментов.

Давление, при котором может наблюдаться максимальная величина интенсивного БКЭ, определяется как

$$p > \frac{T \Delta S}{C_L (dT/dp)} \approx 0.2 \text{ GPa}.$$

Эта величина оказалась ниже, чем значения давлений, определенные экспериментально (рис. 2 и 4), поскольку переход в Rb₂KTiOF₅ близок к трикритической точке [17].

Как отмечалось выше, сведений об исследовании БКЭ весьма мало, поэтому в таблице приведены данные, позволяющие сравнить Rb₂KTiOF₅ по калорической эффективности с сегнетоэлектриками и магнетиками. В последнее время появились данные о наблюдении значительных величин ЭКЭ в пленочных материалах [21]. Но так как мы провели исследования на объемном образце, то и сравнение калорических эффектов (КЭ) выполнено с данными, касающимися таких же объектов. Имея в виду, что сопоставление эффектов разной физической природы, вызванных разными полями, является достаточно субъективным, следует все же отметить, что исследованный оксифторид превосходит по величинам ΔT_{AD} и ΔS_{CE} известные материалы, рассматриваемые в качестве перспективных хладагентов, каждый из которых способен работать в определенной области температур.

В соответствии с (4) интенсивный КЭ пропорционален температуре. В связи с этим сравнение интенсивных КЭ, наблюдающихся при фазовых переходах, имеющих место при существенно разных температурах, имеет смысл проводить по эффективным величинам $\Delta T_{\text{эф}} = \Delta T_{AD} / T$. Из таблицы видно, что предпочтительной характеристикой обладает EuNi₂(Si_{0.15}Ge_{0.85})₂ [9]. Но в Rb₂KTiOF₅ величина ΔT_{AD} близка к максимальным значениям в очень широком интервале температур ($\sim 40 \text{ K}$), что не свойственно другим материалам.

3. Заключение

На основе анализа фазовой диаграммы температура–давление и энтропии фазового перехода, определенной при атмосферном и высоких давлениях соответственно методами адиабатического калориметра

и ДТА, вычислен барокалорический эффект в оксифториде Rb_2KTiOF_5 , испытывающем структурное превращение. Для интервала давлений 0.3–0.5 GPa величины интенсивного $\Delta T_{AD} \approx 18$ К и экстенсивного $\Delta S_{VCE} \approx -46$ J/kg · К БКЭ оказались сопоставимыми с величинами ЭКЭ и МКЭ, характерными для ряда материалов сегнетоэлектрической и магнитной природы, рассматриваемых в качестве перспективных твердотельных хладагентов.

Список литературы

- [1] A.M. Tishin, Y.I. Spichkin. The magnetocaloric effect and its applications. Series in condensed matter physics. Institute of Physics Publishing, Bristol, Philadelphia (2003).
- [2] J.F. Scott. Science **315**, 954 (2007).
- [3] K.A. Müller, F. Fauth, S. Fischer, M. Koh, A. Furrer, Ph. Lacorre. Appl. Phys. Lett. **73**, 1056 (1998).
- [4] P. Kobeko, J. Kurtschatov. Zeitschr. für Physik **66**, 192 (1930).
- [5] V.K. Pecharsky, K.A. Gschneidner. J. Magn. Magn. Mater. **200**, 44 (1999).
- [6] L. Shebanov, K. Borman, W.N. Lawless, A. Kalvane. Ferroelectrics **273**, 137 (2002).
- [7] Л.Н. Джавадов, Ю.И. Кротов. ПТЭ **3**, 168 (1985).
- [8] Th. Strässle, A. Furrer, A. Donni, T. Komatsubara. J. Appl. Phys. **91**, 8543 (2002).
- [9] Th. Strässle, A. Furrer, Z. Hossain, Ch. Geibel. Phys. Rev. B **67**, 054407 (2003).
- [10] L.G. de Medeiros, N.A. de Oliveira, A. Troper. J. Appl. Phys. **103**, 113 909 (2008).
- [11] N.A. de Oliveira. J. Phys.: Cond. Matter **20**, 175 209 (2008).
- [12] E. Bonnot, R. Romero, L. Manosa, E. Vives, A. Planes. arXiv:0802.2009v1 [Cond-mat.mtrl-sci].
- [13] G. Peraudeau, J. Ravez, P. Hagenmüller, H. Arend. Solid State Commun. **27**, 591 (1978).
- [14] M. Couzi, V. Rodriguez, J.P. Chaminade, M. Fouad, J. Ravez. Ferroelectrics **80**, 109 (1988).
- [15] V.D. Fokina, I.N. Flerov, M.V. Gorev, M.S. Molokeev, A.D. Vasiliev, N.M. Laptahs. Ferroelectrics **347**, 60 (2007).
- [16] I.N. Flerov, V.D. Fokina, A.F. Bovina, N.M. Laptash. Solid State Sci. **6**, 367 (2004).
- [17] В.Д. Фокина, И.Н. Флёрв, М.С. Молокеев, Е.И. Погорельцев, Е.В. Богданов, А.С. Крылов, А.Ф. Бовина, В.Н. Воронов, Н.М. Лапгаш. ФТТ **50**, 2084 (2008).
- [18] И.Н. Флёрв, Е.А. Михалева. ФТТ **50**, 461 (2008).
- [19] А.В. Карташев, И.Н. Флёрв, Н.В. Волков, К.А. Саблина. ФТТ **50**, 2027 (2008).
- [20] K.A.Jr. Gschneidne, V.K. Pecharsky, A.O. Pecharsky, V.V. Ivchenko, E.M. Levin, J.All. Comp. **303–304**, 214 (2000).
- [21] A.S. Mischenko, Q. Zhang, J.F. Scott, R.W. Whatmore, N.D. Mathur. Science **311**, 1270 (2006).