

05
Мультикалорики — новые материалы энергетики и стрейнтроники*
(Обзор)

© А.А. Амиров^{1,2}, А.М. Тишин³, О.В. Пахомов⁴

¹ Институт физики ДФИЦ РАН,
Махачкала, Россия

² Балтийский федеральный университет им. И. Канта,
Калининград, Россия

³ Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
Москва, Россия

⁴ Национальный исследовательский университет ИТМО,
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: amiroff_a@mail.ru

Поступила в Редакцию 13 декабря 2021 г.

В окончательной редакции 15 декабря 2021 г.

Принята к публикации 17 декабря 2021 г.

Термины „мультикалорический эффект“ и „мультикалорики“ являются относительно новыми понятиями и объединяют в себе явления и материалы, связанные с сосуществованием известных калорических эффектов под действием внешних сил различной природы (магнитного поле, электрическое поле, механическое воздействие). Калорические материалы на сегодняшний день остаются в фокусе внимания исследователей, а подходы, основанные на использовании мультикалорического эффекта, рассматриваются как одни из путей улучшения эффективности имеющихся систем твердотельного охлаждения. Особый интерес с фундаментальной точки зрения представляют перекрестные эффекты, наблюдаемые при комбинационном воздействии внешних полей, а также природа взаимосвязи магнитных, электрических, теплофизических свойств и структуры при таких воздействиях.

В настоящем обзоре рассмотрены теоретические основы мультикалорического эффекта и сделана попытка провести систематизацию мультикалорических материалов. Отдельно рассмотрены прикладные аспекты мультикалориков, приведены различные экспериментальные подходы к исследованию их свойств. Представленный обзор будет интересен для широкого круга специалистов, занимающихся изучением материалов с калорическими эффектами (магнитокалорический, электрокалорический, механокалорический), а также тем, кто занимается поиском новых функциональных материалов.

Ключевые слова: магнитокалорический эффект, электрокалорический эффект, эластокалорический эффект, барокалорический эффект, мультикалорический эффект, мультиферроики, мультикалорики, магнитоэлектрические композиты.

DOI: 10.21883/FTT.2022.04.52179.34s

Содержание

1. Введение	395
2. Мультикалорический эффект: определение и термодинамические соотношения	396
3. Мультикалорические эффекты в природных мультиферроиках	398
3.1. Оксидные ферроики	398
3.2. Сплавы Fe–Rh	399
3.3. Материалы со структурными фазовыми переходами	400
4. Мультикалорические эффекты в композитных мультиферроиках	402
5. Прикладные аспекты мультикалорических материалов	404

6. Заключение	409
---------------------	-----

1. Введение

На сегодняшний день одной из актуальных проблем технологии охлаждения является разработка и исследование новых альтернативных систем с повышенной энергетической эффективностью и экологической безопасностью. Растущие экологические проблемы (выброс углекислого газа, глобальное потепление, разрушение озонового слоя и др.) требуют безотлагательного решения и актуализирует работы по поиску новых материалов — хладагентов для „зеленой“ энергетики.

В последние годы значительно вырос интерес к поиску и исследованию материалов, в которых наблюдаются гигантские калорические эффекты (КЭ) различной природы, в связи с возможностью их практического использования в альтернативных, энергоэффективных

* Доклад на XXI Всероссийской школе-семинаре по проблемам физики конденсированного состояния вещества (СПФКС-21), Екатеринбург, 18–25 марта 2021 г.

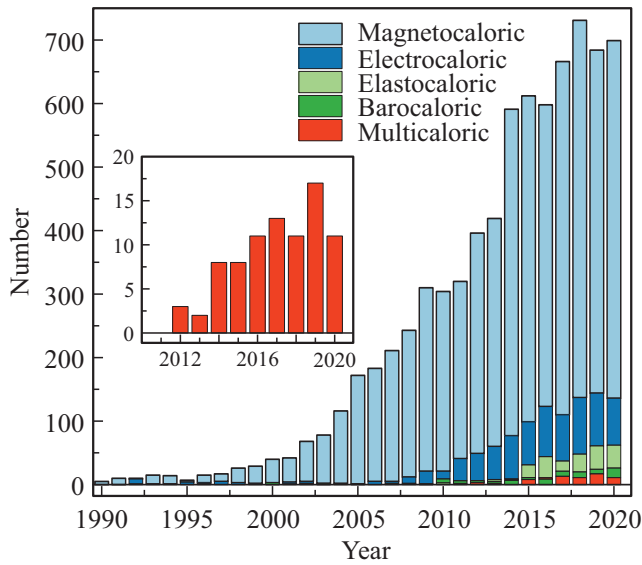


Рис. 1. Количество публикаций, по ключевым словам, „magnetocaloric“, „electrocaloric“, „barocaloric“, „elastocaloric“, „multicaloric“, полученных из поисковых запросов в международной базе данных Web of Science.

и экологически безопасных системах охлаждения, использующих в качестве элементной базы твердотельные соединения [1,2] (рис. 1). Известны магнитокалорический (МКЭ), электрокалорический (ЭКЭ), механокалорический (МехКЭ) (частные случаи, барокалорический (БКЭ) и эластокалорический (ЭлКЭ)) эффекты, природа возникновения которых обусловлена изменениями температуры (энтропии) при изменении величин соответствующих внешних магнитных, электрических или упругих полей [3–5]. Одним из современных и активно исследуемых в последние годы направлений в физике конденсированного состояния является подход, основанный на идее использования парных КЭ. Основанный на наблюдении хотя бы двух из известных КЭ подход к исследованию термодинамических свойств материалов получил объединительный термин „*мультикалорический*“ и стал рассматриваться в качестве перспективной основы для улучшения эффективности энергетических систем, основанных на одиночных калорических эффектах [6–8].

В настоящем обзоре рассмотрены современные аспекты мультикалорических материалов: от теоретических основ до практических приложений. Особое внимание уделено их систематизации, как по природе внешних воздействий, так и по методам получения. Проведен подробный анализ как природных мультикалорических материалов — однофазных систем демонстрирующие парные калорические эффекты под действием внешних сил различной природы, так и композитов — искусственно созданных систем, состоящих их магнитной и сегнетоэлектрической фаз. Рассмотрены композитные мультикалорики различной степени связности и описаны

перспективы их применения для конкретных практических задач. Описанные подходы помогут в прогнозировании и получении новых структур с высокими значениями мультикалорических эффектов для приложений в энергоэффективных технологиях, стрейнтронике и других перспективных областях техники.

2. Мультикалорический эффект: определение и термодинамические соотношения

Мультикалорическим эффектом (МультиКЭ) называется явление, заключающееся в обратимом изменении температуры (энтропии) вещества под воздействием двух или более внешних полей (магнитное, электрическое, механическое напряжение) в адиабатических (изотермических) условиях (рис. 2). Материалы, демонстрирующие мультикалорические эффекты, называются *мультикалориками*.

Возможность существования мультикалорического эффекта одной из первых обсуждалась в монографии А.М. Тишина и Ю.И. Спичкина (А.М. Tishin and Yu.I Spichkin) как сумма магнитокалорического и эластокалорического эффектов при одновременном приложении магнитного поля и давления [3]. Далее идея о гигантских калорических эффектах в области фазового перехода первого рода была высказана в 2010 г. Л. Маноса (L. Mañosa и др.) с соавторами, которые обнаружили гигантский барокалорический эффект в магнитокалорическом сплаве Гейслера Ni–Mn–In [9]. Впоследствии этой же группой была описана термодинамика мультикалорического эффекта и экспериментально исследован мультикалорический эффект на примере интерметаллического сплава Fe–Rh [10,11]. Термин „мультикалорический эффект“ был использован М.М. Вонсон (М.М. Vopson) при описании калорических эффектов в мультиферроиках [12], который впоследствии был

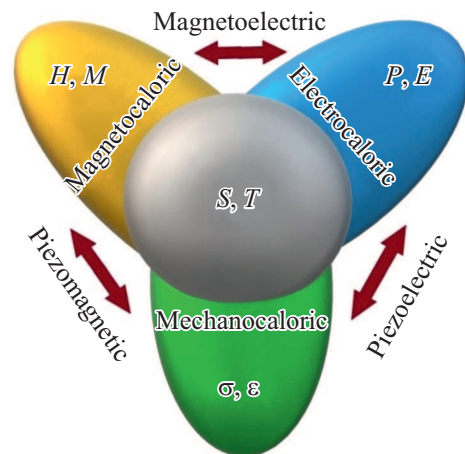


Рис. 2. Схематическое изображение мультикалорического эффекта.

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

№	Подсистема	Y_i	X_i	Калорический эффект
1	Магнитная	Магнитное поле ($\mu_0 H$)	Намагниченность (M)	Магнитокалорический эффект (МКЭ)
2	Электрическая	Электрическое поле (E)	Поляризация (P)	Электрокалорический эффект (ЭКЭ)
3	Механическая	Механическое воздействие (σ или p) Изостатическое сжатие Одноосное сжатие	Деформация (ε)	Механокалорический эффект (МехКЭ) Барокалорический (БКЭ) Эластокалорический (ЭлКЭ)

детально рассмотрен и изучен в работах отечественных авторов [13,14]. Общеизвестно, что к мультиферроикам относят материалы, демонстрирующие сосуществование не менее двух из известных ферроупорядочений (магнитного, сегнетоэлектрического, механического) [15–17]. Это дает основания для рассмотрения мультиферроиков в качестве потенциальных кандидатов для наблюдения в них мультикалорических эффектов. Теоретические и экспериментальные работы последних лет указывают на реализуемость данной идеи, и подтверждают предположения о возможном наблюдении нескольких КЭ в мультиферроиках [13,14,18,19].

Как известно, основными параметрами, характеризующими калорические эффекты являются изотермическое изменение энтропии ΔS и адиабатическое изменение температуры ΔT_{AD} , которые могут быть представлены общими формулами

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

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

где Y_i — соответствующее внешнее поле (E , $\mu_0 H$, σ или p), X_i — сопряженный с соответствующим внешним воздействием параметр порядка (поляризация P , намагниченность M , линейная или объемная деформация ε), C_Y — теплоемкость в соответствующем поле Y_i .

Для каждой из подсистем (магнитная, электрическая и механическая) характерен определенный вид калорического эффекта с соответствующим внешним полем и параметром порядка (таблица). В данном случае калорические эффекты являются одиночными, а мультикалорические эффекты наблюдаются в случае приложения двух или более внешних полей.

Рассмотрим мультикалорический эффект в изотропной системе при воздействии двух внешних полей Y_1 и Y_2 на основе термодинамической теории калорических эффектов для мультиферроиков, представленной в работе [10]. Суммарное изменение энтропии, возникаемое в результате приложения обоих внешних полей Y_1 и Y_2 в изотермических условиях может быть записано в

следующем виде:

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

где первым членом равенства (3) является изотермическое изменение энтропии для калорического эффекта, связанного с параметром порядка X_1 .

$$\Delta S[T, (0, 0) \rightarrow (Y_1, 0)] = \int_0^{Y_1} \left(\frac{\partial X_1}{\partial T} \right)_{Y_1, Y_2=0} dY_1. \quad (4)$$

Второй член соотношения (3) может быть представлен в виде

$$\begin{aligned} \Delta S[T, (Y_1, 0) \rightarrow (Y_1, Y_2)] &= \Delta S[T, (0, 0) \rightarrow (0, Y_2)] \\ &+ \int_0^{Y_1} \frac{\partial}{\partial Y_1'} [\Delta S[T, (Y_1', 0) \rightarrow (Y_1', Y_2)]] dY_1' \\ &= \int_0^{Y_2} \left(\frac{\partial X_2}{\partial T} \right)_{Y_2, Y_1=0} dY_2 + \int_0^{Y_1} \frac{\partial}{\partial Y_1'} \left[\int_0^{Y_2} \left(\frac{\partial X_2}{\partial T} \right)_{Y_1', Y_2=0} dY_2 \right] dY_1' \\ &= \int_0^{Y_2} \left(\frac{\partial X_2}{\partial T} \right)_{Y_1, Y_2=0} dY_2 + \int_0^{Y_1} \int_0^{Y_2} \frac{\partial X_{12}}{\partial T} dY_1 dY_2. \end{aligned} \quad (5)$$

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

$$\begin{aligned} \Delta S[T, (0, 0) \rightarrow (Y_1, Y_2)] &= \Delta S[T, (0, 0) \rightarrow (Y_1, 0)] \\ &+ \Delta S[T, (0, 0) \rightarrow (0, Y_2)] + \int_0^{Y_1} \int_0^{Y_2} \frac{\partial \chi_{12}}{\partial T} dY_1 dY_2. \end{aligned} \quad (6)$$

Как видно из выражения (6), изменение энтропии в результате воздействия двух внешних полей Y_1 и Y_2 не является суммой вкладов, соответствующих этим полям параметров порядка X_1 и X_2 , зависит от взаимодействия между каждой из подсистем и определяется третьим членом уравнения (6). Вклад, связанный с взаимодействием этих подсистем зависит от величины $\frac{\partial \chi_{12}}{\partial T}$, где χ_{12} — кросс-восприимчивость, которая характеризует степень

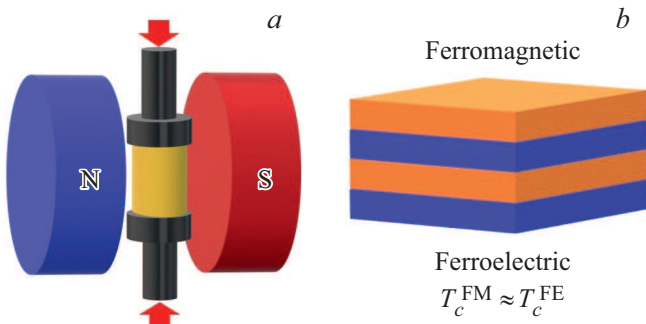


Рис. 3. Схематическое изображение примеров экспериментального наблюдения мультикалорического эффекта в однофазном (a) и композитном (b) мультикалориках.

взаимосвязи параметров порядка. В случае, когда Y_1 и Y_2 являются магнитным и электрическим полем, коэффициент χ_{12} называется магнитоэлектрической (МЭ) восприимчивостью и характеризует степень изменения электрической поляризации при приложении магнитного поля. Как следует из выражения (6), максимальный вклад от третьего члена наблюдается в случае, когда величина $\frac{\partial \chi_{12}}{\partial T}$ принимает максимальное значение. Это значит, что наиболее сильный вклад от перекрестных эффектов будет наблюдаться в области температуры фазовых переходов. Стоит отметить, что в целом, аналогичные выражения к полученным для изотермических изменений энтропии могут быть легко получены и для адиабатического изменения температуры. Таким образом, мультиКЭ не является суммой одиночных калорических эффектов, а связан с взаимодействием между магнитной, электрической подсистемами и структурой материала, что дает соответствующий вклад в суммарный эффект.

На сегодняшний день не существует общепринятой классификации мультикалориков. Мы попытались систематизировать мультикалорические материалы по основам применяемым для мультиферроиков ввиду родственности этих материалов. Таким образом, материалы, в которых могут наблюдаться мультикалорические эффекты подразделяются на

- „природные“ мультикалорики — однофазные соединения, природа калорических и мультикалорических эффектов в которых связана с магнитным, электрическим упорядочением и их взаимосвязью со структурой, а также МЭ взаимодействием;

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

На рис. 3. схематически приведены возможные подходы для наблюдения мультикалорических эффектов на примере „природных“ и „искусственных“ мультикалориков. Как видно для наблюдения мультикалорических эф-

фектов может быть использован как подход, связанный с прямым приложением внешних полей к „природному“ мультикалорика (рис. 3, a) [20], так и использован „композитный“ метод (рис. 3, b) путем изготовления магнитоэлектрических композитов для управления температурой фазового перехода и гистерезисом магнитной компоненты композита, через механическое воздействие пьезоэлектрической компоненты путем подачи на нее электрического напряжения [21,22].

3. Мультикалорические эффекты в природных мультиферроиках

3.1. Оксидные ферроики

Основная группа оксидных ферроиков относится к мультиферроикам, в которых вследствие сосуществования магнитного и электрического упорядочения могут наблюдаться калорические эффекты. Калорические эффекты в оксидных ферроиках экспериментально слабо изучены, а величины наблюдаемых эффектов малы для возможных практических приложений. Экспериментальные работы по поиску оксидных ферроиков с комбинированными магнитокалорическими и электрокалорическими эффектами не достигли существенного прогресса. Такие соединения преимущественно демонстрируют слабый МЭ-эффект, а калорические и мультикалорические эффекты, в основном, наблюдаются в области низких температур, что усложняет их практическое применение. Так, например, в поликристаллическом образце на основе феррониобата свинца $0.8Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O_3 - 0.2Pb(Mg_{1/2}W_{1/2})O_3$ были экспериментально обнаружены магнитокалорический (~ 0.26 К в магнитном поле 7 Т при температуре 5 К) и электрокалорический (~ 0.25 К в электрическом поле 60 кВ/см при температуре 180 К) эффекты [23].

Наиболее изученным в мультиферроиках является МКЭ. В качестве примеров работ, посвященных изучению МКЭ в мультиферроиках, можно выделить исследования орторомбических фрустрированных систем $RMnO_3$ ($R = Yb, Gd, Tb$ and Dy) и RMn_2O_5 [24], гексагональных манганитов на основе $YbMnO_3$ [25], двойных перовскитов La_2MnNiO_6 [26] и шпинелей $MnCr_2O_4$ [27]. Однако данные материалы имеют сложную кристаллическую структуру, что затрудняет их синтез и интерпретацию экспериментальных данных. Их получение экономически затратно, а наблюдаемые максимумы МКЭ локализованы при низких температурах, что не позволяет рассматривать подобные вещества в качестве материалов, используемых для твердотельного охлаждения в области комнатных температур.

Возможными материалами для реализации КЭ являются мультиферроики, сочетающие спин-зарядовые упорядоченные структуры, к которым можно отнести наиболее изученные соединения на основе феррита висмута $R_xBi_{1-x}FeO_3$ (RBFO), полученные при частичном замещении в $BiFeO_3$ (BFO) катионов висмута

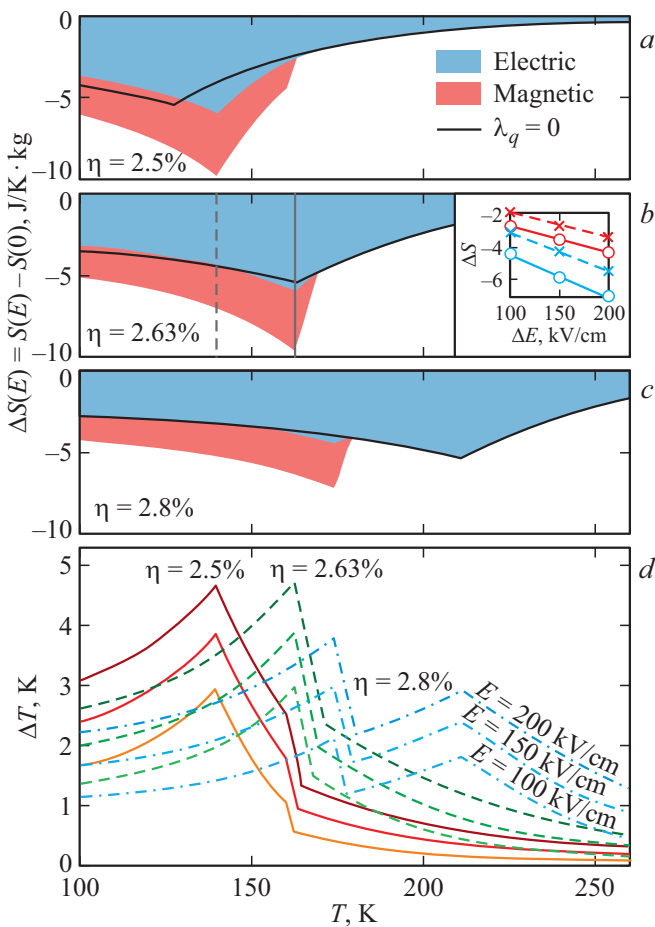


Рис. 4. ЭКЭ в электрическом поле 150 kV/cm при различных значениях изменения объема (2,5, 2,63 и 2,8%) за счет изменения параметра магнитного порядка: температурные зависимости изотермического изменения энтропии (a–c) и адиабатического изменения температуры (d). Синим и красным цветом выделены электрический и магнитный вклады в общее изменение энтропии, соответственно [33].

изовалентными катионами редкоземельных элементов $R = \text{La}–\text{Lu}$ [19,28,29]. Такие соединения кристаллизуются в перовскитоподобные структуры, относительно просты в получении, имеют низкую электропроводность и высокие температуры магнитного и сегнетоэлектрического упорядочений. Проведение прямых измерений КЭ в $R\text{BFO}$ сопряжено с определенными сложностями, связанными как с высокими температурами переходов, так и с малыми абсолютными величинами эффектов, возможности экспериментального исследования которых ограничиваются чувствительностью измерительных установок в области высоких температур.

Другой проблемой, связанной с получением стабильных составов, является сложность учета влияния на физические свойства примесных железосодержащих фаз, концентрация и состав которых может изменяться даже в процессе выполнения измерений при высоких температурах, что часто приводит как к усилению, так

и к необратимой деградации магнитных и диэлектрических свойств. Имеющаяся информация по оценке КЭ в соединениях, синтезированных на основе феррита висмута относительно невелика [19,30–32]. Например, согласно результатам полученным в работе [31], максимум изменения магнитной энтропии в BiFeO_3 достигает величины $\Delta S_{\text{max}} = 8.4 \text{ J/kg} \cdot \text{K}$ ($H = 8 \text{ T}$) при $T = 18 \text{ K}$, а наблюдаемый ЭКЭ в твердом растворе $0.85(0.94\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3 - 0.06\text{BaTiO}_3) - 0.15\text{BiFeO}_3$ составил $\Delta T_{\text{max}} = -0.25 \text{ K}$ ($E = 60 \text{ kV/cm}$) в области $T = 400 \text{ K}$ [32]. Как видно, большие изменения магнитной энтропии в BiFeO_3 наблюдаются при низких температурах, а значение $\Delta S_{\text{max}} = 1.9 \text{ J/kg} \cdot \text{K}$, полученное при 223 K, существенно меньше величины $\Delta S_{\text{max}} = 9 \text{ J/kg} \cdot \text{K}$, которая достигнута при 300 K в классических калорических материалах. Гигантское усиление калорического эффекта за счет перекрестных МЭ взаимодействий в мультиферроике SrMnO_3 было предсказано в работе [33]. Сильная магнитоэлектрическая связь в области температуры фазового перехода приводит к перекрестным калорическим эффектам, связанным с вкладом магнитной подсистемы в ЭКЭ, что в итоге увеличивает общий калорический эффект примерно на 60% (рис. 4).

3.2. Сплавы Fe–Rh

Сплавы Fe–Rh относятся к „природным“ мультикалорикам и демонстрируют значительные по сравнению с оксидными ферроиками значения калорических эффектов. Сплавы $\text{Fe}_{1-x}\text{Rh}_x$ (Fe–Rh) с концентрацией x близкой к эквимолярной имеют кристаллическую структуру $B2$ с объемноцентрированной кубической решеткой ОЦК (тип CsCl) и демонстрируют метамагнитный переход из низкотемпературной АФМ-фазы в высокотемпературную ФМ-фазу при котором происходит изотропное расширение кристаллической решетки на $\Delta V/V \sim 1\%$ без изменения ее типа [34]. Семейство сплавов на основе Fe–Rh является наиболее удобным модельным объектом для изучения калорических и мультикалорических эффектов, благодаря их простой кристаллической структуре, температурам фазовых переходов близким к комнатным и высоким значениям обнаруженных в них магнитокалорического [35,36], барокалорического [37] и эластокалорического эффектов [38]. Приложение внешнего магнитного поля смещает магнитный фазовый переход в сторону низких температур, в то время как гидростатическое давление оказывает обратный эффект [11,37,39]. В работе [38] для сплава $\text{Fe}_{49}\text{Rh}_{51}$ прямым методом был изучен обратный эластокалорический эффект и адиабатическое изменение температуры составило $\Delta T = -5.17 \text{ K}$ при одноосном растяжении с механической нагрузкой 529 МПа. Стоит отметить, что одноосное растяжение оказывает на переход такой же эффект, как и магнитное поле, сдвигая магнитный переход в сторону низких температур. Таким образом, сплавы Fe–Rh демонстрируют обратный магнитокалорический

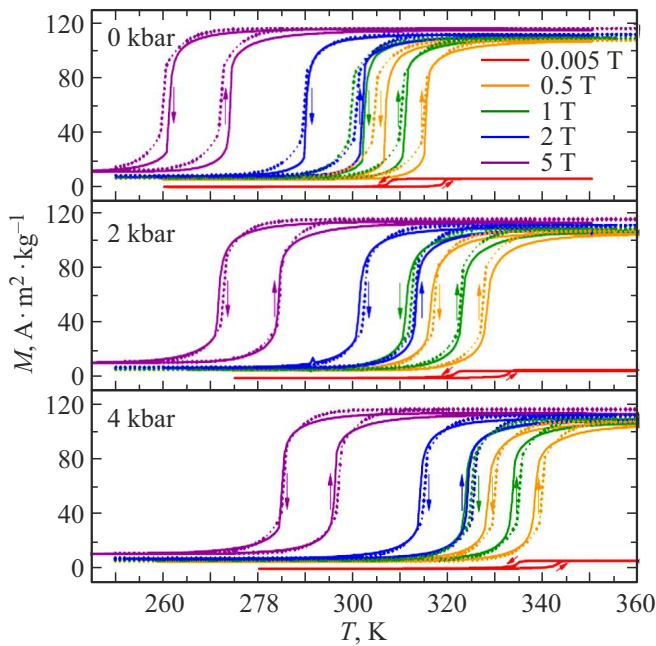


Рис. 5. Температурные зависимости намагниченности при различных значениях приложенного магнитного поля и гидростатического давления для сплава Fe₄₉Rh₅₁ [11].

поля и гидростатического давления был экспериментально применен в работах группы проф. Manosa для сплава Fe₄₉Rh₅₁ [11,37]. В работе [11] представлены экспериментальные результаты по изучению магнитного фазового перехода, калорических и мультикалорических эффектов, полученных через измерения температурных зависимостей намагниченности под внешним магнитным полем *H* и гидростатическим давлением *p*. Как видно из рис. 5 одновременное воздействие магнитного поля и давления оказывает конкурирующий эффект — такое поведение согласуется со сценарием, согласно которому *H* стабилизирует ФМ-фазу с высокой намагниченностью, в то время как *p* стабилизирует АФМ-фазу с малым объемом.

На основе экспериментальных данных *M(T, H, p)* с использованием термодинамических соотношений для мультикалорического эффекта были рассчитаны значения для изотермического изменения энтропии при одиночном и парном воздействии магнитного поля и гидростатического давления (рис. 6).

Путем комбинации величин приложенных магнитных полей и гидростатического сжатия была продемонстрирована возможность управления температурами перехода и ее шириной, а также продемонстрирована возможность перевода знака ΔS с прямого на обратный.

3.3. Материалы со структурными фазовыми переходами

Концепция использования комбинаций двух или более внешних полей в природных мультикалориках требует поиска материалов с фазовыми переходами чувствительными к этим воздействиям. К таким объектам можно отнести материалы с магнитоструктурным фазовым переходом первого рода, которые демонстрируют одиночные магнитокалорический и механокалорический эффекты при приложении внешнего магнитного поля и механического воздействия, соответственно.

К наиболее распространенному классу таких материалов относятся сплавы Гейслера (Ni–Mn–Ga, Ni–Mn–In), в которых наблюдаются магнитокалорический и механокалорический эффекты, в результате мартенситного фазового перехода при котором происходит изменение намагниченности и объема ячейки [40–42].

Комплексное исследование мультикалорического эффекта в сплаве Гейслера Ni–Mn–In было выполнено в работе с использованием специально разработанного калориметра для определения изотермической энтропии и адиабатических изменений температуры, возникающих в результате комбинированного воздействия магнитного поля и одноосного сжатия. Из этих результатов можно сделать вывод, что комбинированное воздействие нескольких внешних полей позволяет наблюдать калорические эффекты превосходящие значения в случае использования одиночных полей (рис. 7). Другими перспективными „природными“ мультикалориками с ФП

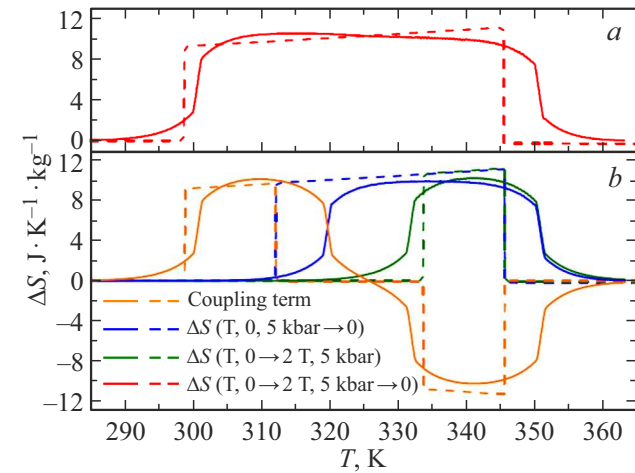


Рис. 6. а) Температурная зависимость изменения мультикалорической энтропии сплава Fe₄₉Rh₅₁ соответствующей изотермическому приложению 2 Т магнитного поля и снятию 5 kbar гидростатического давления. б) Температурные зависимости изотермического изменения энтропии, соответствующие МКЭ (зеленый), БКЭ (синий) и результирующей составляющей взаимодействия магнитной подсистемы и структуры (оранжевый). Сплошные линии соответствуют эксперименту, штриховые — данным полученным в результате численных расчетов на основе теории среднего поля.

и эластокалорический, а также прямой барокалорический эффекты. Мультикалорический подход, основанный на комбинации магнитокалорического и барокалорического эффектов с использованием внешнего магнитного

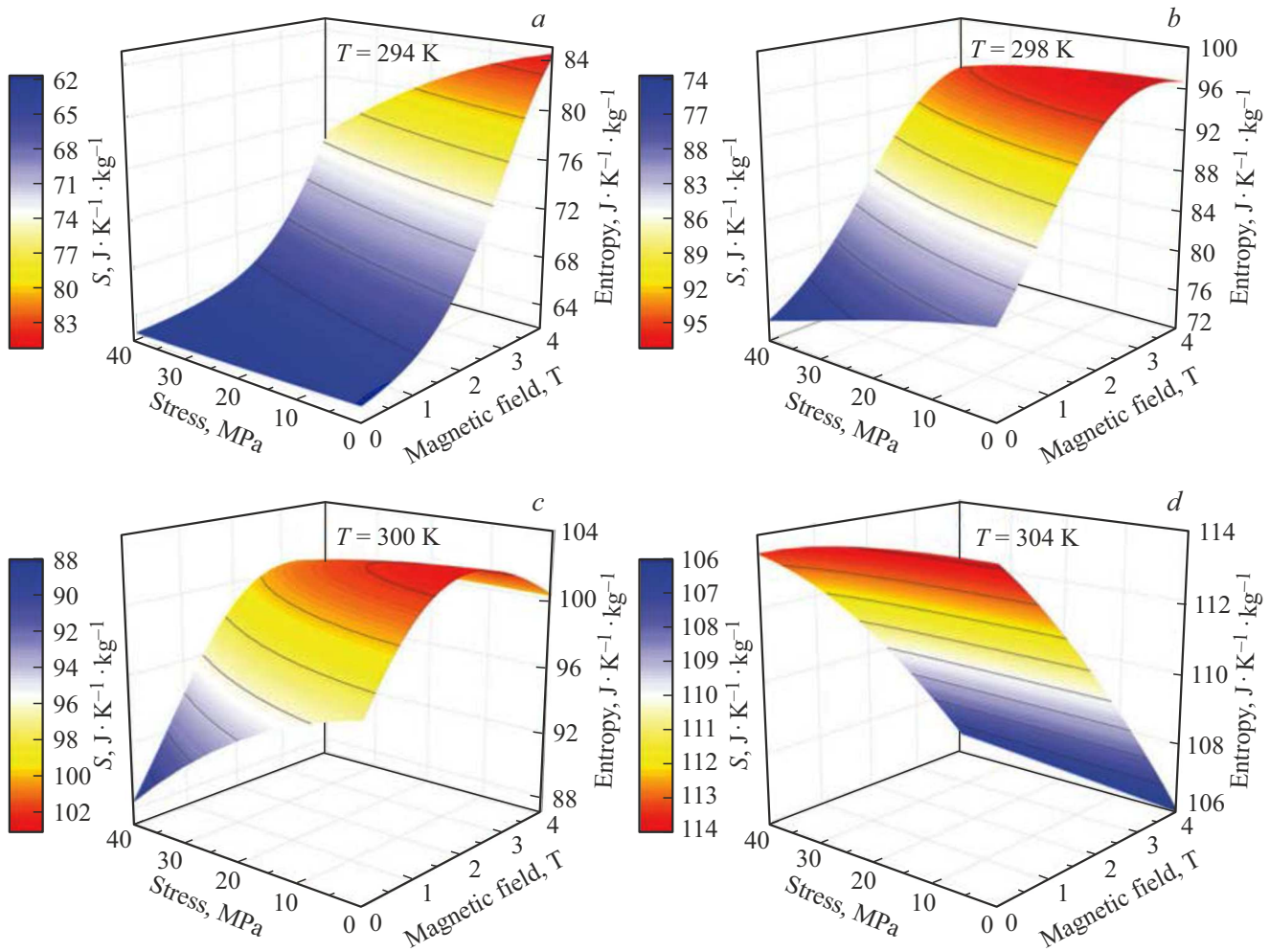


Рис. 7. Изотермическое изменение энтропии как функция магнитного поля и механической нагрузки при различных значениях температуры для сплава Ni–Mn–In (a–d) [40].

I рода, являются сплавы на основе La–Fe–Si с „гигантским“ МКЭ. Так, например, сплав гидрированного La–Fe–Si с „гигантскими“ значениями БКЭ и МКЭ был предложен для концепции мультикалорического охлаждения [43]. Для реализации мультикалорического подхода могут быть также использованы и сегнетоэлектрические материалы с „гигантским“ ЭКЭ в области структурного фазового перехода. С использованием методов калориметрии был исследован классический электрокалорический материал — титанат бария BaTiO_3 под действием гидростатического давления [44]. В области структурных фазовых переходов при ~ 400 К (кубический–тетрагональный) и ~ 280 К (тетрагональный–орторомбический) был обнаружен обратный БКЭ, который по величине сопоставим со значениями ЭКЭ, наблюдаемыми в этом материале. Различия по знаку возникают из-за уменьшения объема элементарной ячейки при нагревании через переходы, тогда как различия по величине возникают из-за большого объемного теплового расширения с обеих сторон переходов. Усиление ЭКЭ было обнаружено в сегнетоэлек-

трическом кристалле $\text{Pb}(\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-32\text{PbTiO}_3$ при приложении одноосного сжатия. Было обнаружено, что усиление ЭКЭ $\Delta T_{\text{ECE}} = 0.62$ К может быть достигнуто при приложении одноосного сжатия 28 МПа, в то время как одиночный ЭКЭ без нагрузки составил около $\Delta T_{\text{ECE}} = 0.27$ К [45].

Основными требованиями, предъявляемыми при поиске перспективных „природных“ мультикалориков являются высокие значения калорических эффектов в области комнатных температур. В случае использования магнитного поля и механического напряжения в качестве внешнего воздействия на систему, требуемые параметры отличаются от тех, которые предъявляют к классическим магнитокалорическим материалам. Тем не менее базовые требования остаются теми же:

- фазовый переход первого рода в области комнатных температур с резким изменением намагниченности в узком интервале температур;

- высокая чувствительность температуры перехода к магнитному полю для управления гистерезисными эффектами.

Дополнительными требованиями важными с точки зрения практических приложений являются хорошая теплопроводность, простой технологический цикл получения и доступность исходных элементов. Однако, в случае мультикалориков с использованием комбинированного воздействия магнитного поля и механического напряжения, важным критическим параметром является ширина гистерезиса магнитного фазового перехода. В отличие от классического магнитокалорического подхода, ширина гистерезиса должна быть такой, чтобы при снятии магнитного поля образец оставался внутри области гистерезиса для последующего механического воздействия. Далее температура фазового перехода управляется приложением (снятием) механической нагрузки, следовательно, параметр dT/dp характеризующий чувствительность системы к механическим воздействиям должен быть достаточно большим. Техническим параметром в данном случае является стабильность свойств материала к циклическим внешним воздействиям. Механические микродефекты, возникаемые за счет многократного воздействия как давления, так и при изменении объема решетки в результате фазового перехода, в конечном итоге приводят к ухудшению механических свойств и деградации калорических эффектов, что должно быть принято во внимание при поиске новых мультикалорических материалов. Одним из основных недостатков применения мультикалорического подхода с использованием механического давления является потеря тепла, что приводит к нарушению условий адиабатичности системы. Поскольку механическое давление в отличие от магнитного поля не может быть приложено к образцу бесконтактно, то теплопроводность контактного материала через которое прикладывается давление должна быть низкой.

4. Мультикалорические эффекты в композитных мультиферроиках

Композитные мультикалорики представляют собой искусственные МЭ-соединения, состоящие из соответствующих магнитных и сегнетоэлектрических компонент. Поскольку мультикалорики могут быть отнесены к мультиферроикам, то для их описания может быть использована классификация, применяемая к МЭ-композитам в зависимости от типа связности их компонент [46]. Как известно, природа магнитоэлектрического взаимодействия в композитных мультиферроиках связана с взаимодействием магнитной и сегнетоэлектрических компонент, а МЭ-эффект отсутствует в отдельно взятой компоненте, что следует учитывать при рассмотрении калорических и мультикалорических эффектов в ферроиках различной природы. Возможности использования композитных технологий для дизайна материалов с мультикалорическими эффектами обсуждались в работах [47], в которых МЭ-взаимодействие рассматривалось как один из возможных путей контроля калорическими эффек-

тами и получения усиления суммарного калорического эффекта. На основе анализа имеющихся литературных источников по данной тематике можно выделить два базовых методических подхода к дизайну перспективных материалов с мультикалорическими эффектами:

- мультикалорики с парными калорическими эффектами;
- мультикалорики с выраженным МЭ-взаимодействием.

К мультикалорикам с парными калорическими эффектами могут быть отнесены композиты, состоящие из компонент с высокими значениями калорических эффектов в каждой составляющей исследуемого объекта. Для реализации этого подхода, компоненты должны быть подобраны таким образом, чтобы температуры их фазовых переходов были расположены близко друг другу. Так, например, в случае рассмотрения мультикалорического композита, состоящего из магнитной и сегнетоэлектрической фаз, то исходными компонентами должны быть материалы с высокими значениями МКЭ и ЭКЭ с близкими друг к другу температурами магнитного и сегнетоэлектрического фазовых переходов, в области которых наблюдаются максимумы калорических эффектов. К сожалению, данный подход не нашел своего широкого применения в экспериментальных работах по исследованию мультиКЭ в связи со сложностями, связанными с постановкой эксперимента при одновременном приложении внешних полей, а также проблемой поиска компонент композита с близкими температурами магнитных и сегнетоэлектрических фазовых переходов. При этом соотношение магнитного и сегнетоэлектрической компонент композита, а также скорость изменения, прикладываемого магнитного и электрического поля должны быть подобраны с учетом теплофизических свойств (теплоемкость, теплопроводность) каждой из компонент для наблюдения в конечном итоге синергетического эффекта. В данном случае вклад от МЭ-взаимодействия не рассматривается в качестве основного механизма усиления суммарного калорического эффекта, а использование двух или более внешних полей рассматривается, как один из путей повышения энергоэффективности и уменьшения затрат. Одним из вариантов такого принципа может быть использование мультикалорического подхода, как один из путей оптимизации „классической“ технологии магнитокалорического охлаждения, путем увеличения величины адиабатического изменения температуры на единицу напряженности магнитного поля за счет вклада от ЭКЭ. Увеличение концентрации магнитной компоненты приводит к росту проводимости композита и токов утечки, что в конечном итоге может привести к пробое при измерениях ЭКЭ. В работе [48] был получен и исследован мультикалорический композит, полученный прессованием и последующим спеканием смеси порошков магнитокалорического материала — манганита $\text{La}_{0.85}\text{Ag}_{0.15}\text{MnO}_3$ и твердого раствора $0.67\text{PNN}-0.33\text{PT}$ с близкими друг другу температурами магнитных и сегнетоэлектрических фазовых переходов.

Было обнаружено влияние сегнетоэлектрической фазы $0.67\text{PNN}-0.33\text{PT}$ на магнитокалорические свойства манганита $\text{La}_{0.85}\text{Ag}_{0.15}\text{MnO}_3$ в результате механического давления создаваемого сегнетоэлектрической компонентой композита при фазовом переходе. Смесевые мультикалорические композиты изготовленные путем спекания магнитных и сегнетоэлектрических порошков с высокими значениями калорических эффектов были исследованы в работах [14,49,50]. В отмеченных работах изучались одиночные калорические (МКЭ и ЭКЭ), а также взаимное влияние фаз на соответствующий вид калорического эффекта. Как отмечалось выше, ввиду сложности эксперимента и возможности пробоя образца, измерения с одновременным приложением магнитного и электрического поля не проводились.

К второму из методических подходов по созданию композитных мультикалориков могут быть отнесены материалы с высокими значениями прямого или обратного МЭ-эффектов. В этом случае внешним полем является механическое воздействие, индуцируемое приложением магнитного или электрического полей. Так, например, для МЭ-композита при включении магнитного поля магнитная компонента в результате магнитоэлектрики механически воздействует на сегнетоэлектрическую компоненту и приводит к изменению в ней поляризации (прямой пьезоэлектрический эффект), что в свою очередь влияет на электрокалорические свойства сегнетоэлектрической компоненты композита. При включении электрического поля индуцируемое в сегнетоэлектрической компоненте механическое напряжение вследствие обратного пьезоэлектрического эффекта приводит к изменению намагниченности магнитной компоненты композита (эффект Виллари). Это в конечном итоге приводит к изменению магнитной энтропии ΔS_{magn} , одного из магнитокалорических параметров материала, связанного с намагниченностью магнитного материала. Описанные выше явления относятся к прямому и обратному МЭ-эффекту, характерны для композитных мультиферроиков и имеют широкие перспективы для практических приложений. Очевидно, что в описанных случаях конечным внешним воздействием является механическое воздействие, как и в случае „природных“ мультикалориков. Отличием является то факт, что в случае композитных мультикалориков механическое воздействие опосредовано и индуцируется за счет магнитоэлектрики или пьезоэлектрического эффекта.

Обзор работ по изучению калорических эффектов в композитных мультиферроиках показывает, что наиболее популярными типами образцов для дизайна новых мультикалориков с выраженными МЭ-эффектами являются слоистые композиты [46,51]. Для этих целей используются как „толстые“ слоистые композиты, полученные склеиванием компонент магнитокалорического и пьезоэлектрического материалов, так и путем напыления осаждения магнитокалорических пленок на пьезоэлектрические подложки с помощью различных методик. В работах [52–54] приводятся исследования

магнитных, магнитокалорических и магнитоэлектрических свойств двух(трех) слойных мультикалорических композитов, изготовленных склеиванием пластин магнитокалорического и пьезоэлектрического материалов при различных режимах приложения электрического поля.

Возможность управления МКЭ и температурой магнитного перехода через электрическое поле, прикладываемое на пьезоэлектрический слой композита была экспериментально продемонстрирована в работе с помощью прямых измерений адиабатического изменения температуры [53].

Возможность управления магнитными свойствами магнитокалорического материала, через механическое напряжение индуцируемое за счет обратного пьезоэффекта на примере „толстых“ двухслойных Fe–Rh/PZT и трехслойных PZT/Fe–Rh/PZT МЭ-композитов, изготовленных склеиванием с сопоставимыми значениями толщин слоев была продемонстрировано в работе [52]. Так, например, приложение постоянного электрического напряжения к слою PZT приводит к уменьшению ширины температурного гистерезиса до 3 К в двухслойном композите Fe–Rh/PZT при приложении электрического напряжения 25 В и до 4 К в случае трехслойного композита PZT/Fe–Rh/PZT при 50 В. Наблюдаемое смещение авторы объясняют механическим воздействием пьезоактивных слоев PZT, индуцирующем деформацию магнитокалорического слоя Fe–Rh, что приводит к изменению его магнитных свойств.

В другой работе [54] с помощью аналогичных экспериментов на двух (трех) слойных композитах (Fe–Rh/PZT и PZT/Fe–Rh/PZT) продемонстрировано, что приложение на пьезоэлектрический слой электрического поля величиной 8 кВ/см приводит к относительному уменьшению намагниченности магнитного слоя Fe–Rh на 3.6% для двух (Fe–Rh/PZT) и на 5.4% для трех (PZT/Fe–Rh/PZT) слойных композитов. Оценка относительного изменения намагниченности была выполнена для изотерм намагниченности снятых при 320 К — в области температуры метамагнитного фазового перехода слоя Fe–Rh при значении магнитного поля 0.5 Т. Расчеты, выполненные с использованием программного пакета COMSOL Multiphysics с применением в модели параметров аналогичных эксперименту, показали неоднородное распределение намагниченности и механического напряжения по объему магнитного слоя в режиме включенного магнитного и электрического поля, а сравнение результатов моделирования на двух и трех слойных композитах показало более однородное распределение механических напряжений в случае трехслойной компоновки композита.

Одной из основных проблем в изучении мультикалорических эффектов в МЭ-композитах, изготовленных склеиванием, являются потери механических напряжений на границе раздела сред. В случае „толстых“ композитов с сопоставимыми значениями толщин слоев механическое воздействие, индуцируемое за счет пьезоэффекта недостаточно для управления температурой

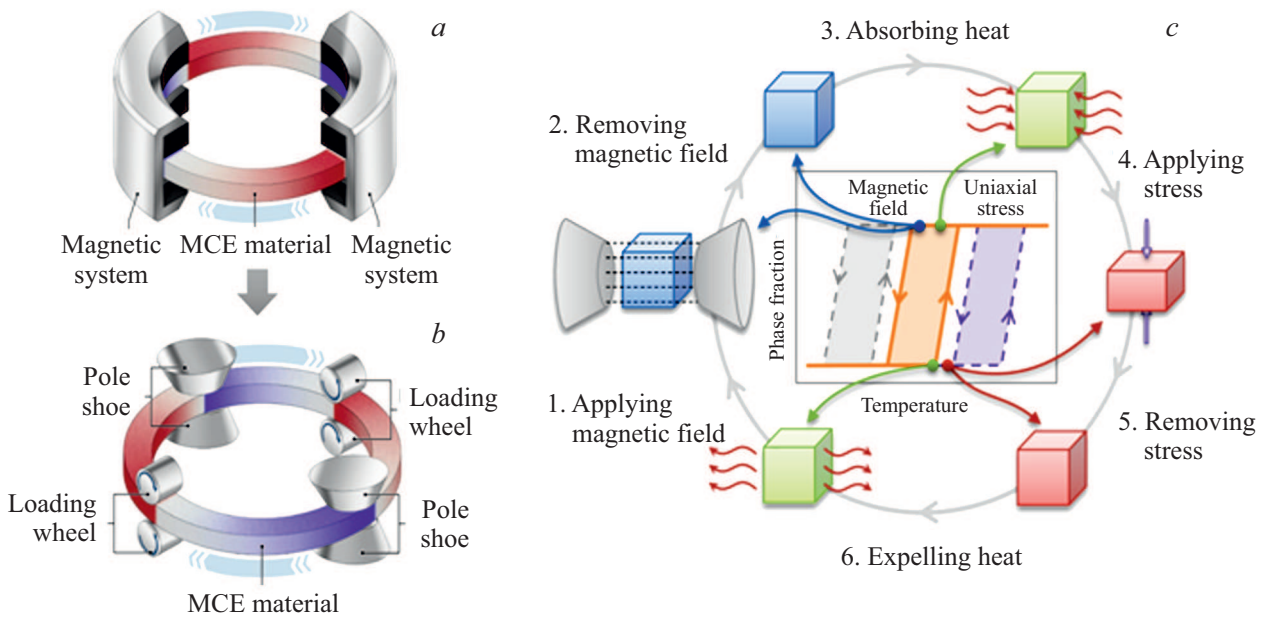


Рис. 8. *a)* схема активного магнитного регенератора для классической системы магнитного охлаждения, *b)* схема мультикалорического регенератора с возможностью комбинированного приложения магнитного поля и механической нагрузки, *c)* схематическое изображение мультикалорического цикла охлаждения с управляемым температурным гистерезисом.

магнитного перехода и гистерезисными эффектами в магнитокалорическом слое. Для двухслойного „толстого“ магнитоэлектрического композита результирующим видом деформации вследствие приложения магнитного и электрического поля является изгиб [55].

Более обнадеживающие по сравнению с „толстыми“ композитами результаты по управлению магнитными свойствами через электрическое поле удалось получить на композитах с малыми толщинами магнитокалорического слоя (ленты, пленки) [21,56–59]. Данный подход был реализован на МЭ-композите, изготовленном путем склеивания ленты магнитокалорического сплава Ni–Co–Mn–In толщиной 22 мкм на ориентированную пьезоэлектрическую подложку кристалла PMN–PT [57]. Было продемонстрировано, что для пленочного МЭ-композита Fe–Rh/BaTiO₃ с толщиной магнитного слоя Fe–Rh 50 нм за счет комбинации магнитного поля и механического воздействия (путем включения электрического напряжения на пьезоэлектрическую подложку BaTiO₃) возможно уменьшить магнитный гистерезис на 96% [21].

5. Прикладные аспекты мультикалорических материалов

Основным прикладным аспектом материалов с высокими значениями калорических эффектов является возможность создания на их основе альтернативных систем охлаждения и, поэтому базовой практической целью изучения мультиКЭ является исследование возможностей его применения для улучшения эффектив-

ности классических концепций твердотельного охлаждения, основанных на одиночных калорических эффектах. Однако интересные эффекты и явления, наблюдаемые в мультикалориках, позволяют расширить их практический потенциал от сенсорики до биомедицины.

Концепция мультикалорического охлаждения одной из первых была рассмотрена в работе [12], интерес к которой впоследствии актуализировался в качестве альтернативного подхода для улучшения эффективности твердотельных систем охлаждения. В настоящее время в экспериментальных исследованиях мультикалорических эффектов можно выделить следующие тенденции:

- поиск, получение и исследование новых мультикалорических материалов в том числе и композитов, состоящих из компонентов с исходными высокими значениями калорических эффектов, магнитоэлектрических и пьезоэлектрических параметров в области комнатных температур;
- развитие и совершенствование экспериментальных методик одновременного приложения постоянных и циклических внешних полей (магнитного, электрического и механического) в „природных“ мультикалориках.

В части разработки и совершенствования экспериментальных методик по изучению мультикалорических работ были предложены различные решения по измерению МКЭ под действием изотропного или одноосного сжатия [40,60,61].

Мультикалорический цикл охлаждения, основанный на комбинации приложенного магнитного поля и механической нагрузки предложен в работе [20] (рис. 8). Используемый подход способствует минимизации температурного гистерезиса и деградации МКЭ, что в

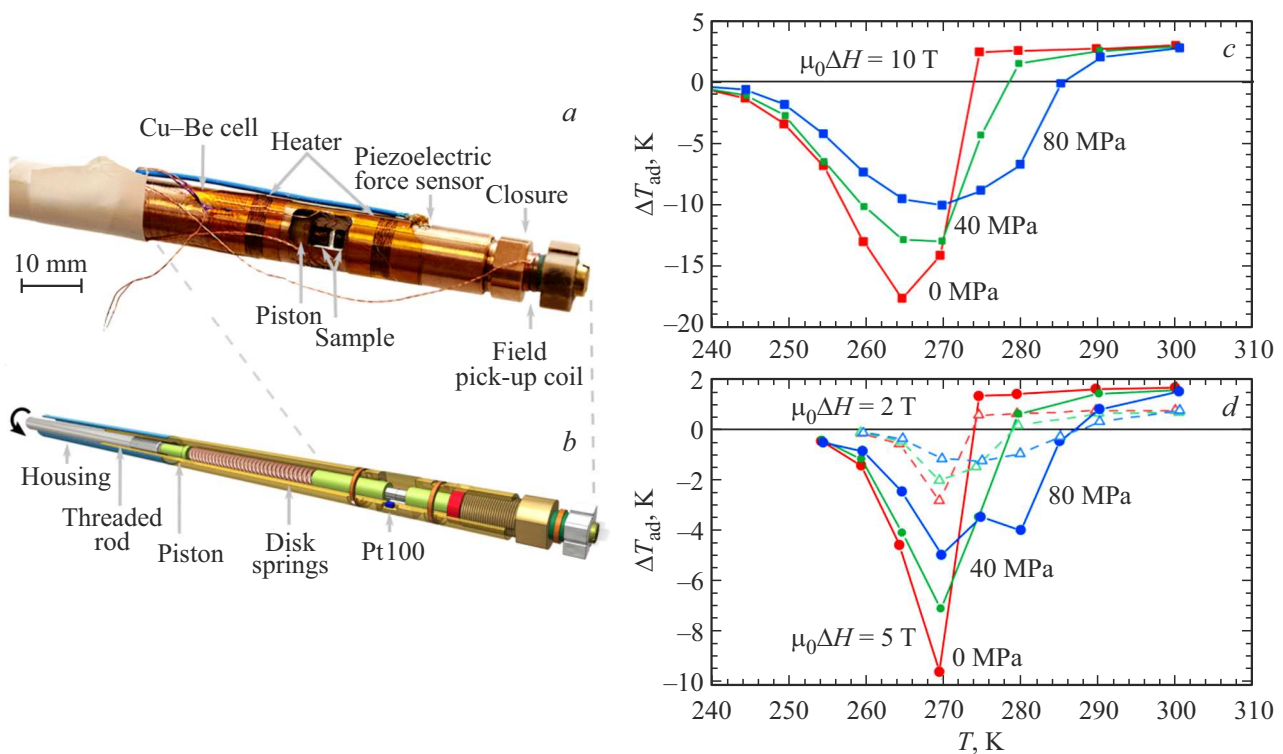


Рис. 9. Реальное (а) и цифровое (б) изображение измерительной вставки для мультикалорических исследований в импульсных магнитных полях под действием одноосного сжатия. Температурные зависимости адиабатического изменения температуры ΔT_{AD} в магнитных полях 10 (а), 2 и 5 (б) Т под действием одноосного сжатия [60].

конечном итоге позволит увеличить эффективность магнитного регенератора В работе [60] предложена экспериментальная установка для измерения адиабатического изменения температуры под одновременным воздействием импульсного магнитного поля до 10 Т и одноосного сжатия до 80 МПа (рис. 9, а–б). Путем комбинации величин прикладываемого магнитного поля и механической нагрузки была продемонстрирована возможность управления как величиной адиабатического изменения температуры ΔT_{AD} , так и шириной гистерезиса на примере сплава Гейслера Ni–Mn–Ti–Co (рис. 9, с–d). Измерения калорических и мультикалорических эффектов были проведены прямым методом, а использование импульсного магнитного поля позволит приблизить.

Оригинальная тест-система, позволяющая исследовать мультикалорические эффекты под магнитным полем и механическим воздействием была предложена в работе [61]. Конструкция установки позволяет исследовать изменение температуры мультикалорического материала при одновременном или последовательном воздействии магнитного поля до 1 Т и одноосного (изотропного) сжатия до 500 МПа.

Система для тестирования мультикалорических материалов состояла из следующих частей: постоянного магнита линейного перемещения, несущего каркаса, вставки для создания давления I , термоизолированной камеры 2 и системы управления и сбора данных (рис. 10, а–б).

Магнитное поле генерировалось цилиндрическим постоянным магнитом Хальбах типа б, магнитной индукцией в зазоре 1 Т. Магнит перемещался линейно вдоль оси цилиндра с помощью пневматического привода, который позволял ввести (вывести) образец в максимум (минимум) магнитного поля за время менее чем 0.1 с. Для создания механического напряжения была использована одноосная сервогидравлическая испытательная машина для механических тестов, которая позволяет стимулировать образец как статически, так и циклически с различными формами профиля нагрузки. Для проведения экспериментов с трехосевым сжатием была изготовлена специальная вставка давления (рис. 10, с). С использованием предложенной тест-системы путем измерения магнитокалорического, барокалорического и мультикалорического эффектов прямым методом на примере сплава Гейслера Ni–Mn–In, было показано, что мультивоздействие, сочетающее комбинацию внешних полей различной природы, позволяет достичь заданного результата при уменьшении используемого магнитного поля на 75% по сравнению одиночным МКЭ и механического напряжения на 30% по сравнению только с МехКЭ. Продемонстрированный подход может быть использован при модернизации прототипов твердотельных систем охлаждения, работающих на МКЭ, для достижения требуемых значений по охлаждаемой эффективности, но при меньшем значении магнитного поля.

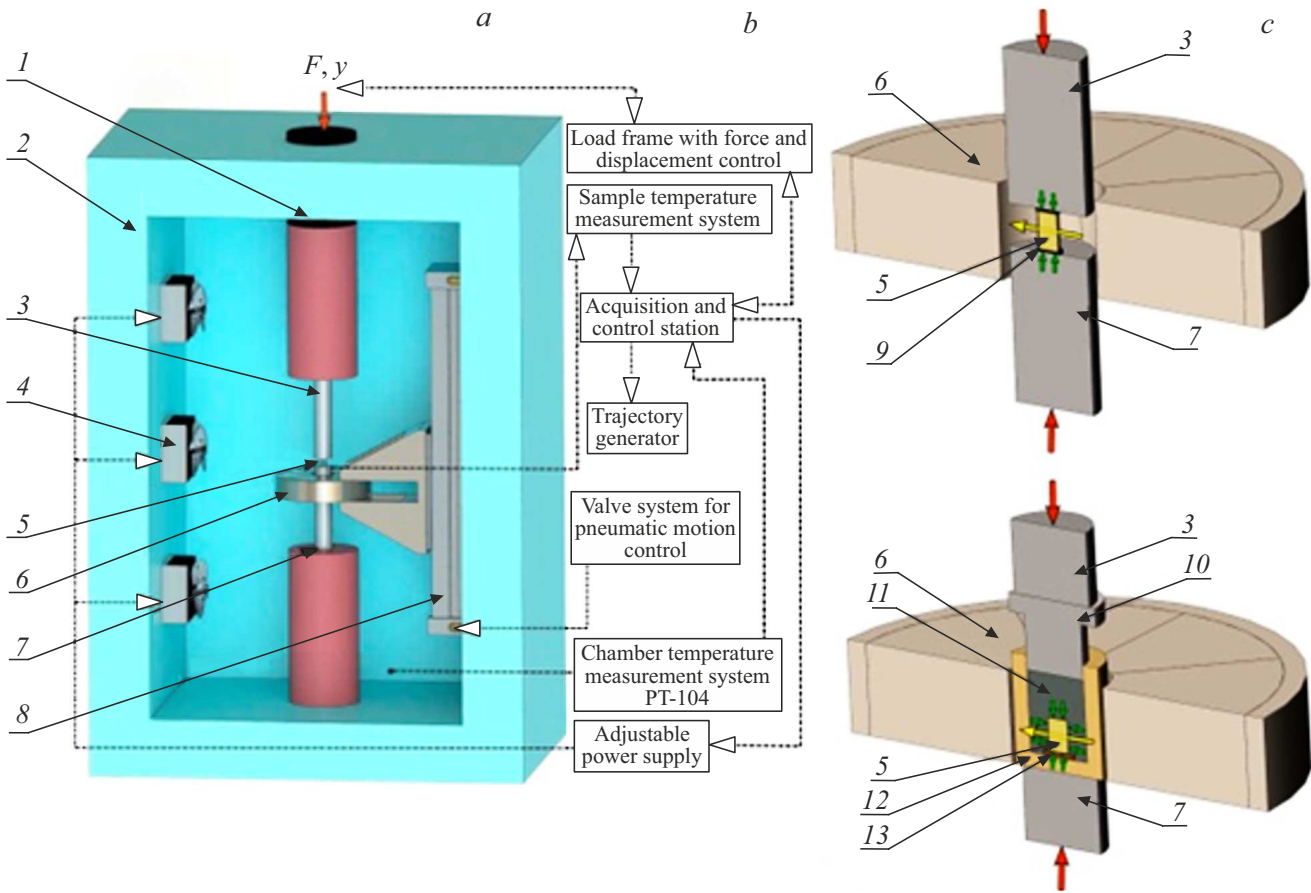


Рис. 10. Модель (a) и функциональная схема (b) тест установки для исследования мультикалорического эффекта и конфигурация нагрузочной системы для одноосной и трехосной механической стимуляции (c): 1 — нагрузочная система, 2 — термоизолированная камера, 3 — верхний штифт, 4 — система стабилизации температуры камеры, 5 — образец, 6 — постоянный магнит Хальбаха типа, 7 — нижний подвижный штифт, 8 — пневматическая система для линейного перемещения магнита Хальбаха типа, 9 — накладки скольжения, 10 — ячейка давления поршня, 11 — среда для изотропной передачи давления, 12 — ячейка давления, 13 — текстолитовая накладка. Красные линии соответствуют внешней механической нагрузке, желтые — магнитному полю, зеленые — силам, воздействующим на образец [61].

Это позволит сделать твердотельный холодильник более дешевым, за счет уменьшения массы, а, следовательно, и стоимости постоянного NdFeB магнита.

Оригинальная концепция на основе компактной магнитной системы малой индукции для систем твердотельного охлаждения была предложена в работе [62]. Исследуемый материал представлял собой композит, состоящий из терфенола $Tb_xDy_{1-x}Fe_2$ ($x \sim 0.3$, Terfenol-D), материала с гигантской магнитострикцией (до 4000 ppm) способного создавать усилие до 4000 Н и сплава с памятью формы с высокими значениями ЭлКЭ ($\Delta T_{AD} \sim 12.8$ К) [63]. В данном случае конечным эффектом является ЭлКЭ, а механическая нагрузка магнитоиндуцирована и создается за счет магнитострикции терфенола. Были получены высокие значения $\Delta T_{AD} \sim 4$ К с использованием маломощного источника магнитного поля 0.16 Т, что позволяет рассматривать данную систему для компактных систем твердотельного охлаждения (рис. 11).

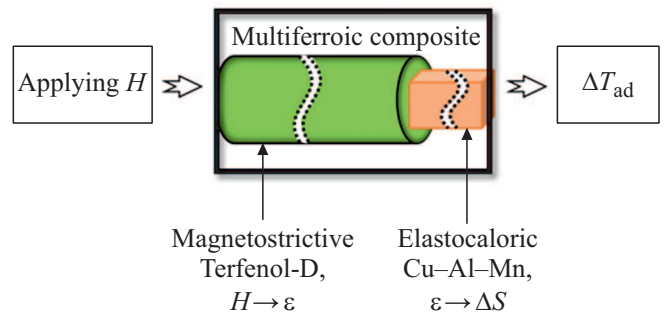


Рис. 11. Схема компактного устройства для мультикалорического охлаждения на основе эластокалорического эффекта, возникаемого в сплаве Cu–Al–Mn за счет механического воздействия магнитного материала Terfenol-D с гигантской магнитострикцией в результате приложения магнитного поля [62].

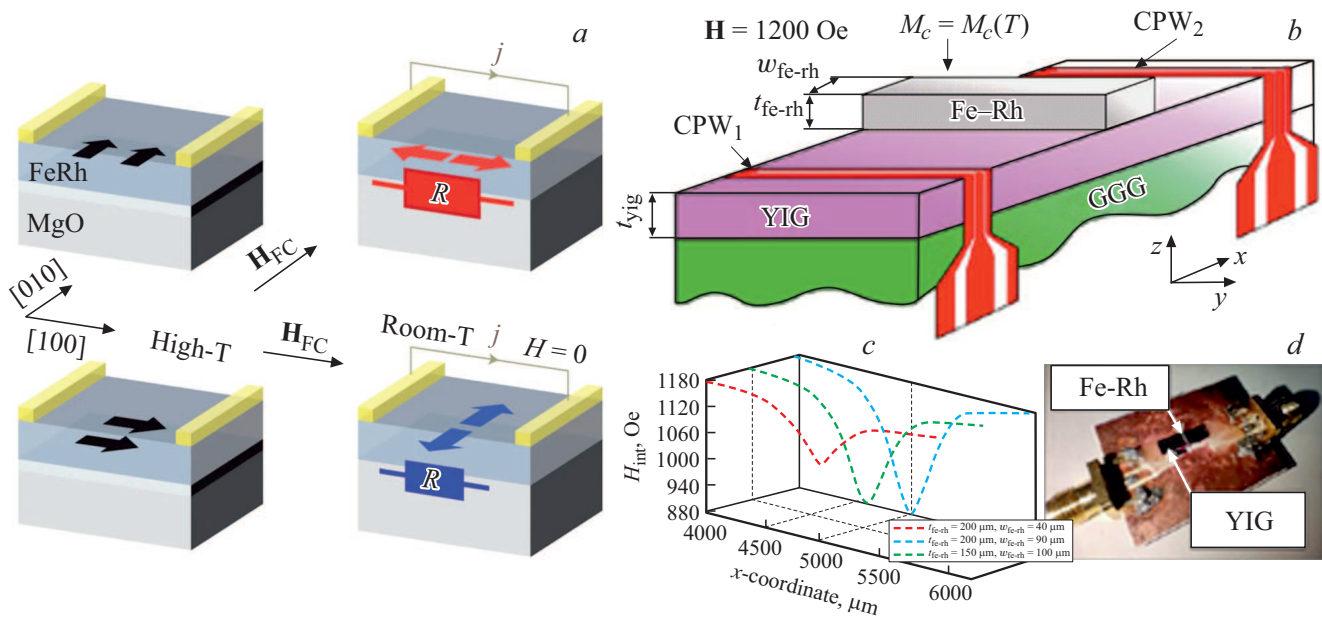


Рис. 12. Схематическое изображение принципа работы антиферромагнитного мемристора на основе пленок Fe–Rh/MgO (a) [70]. Схематическое изображение ЖИГ/Fe–Rh-структуры возбуждения и детекции управляемого спино-волнового транспорта (b). Профили внутреннего магнитного поля $H_{int}(x)$ для различных случаев геометрических параметров сплава Fe₄₈Rh₅₂ (t_{ferh} and w_{ferh}) (c) и фото экспериментального образца ЖИГ/Fe–Rh (d) [69].

Обзоры работ по изучению прикладных аспектов мультикалорических материалов показывают, что наиболее интересные и актуальные результаты получены на магнитных материалах с фазовым переходом I рода, чувствительных не только к магнитному полю, но и механическому воздействию. Возможность управления магнитными свойствами через механическое воздействие позволило рассматривать мультикалорики в качестве перспективных объектов для стрейнтроники — нового направления в физике и инженерии, использующее управление свойствами твердых тел путем контролируемой упругой деформации в качестве перспективного направления для электроники и биомедицины [64,65].

Для этих целей наиболее подходящим по температуре перехода и параметрам магнитного перехода является сплав основе Fe–Rh. Несмотря на наблюдаемые рекордные значения калорических эффектов семейство данных сплавов не пригодно для приложений в области твердотельного охлаждения вследствие их дороговизны. Тем не менее они могут найти свое применение в магнитной памяти, магнитоэлектронике, спинтронике и магнотонике, где не требуется больших объемов сплавов, а геометрия тонких пленок вполне совместима с требованиями планарной технологии [64,66,67]. Ниже приведен обзор некоторых приложений, построенных на основе уникальных магнитных свойства мультикалорического материала Fe–Rh. Стоит подчеркнуть, что в описанных ниже приложениях не используются калорические и мультикалорические эффекты, а основаны на особенностях их магнитных свойств (резкий АФМ–ФМ-переход,

узкий гистерезис, температура перехода в области комнатных температур и др.).

Концепция антиферромагнитного мемристора на основе пленок Fe–Rh/MgO представлена в работе [68]. Пленка Fe–Rh/MgO имеет АФМ–ФМ-переход в области 400 К и, следовательно, позволяет задавать различные коллективные направления для моментов Fe с помощью приложенного магнитного поля. При охлаждении до комнатной температуры устанавливается АФМ-порядок с направлением моментов, предопределенным приложенным магнитным полем в высокотемпературном ФМ-состоянии (рис. 12, a). Для электрического считывания используется АФМ-аналог анизотропного магнитосопротивления.

Двухслойная структура ЖИГ/Fe–Rh (рис. 12, b–d), состоящая из слоя железо-иттриевого граната (ЖИГ) и сплава Fe–Rh в качестве функционального элемента в планарных магнотонных сетях, выполняющих пространственно-частотное демultipлексирование и режим фильтрации спин-волновых мод предложена в работах [69,70]. Продemonстрировано, что такая структура способна управлять распространением спин-волновых мод за счет резкого изменения намагниченности Fe–Rh в области температуры магнитного фазового перехода, близкого к комнатной температуре. Группой этих же авторов продемонстрирована также возможность управления спино-волновым транспортом через обратный пьезоэффект, применяемый для управления магнитными свойствами мультикалориков [71]. Кроме того, спин-волновой сигнал может управляться посредством

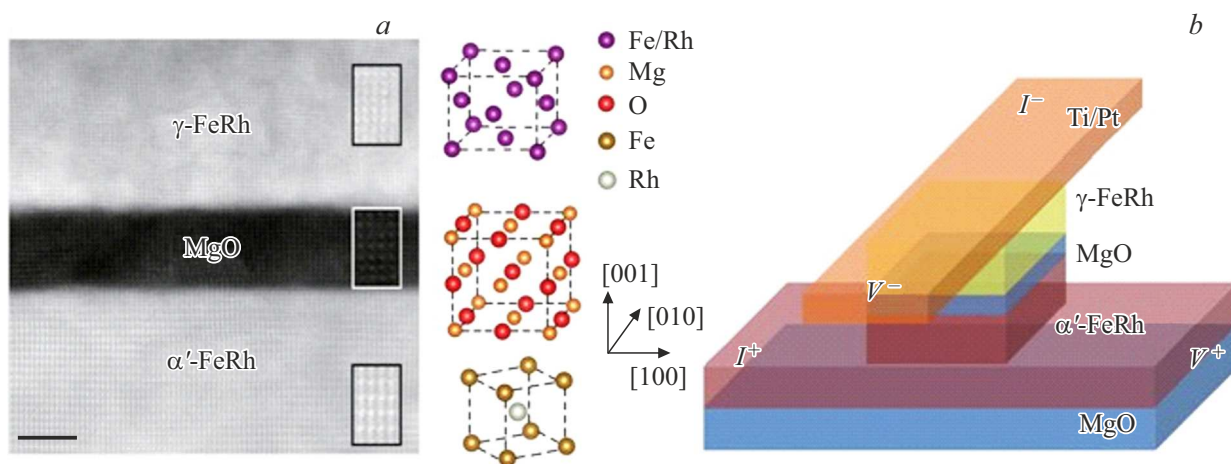


Рис. 13. Микроструктура и геометрия измерений гетероструктуры α' -FeRh/MgO/ γ -FeRh. (a) Поперечное ПЭМ-изображение гетероструктуры α' -FeRh/MgO/ γ -FeRh и схема кристаллической решетки α' -FeRh, MgO и γ -FeRh. Шкала имеет длину 2 nm. (b) Схема расположения образца и геометрия четырехконтактных измерений [72].

небольшого изменения температуры в пластине Fe–Rh, создаваемого посредством лазерного излучения.

В работе [72] предложен элемент с эффектом туннельного анизотропного магнитосопротивления на основе гетероструктуры α' -FeRh(30 nm)/MgO(2.7 nm)/ γ -FeRh(10 nm) осажденной на подложку MgO(001) (рис. 13, a–b). Полученная в такой структуре величина туннельного магнитосопротивления достигала до 20% при комнатной температуре.

Как показано выше, перспективы практического применения мультикалорических материалов связаны с энергоэффективными технологии для твердотельного охлаждения и решениями для микро (нано) электроники. Однако уникальные свойства этих материалов начали рассматриваться и в качестве перспективных объектов для биомедицинских приложений.

Сравнительно недавно было предложено [73,74] использовать мультикалорических материалов в биомедицинских целях для различных задач — от „классической“ магнитной гипертермии до выброса лекарств. Основная идея предложенной концепции заключается в использовании тепла выделяемого или поглощаемого в результате калорических эффектов для управления свойствами перспективных для биомедицины термочувствительных полимеров. Анализ имеющийся литературы по биомедицинским приложениям калорических и мультикалорических материалов показал, что наиболее оптимальны для этих целей магнитные материалы с ФП I рода, которые относятся к „природным“ мультикалорикам. Так, например, в работе [75] был предложен метод выброса лекарства за счет МКЭ путем изготовления композита из термочувствительного полимера и материала с гигантским обратным магнитокалорическим эффектом. В качестве термочувствительного полимера был предложен поли-N-изопропилакриламид (ПНИПАМ), который при температуре, близкой к тем-

пературе человеческого тела (выше 32°C) переходит из набухшего гидратированного состояния в „сморщенное“, вытесняя около 90 процентов содержащейся в нем жидкости, что потенциально позволяет применять его для направленного транспорта лекарственных средств и их управляемого высвобождения.

При включении магнитного поля за счет обратного МКЭ композит охлаждается и термочувствительный полимер переходит в набухшее (гелеобразное) состояние при котором происходит выброс загруженного

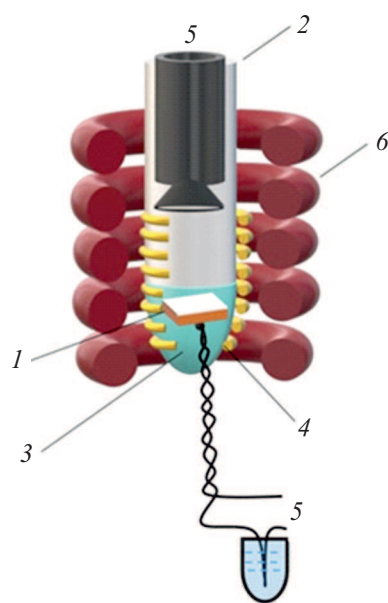


Рис. 14. Схема установки для *in situ* исследований термочувствительных композитов в магнитном поле (1 — образец, 2 — термоизолированная трубка, 3 — вода, 4 — нагреватель, 5 — термопара, 5 — видеокамера, 6 — источник магнитного поля [76].

в полимер лекарства. Такой эффект достигается путем подбора типов магнитокалорического материала и полимера, а величина ожидаемого полезного эффекта (выброс лекарства) контролируется амплитудой прикладываемого магнитного поля. Предложенный метод основан на приложении магнитного поля низкой частоты и высокой амплитуды, является одним из перспективных неинвазивных методов воздействия на носитель лекарства и более безопасен по сравнению с методом, когда применяется высокочастотное переменное магнитное поле. Работоспособность этой идеи *in situ* режиме была продемонстрирована в магнитном поле до 8 Т на примере смарт композита состоящего из термочувствительного полимера ПНИПАМ и классического магнитокалорического материала Gd [76].

Для этой цели была собрана специальная вставка, которая позволяет в режиме реального времени наблюдать за управлением свойствами термочувствительного полимерного композита через магнитное поле. Стоит отметить, что для управления свойствами могут быть использованы и другие калорические эффекты — ЭКЭ, МехКЭ путем подбора в качестве второй компоненты композита соответствующий по величине эффекта и температуре перехода материал, однако преимущество использования МКЭ заключается в том, что магнитное поле позволяет бесконтактно управлять свойствами полимера, а требуемое изменение температуры достигается при использовании коммерческих медицинских магнитных томографов.

Материалы с гигантским МКЭ в области физиологических температур в большей части относятся к мультикалорикам с фазовыми переходами первого рода (Fe–Rh, Ni–Mn–In, La–Fe–Si) и демонстрирует резкий прямой или обратный магнитоструктурный переход. Данное свойство может быть использовано для гипертермии с функцией автоконтроля, когда выше определенной температуры (например, 40°C) высокочастотный нагрев перестает работать (то есть происходит выключение эффекта) за счет перехода материала в парамагнитное состояние. Аналогичным образом может быть реализована функция включения за счет обратного магнитоструктурного перехода.

Возможность использования мультикалорических материалов для МРТ диагностики продемонстрирована в работах [77,78]. В работе [77] впервые предложено использование сплава Fe–Rh в качестве перспективного материала для меток МРТ контраста с функцией „автоотключения“ за счет резкого магнитного перехода из антиферромагнитного состояния в ферромагнитное в диапазоне физиологических температур. На примере мультикалорического сплава La–Fe–Si в форме порошка с прямым магнитным переходом показан механизм „авто включения“ для приложений МРТ. В обоих случаях температура перехода (температура „вкл/выкл“ эффекта) регулируется внешним магнитным полем.

Из известных мультикалорических материалов наиболее перспективными для биомедицинских приложений

являются соединения на основе сплава Fe–Rh. Данное предположение основано на следующих фактах:

- рекордное значение магнитокалорического эффекта (до $-4 - 6$ К/Т) в магнитных полях, которые уже используется в медицинской практике (например, магнитный томограф);

- температура фазового перехода находится области физиологических температур (30–40°C);

- температура и параметры может быть контролируются термообработкой, химически, давлением, магнитным полем; чувствительность перехода составляет примерно $-8 - 9$ К/Т;

- меньшая токсичность [79].

Преимущество использования мультикалорических материалов с выраженным МКЭ, заключается в возможности реализации активации эффекта сброса лекарства неинвазивным способом, в то время как реализация подхода с использованием ЭКЭ, ЭлКЭ или БКЭ, возможна только инвазивно, что требует подведения электрических проводов или прямой механический контакт.

6. Заключение

Обзор фундаментальных и прикладных аспектов мультикалориков позволяет нам сделать вывод о большом потенциале этих материалов. Материалы, которые первоначально рассматривались как объекты для твердотельного охлаждения, благодаря уникальности своих свойств, находят свое применение в различных областях — от стрейнтроники до биомедицины. На сегодняшний день наиболее хорошо изученные мультикалорики представляют собой магнитные материалы с фазовым переходом 1 рода. Современные аспекты в развитии этого направления находятся как в поиске перспективных мультикалорических материалов, так и разработке новых экспериментальных методов их исследования.

Финансирование работы

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-12-50347 „Экспансия“.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] A. Kitanovski, J. Tušek, U. Tomc, U. Plaznik, M. Ožbolt, A. Poredoš. Magnetocaloric energy conversion — From theory to applications (2015). <https://www.springer.com/gp/book/9783319087405>.
- [2] T. Gottschall, K.P. Skokov, M. Fries, A. Taubel, I. Radulov, F. Scheibel, D. Benke, S. Riegg, O. Gutfleisch. Adv. Energy Mater. 9, 1970130 (2019). DOI: 10.1002/aenm.201970130.

- [3] A.M. Tishin, Y.I. Spichkin. The magnetocaloric effect and its applications. CRC Press, Taylor and Francis Group (2016). DOI: 10.1887/0750309229.
- [4] A. Greco, C. Masselli. *Magnetochemistry* **6**, (2020). DOI: 10.3390/magnetochemistry6040067.
- [5] C. Cazorla. *Appl. Phys. Rev.* **6**, 041316 (2019). DOI: 10.1063/1.5113620.
- [6] E. Stern-Taulats, T. Castán, L. Mañosa, A. Planes, N.D. Mathur, X. Moya. *MRS Bull.* **43**, 295 (2018). DOI: 10.1557/mrs.2018.72.
- [7] A.A. Amirov. *Chelyabinsk Phys. Math. J.* **6**, 78 (2021). DOI: 10.47475/2500-0101-2021-1610 6.
- [8] M.M. Vopson. *Phys. B: Condens. Matter.* **513**, 103 (2017). DOI: 10.1016/j.physb.2017.02.034.
- [9] L. Mañosa, D. González-Alonso, A. Planes, E. Bonnot, M. Barrio, J.-L. Tamarit, S. Aksoy, M. Acet. *Nature Mater.* **9**, 478 (2010). DOI: 10.1038/nmat2731.
- [10] A. Planes, T. Castán, A. Saxena. *Phil. Mag.* **94**, 1893 (2014). DOI: 10.1080/14786435.2014.899438.
- [11] E. Stern-Taulats, T. Castán, A. Planes, L.H. Lewis, R. Barua, S. Pramanick, S. Majumdar, L. Mañosa. *Phys. Rev. B.* **95**, 104424 (2017). DOI: 10.1103/PhysRevB.95.104424.
- [12] M.M. Vopson. *Solid State Commun.* **152**, 2067 (2012). DOI: 10.1016/j.ssc.2012.08.016
- [13] A.C. Старков, И.А. Старков. *ЖЭТФ* **146**, 297 (2015). DOI: 10.7868/s0044451014080082.
- [14] И.Н. Флёрв, Е.А. Михалёва, М.В. Горев, А.В. Карташев. *ФТТ* **53**, 421 (2015).
- [15] A.P. Pyatakov, A.K. Zvezdin. *Phys.-Usp.* **55**, 557 (2012). DOI: 10.3367/ufne.0182.201206b.0593.
- [16] A.K. Zvezdin, A.P. Pyatakov. *Usp. Fiz. Nauk.* **174**, 465 (2004). DOI: 10.3367/UFNR.0174.200404n.0465.
- [17] N.A. Spaldin. *MRS Bull.* **42**, 385 (2017). DOI: 10.1557/mrs.2017.86.
- [18] M.M. Vopson. *J. Phys. D* **46**, 345304 (2013). DOI: 10.1088/0022-3727/46/34/345304.
- [19] A.A. Amirov, I.I. Makoed, D.M. Yusupov. *Chelyabinsk Phys. Math. J.* **5**, 2, 140 (2020). DOI: 10.24411/2500-0101-2020-15201.
- [20] T. Gottschall, A. Grácia-Condal, M. Fries, A. Taubel, L. Pfeuffer, L. Mañosa, A. Planes, K.P. Skokov, O. Gutfleisch. *Nature Mater.* **17**, 929 (2018). DOI: 10.1038/s41563-018-0166-6.
- [21] Y. Liu, L.C. Phillips, R. Mattana, M. Bibes, A. Barthélémy, B. Dkhil. *Nature Commun.* **7**, (2016). DOI: 10.1038/ncomms11614.
- [22] Q.B. Hu, J. Li, C.C. Wang, Z.J. Zhou, Q.Q. Cao, T.J. Zhou, D.H. Wang, Y.W. Du. *Appl. Phys. Lett.* **110** (2017). DOI: 10.1063/1.4984901.
- [23] H. Ursic, V. Bobnar, B. Malic, C. Filipic, M. Vrabelj, S. Drnovsek, Y. Jo, M. Wencka, Z. Kutnjak. *Sci. Rep.* **6** (2016). DOI: 10.1038/srep26629.
- [24] M. Balli, B. Roberge, P. Fournier, S. Jandl. *Crystals* **7** (2017). DOI: 10.3390/cryst7020044.
- [25] B. Sattibabu, A.K. Bhatnagar, K. Vinod, A. Mani. *Phys. B: Condens. Matter.* **514**, 37 (2017). DOI: 10.1016/j.physb.2017.03.024.
- [26] M. Balli, P. Fournier, S. Jandl, M.M. Gospodinov. *J. Appl. Phys.* **115**, 173904 (2014). DOI: 10.1063/1.4874943.
- [27] K. Dey, A. Indra, S. Majumdar, S. Giri. *J. Magn. Magn. Mater.* **435**, 15 (2017). DOI: 10.1016/j.jmmm.2017.03.068.
- [28] I.I. Makoed, A.A. Amirov, N.A. Liedienov, A.V. Pashchenko, K.I. Yanushkevich. *Solid State Sci.* **95**, 105920 (2019). DOI: 10.1016/j.solidstatesciences.2019.06.009.
- [29] I.I. Makoed, A.A. Amirov, N.A. Liedienov, A.V. Pashchenko, K.I. Yanushkevich, D.V. Yakimchuk, E.Y. Kaniukov. *J. Magn. Magn. Mater.* **489**, 165379 (2019). DOI: 10.1016/j.jmmm.2019.165379.
- [30] I.A. Starkov, A.S. Starkov. *Int. J. Solids Struct.* **100–101**, 187 (2016). DOI: 10.1016/j.ijsolstr.2016.08.015.
- [31] B. Ramachandran, M.S.R. Rao. *Appl. Phys. Lett.* **95**, 142505 (2009). DOI: 10.1063/1.3242411.
- [32] G.P. Zheng, S. Uddin, X. Zheng, J. Yang. *J. Alloys Compd.* **663**, 249 (2016). DOI: 10.1016/j.jallcom.2015.12.056.
- [33] A. Edström, C. Ederer. *Phys. Rev. Lett.* **124**, 167201 (2020). DOI: 10.1103/PhysRevLett.124.167201.
- [34] A. Zakharov. *Fiz. Met. Metalloved.* **24**, 84 (1967).
- [35] A.M. Aliev, A.B. Batdalov, L.N. Khanov, A.P. Kamantsev, V.V. Koledov, A.V. Mashirov, V.G. Shavrov, R.M. Grechishkin, A.R. Kaul, V. Sampath. *Appl. Phys. Lett.* **109**, 202407 (2016). DOI: 10.1063/1.4968241.
- [36] S.A. Nikitin, G. Myalikgulyev, A.M. Tishin, M.P. Annaorazov, K.A. Asatryan, A.L. Tyurin. *Phys. Lett. A* **148**, 363 (1990). DOI: 10.1016/0375-9601(90)90819-A.
- [37] E. Stern-Taulats, A. Planes, P. Lloveras, M. Barrio, J.-L. Tamarit, S. Pramanick, S. Majumdar, C. Frontera, L. Mañosa. *Phys. Rev. B* **89**, 214105 (2014). DOI: 10.1103/PhysRevB.89.214105.
- [38] S. Nikitin, G. Myalikgulyev, M. Annaorazov, A.L. Tyurin, R.W. Myndyev, S.A. Akopyan. *Phys. Lett. A* **171**, 234 (1992). DOI: 10.1016/0375-9601(92)90432-L.
- [39] A.A. Amirov, F. Cugini, A.P. Kamantsev, T. Gottschall, M. Solzi, A.M. Aliev, Y.I. Spichkin, V.V. Koledov, V.G. Shavrov. *J. Appl. Phys.* **127** (2020). DOI: 10.1063/5.0006355.
- [40] A. Grácia-Condal, T. Gottschall, L. Pfeuffer, O. Gutfleisch, A. Planes, L. Mañosa. *Appl. Phys. Rev.* **7**, 041406 (2020). DOI: 10.1063/5.0020755.
- [41] A. Chirkova, F. Bittner, K. Nenkov, N.V. Baranov, L. Schultz, K. Nielsch, T.G. Woodcock. *Acta Mater.* **131**, 31 (2017). DOI: 10.1016/j.actamat.2017.04.005.
- [42] F. Albertini, J. Kamarád, Z. Arnold, L. Pareti, E. Villa, L. Righi. *J. Magn. Magn. Mater.* **316**, 364 (2007). DOI: 10.1016/j.jmmm.2007.03.020.
- [43] E. Lovell, H.N. Bez, D.C. Boldrin, K.K. Nielsen, A. Smith, C.R.H. Bahl, L.F. Cohen. *Phys. Status Solidi — Rapid Res. Lett.* **11**, 1700143 (2017). DOI: 10.1002/pssr.201700143.
- [44] E. Stern-Taulats, P. Lloveras, M. Barrio, E. Defay, M. Egilmez, A. Planes, J.L. Tamarit, L. Mañosa, N.D. Mathur, X. Moya. *APL Mater.* **4**, 091102 (2016). DOI: 10.1063/1.4961598.
- [45] A. Chauhan, S. Patel, R. Vaish. *Acta Mater.* **89**, 384 (2015). DOI: 10.1016/j.actamat.2015.01.070.
- [46] C.W. Nan, M.I. Bichurin, S. Dong, D. Viehland, G. Srinivasan. *J. Appl. Phys.* **103**, 031101 (2008). DOI: 10.1063/1.2836410.
- [47] C. Binek, V. Burobina. *Appl. Phys. Lett.* **102**, 031915 (2013). DOI: 10.1063/1.4788690
- [48] I. Starkov, A. Amirov, L. Khanov, A. Starkov. *Ferroelectrics* **569**, 222 (2020). DOI: 10.1080/00150193.2020.1822680.
- [49] E. Mikhaleva, I. Flerov, A. Kartashev, M. Gorev, A. Cherepakhin, K. Sablina, N. Mikhashenok, N. Volkov, A. Shabanov. *J. Mater. Res.* **28**, 3322 (2013). DOI: 10.1557/jmr.2013.360.
- [50] E. Mikhaleva, E. Eremin, I. Flerov, A. Kartashev, K. Sablina, N. Mikhashenok. *J. Mater. Res.* **30**, 278 (2014). DOI: 10.1557/jmr.2014.369.

- [51] J. Ma, J. Hu, Z. Li, C.-W. Nan. *Adv. Mater.* **23**, 1062 (2011). DOI: 10.1002/adma.201003636.
- [52] A.A. Amirov, A.S. Starkov, I.A. Starkov, A.P. Kamantsev, V.V. Rodionov. *Lett. Mater.* **8**, 353 (2018). DOI: 10.22226/2410-3535-2018-3-353-357.
- [53] A.A. Amirov, V.V. Rodionov, I.A. Starkov, A.S. Starkov, A.M. Aliev. *J. Magn. Magn. Mater.* **470**, 77 (2019). DOI: 10.1016/j.jmmm.2018.02.064.
- [54] A.A. Amirov, I.A. Baraban, A.A. Grachev, A.P. Kamantsev, V.V. Rodionov, D.M. Yusupov, V.V. Rodionova, A.V. Sadovnikov. *AIP Adv.* **10**, 025124 (2020). DOI: 10.1063/1.5130026.
- [55] A.A. Amirov, T. Gottschall, A.M. Chirkova, A.M. Aliev, N.V. Baranov, K.P. Skokov, O. Gutfleisch. *J. Phys. D* **54** (2021). DOI: 10.1088/1361-6463/ac25ac.
- [56] R. Zhao, H. Huang, W. He, H. Wang, H.M. Jafri, J. Wang, X. Ma. *J. Alloys Compd.* **806**, 1491 (2019). DOI: 10.1016/j.jallcom.2019.07.291.
- [57] Y.Y. Gong, D.H. Wang, Q.Q. Cao, E.K. Liu, J. Liu, Y.W. Du. *Adv. Mater.* **27**, 801 (2015). DOI: 10.1002/adma.201404725.
- [58] R.O. Cherifi, V. Ivanovskaya, L.C. Phillips, A. Zobelli, I.C. Infante, E. Jacquet, V. Garcia, S. Fusil, P.R. Briddon, N. Guiblin, A. Mougin, A.A. Ůnal, F. Kronast, S. Valencia, B. Dkhil, A. Barthélemy, M. Bibes. *Nature Mater.* **13**, 345 (2014). DOI: 10.1038/nmat3870.
- [59] Q.B. Hu, J. Li, C.C. Wang, Z.J. Zhou, Q.Q. Cao, T.J. Zhou, D.H. Wang, Y.W. Du. *Appl. Phys. Lett.* **110**, 222408 (2017). DOI: 10.1063/1.4984901.
- [60] T. Gottschall, E. Bykov, A. Grácia-Condal, B. Beckmann, A. Taubel, L. Pfeuffer, O. Gutfleisch, L. Mañosa, A. Planes, Y. Skourski, J. Wosnitza. *J. Appl. Phys.* **127**, 185107 (2020). DOI: 10.1063/5.0006079.
- [61] A. Czernuszewicz, J. Kaleta, D. Lewandowski. *Energy Convers. Manag.* **178**, 335 (2018). DOI: 10.1016/j.enconman.2018.10.025.
- [62] H. Hou, P. Finkel, M. Staruch, J. Cui, I. Takeuchi. *Nature Commun.* **9**, 4075 (2018). DOI: 10.1038/s41467-018-06626-y.
- [63] A.G. Olabi, A. Grunwald. *Mater. Des.* **29**, 469 (2008). DOI: 10.1016/j.matdes.2006.12.016.
- [64] A.A. Bukharaev, A.K. Zvezdin, A.P. Pyatakov, Y.K. Fetisov. *Usp. Fiz. Nauk* **188**, 1288 (2018). DOI: 10.3367/ufnr.2018.01.038279.
- [65] Ю.И. Головин, А.О. Жигачев, Д.Ю. Головин, С.Л. Грибановский, А.В. Кабанов, Н.Л. Клячко. *Изв. РАН. Сер. физ.* **84**, 988 (2020). DOI: 10.31857/s0367676520070108.
- [66] S.A. Nikitov, A.R. Safin, D.V. Kalyabin, A.V. Sadovnikov, E.N. Beginin, M. V. Logunov, M.A. Morozova, S.A. Odintsov, S.A. Osokin, A.Y. Sharaevskaya, Y.P. Sharaevsky. *Usp. Fiz. Nauk* **190** (2020). DOI: 10.3367/ufnr.2019.07.038609.
- [67] A. Fert. *Usp. Fiz. Nauk* **178**, 1336 (2008). DOI: 10.3367/ufnr.0178.200812f.1336.
- [68] X. Marti, I. Fina, C. Frontera, J. Liu, P. Wadley, Q. He, R.J. Paull, J.D. Clarkson, J. Kudrnovský, I. Turek, J. Kuneš, D. Yi, J.H. Chu, C.T. Nelson, L. You, E. Arenholz, S. Salahuddin, J. Fontcuberta, T. Jungwirth, R. Ramesh. *Nature Mater.* **13**, 367 (2014). DOI: 10.1038/nmat3861.
- [69] S.A. Odintsov, A.A. Amirov, A.P. Kamantsev, A.A. Grachev, V.V. Rodionova, A.V. Sadovnikov. *IEEE Trans. Magn.* (2021). DOI: 10.1109/TMAG.2021.3085402.
- [70] С.А. Одинцов, А.А. Амиров, А.А. Грачев, В.В. Родионова, А.В. Садовников. *ФТТ* **63**, 1317 (2021). DOI: 10.21883/ftt.2021.09.51307.24h.
- [71] A.A. Grachev, O. V. Matveev, M. Mruczkiewicz, M.A. Morozova, E.N. Beginin, S.E. Sheshukova, A.V. Sadovnikov. *Appl. Phys. Lett.* **118**, 262405 (2021). DOI: 10.1063/5.0051429.
- [72] X.Z. Chen, J.F. Feng, Z.C. Wang, J. Zhang, X.Y. Zhong, C. Song, L. Jin, B. Zhang, F. Li, M. Jiang, Y.Z. Tan, X.J. Zhou, G.Y. Shi, X.F. Zhou, X.D. Han, S.C. Mao, Y.H. Chen, X.F. Han, F. Pan. *Nature Commun.* **8** (2017). DOI: 10.1038/s41467-017-00290-4.
- [73] V.I. Zverev, A.P. Pyatakov, A.A. Shtil, A.M. Tishin. *J. Magn. Magn. Mater.* **459**, 182 (2018). DOI: 10.1016/j.jmmm.2017.11.032.
- [74] A.M. Tishin, Y.I. Spichkin, V.I. Zverev, P.W. Egolf. *Int. J. Refrig.* **68**, 177 (2016). DOI: 10.1016/j.ijrefrig.2016.04.020.
- [75] A.M. Tishin, J.A. Rochev, A.V. Gorelov. *US patent 9,017,713,B2*, приоритет от 13.10.2006 (2015).
- [76] A.A. Amirov, D.M. Yusupov, E.K. Murliev, C.A. Gritsenko, A.M. Aliev, A.M. Tishin. *Mater. Lett.* **304**, 130626 (2021). DOI: 10.1016/j.matlet.2021.130626.
- [77] M. Barbic, S.J. Dodd, H.D. Morris, N. Dilley, B. Marcheschi, A. Huston, T.D. Harris, A.P. Koretsky. *Magn. Res. Med.* **81**, 2238 (2019). DOI: 10.1002/mrm.27615.
- [78] M. Barbic, S.J. Dodd, H. ElBidweihy, N.R. Dilley, B. Marcheschi, A.L. Huston, H.D. Morris, A.P. Koretsky. *Magn. Res. Med.* **85**, 506 (2021). DOI: 10.1002/mrm.28400.
- [79] Y. Cao, Y. Yuan, Y. Shang, V.I. Zverev, R.R. Gimaev, R. Barua, R.L. Hadimani, L. Mei, G. Guo, H. Fu. *J. Mater. Sci.* **55**, 13363 (2020). DOI: 10.1007/s10853-020-04921-y.

Редактор Т.Н. Василевская