

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В. ЛОМОНОСОВА

На правах рукописи

Зверев Владимир Игоревич

**Магнитотепловые свойства тяжелых редкоземельных металлов,
сплавов на основе Fe-Rh, наночастиц ферромагнитных оксидов в
области фазовых переходов**

1.3.12 (01.04.11) – «Физика магнитных явлений»

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
доктора физико-математических наук

Москва – 2021

Работа выполнена на кафедре магнетизма физического факультета МГУ имени М.В.Ломоносова

- Научный консультант** – *Перов Николай Сергеевич, доктор физико-математических наук, профессор*
- Официальные оппоненты** – *Мушников Николай Варфоломеевич, доктор физико-математических наук, профессор, академик РАН, ФГБУН ИФМ УрО РАН, директор института*
Кольчугина Наталья Борисовна, доктор технических наук, ФГБУН ИМЕТ РАН, ведущий научный сотрудник
Ховайло Владимир Васильевич, доктор физико-математических наук, доцент, НИТУ «МИСиС», профессор кафедры функциональных наносистем и высокотемпературных материалов

Защита диссертации состоится «17» февраля 2022 г. в 15 часов 00 минут на заседании диссертационного совета МГУ.01.18 Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова по адресу: 119991, Москва, Ленинские горы, 1, стр. 8, криогенный корпус, конференц-зал.

E-mail: perov@magn.ru

С диссертацией можно ознакомиться в отделе диссертаций научной библиотеки МГУ имени М.В. Ломоносова (Ломоносовский просп., д. 27) и на сайте ИАС «ИСТИНА»: <http://istina.msu.ru/dissertations/402490206/>.

Автореферат разослан «__» декабря 2021 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат физико-математических наук

Т.Б. Шапаева

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Общепризнанным трендом развития современной науки является, во-первых, междисциплинарность исследований, а, во-вторых, что особенно касается точных наук, преимущественно прикладной характер решаемых задач, что подчеркивается в стратегии научно технологического развития Российской Федерации[1].

В области физики конденсированного состояния вещества и ее подраздела – физики магнитных явлений – эти тренды проявляются наиболее ярко, так как, с одной стороны, во второй половине XX века уже был создан значительный задел в отдельных разделах науки о магнетизме, и поэтому для проведения прорывных, перспективных исследований необходимо тесное взаимодействие научных коллективов, работающих не только в области экспериментальной физики, но и суперкомпьютерных вычислений и машинного обучения (моделирование новых материалов и их свойств), прикладной химии (синтез таких материалов в виде образцов для экспериментальных исследований), комплексной характеристики материалов с использованием современных экспериментальных методик. Проведение исследований подобного уровня чрезвычайно важно для изучения свойств вновь синтезируемых и открытия новых свойств уже исследованных материалов, что, в свою очередь, расширяет области применения изучаемых объектов. В этом смысле физика магнитных явлений является в большей степени экспериментальной, прикладной наукой, тогда как чисто теоретические работы, особенно в последние десятилетия, в ней довольно редки. Развитие смежных наук (материаловедения, химии, нанотехнологии), а также появление современных высокоинформативных лабораторно-исследовательских комплексов позволяет одновременно анализировать как объемные, так и локальные магнитные свойства на одних и тех же образцах. Выбор в качестве объектов исследования различных по своим физико-химическим свойствам веществ потребовал реализации вышеназванного комплексного экспериментального подхода в ходе выполнения настоящей работы.

Актуальность темы исследования. Действенным инструментом повышения эффективности изучения магнитных материалов является экспериментальное измерение и анализ их магнитотепловых свойств в силу фундаментальной взаимосвязи, существующей между электронной, решеточной и магнитными подсистемами материала при проявлении того или иного магнитотеплового свойства. Под термином магнитотепловые в данной работе понимаются магнитокалорический эффект (МКЭ), магнитные вклады в теплоемкость и энтропию, а также специальные параметры, введенные для характеристики нагрева магнитных наночастиц [2,3]: удельная мощность поглощения (SAR) и собственная мощность потерь (ILP). Указанные параметры объединяют в себе информацию о ключевых свойствах магнитного материала: намагниченности, теплоемкости, магнитной восприимчивости. Знание данных свойств и их зависимостей от внешних факторов позволяет полностью

охарактеризовать изучаемый материал и составить максимально полное представление о возможности его практического применения.

В ряду магнитотепловых свойств отдельно необходимо отметить магнитокалорический эффект в силу его наибольшей чувствительности к фазовым переходам в магнитных материалах, а также перспективам практического использования эффекта, связанным с построением магнитных холодильных и тепловых машин, применением в медицине, получением сверхнизких температур и др. [4–7] Важно отметить, что максимальных величин магнитотепловые свойства достигают в области магнитных фазовых переходов [8], которые и изучаются в настоящей работе в различных магнитных материалах.

В связи с этим автору представлялось логичным изучить данные явления в нескольких видах магнитных материалов, которые можно рассматривать в качестве модельных, и, соответственно, распространить полученные результаты на более широкие классы функциональных материалов. С этой точки зрения для анализа были выбраны тяжелые редкоземельные металлы (гадолиний, тербий, диспрозий, гольмий, эрбий, тулий); сплавы на основе Fe-Rh, микро- и наночастицы ферромагнитных оксидов. Важно отметить, что кроме, собственно, МКЭ, который послужил причиной обращения к изучению данных материалов, в них наблюдается целый ряд других магнитотепловых явлений.

Редкоземельные металлы в настоящее время используются во всех без исключения отраслях промышленности. По оценкам экспертов, потребность промышленности в химических соединениях на их основе сохранит тенденцию к росту на протяжении ближайших десятков лет. Вместе с тем, практическое использование высокочистых металлов редкоземельной группы требует максимально точного понимания физико-химических свойств металлов, в особенности, магнитных. Несмотря на определенное снижение интереса к изучению высокочистых монокристаллов РЗМ в последнее десятилетие, в ряде научных групп (Лаборатория г. Эймс (Университет штата Айова), МГУ им. М.В. Ломоносова, ИФМ им. М.Н. Михеева УрО РАН, ИМЕТ РАН им. А.А. Байкова) по-прежнему проводятся высококласные исследования на высокочистых образцах металлов.

Тяжелые РЗМ испытывают множество фазовых переходов между совершенно различными магнитными состояниями, критические температуры которых зачастую находятся весьма близко друг от друга и, в основном, в низкотемпературной области. Данное обстоятельство ограничивает практическое применение изученных в настоящей работе в «рабочей» области около комнатных температур.

Сплавы FeRh с соотношением атомов железа и родия около 1:1 проявляют максимальные значения МКЭ из всех известных на сегодняшний день магнитокалорических материалов. Величины изменения магнитной части энтропии и адиабатического изменения температуры втрое превышают соответствующие значения, наблюдаемые в металлическом гадолинии. Более того, эквиатомный сплав железо-родий претерпевает единственный фазовый

переход первого рода АФМ-ФМ в области около комнатных температур. В этом смысле данный сплав является модельным соединением, по аналогии с модельным гадолинием, который испытывает единственный фазовый переход второго рода. Соответственно, данный материал интересен как с фундаментальной точки зрения, так как позволяет прояснить механизм магнитно-структурного фазового перехода первого рода, так и с прикладной, поскольку величина МКЭ в нем в полтора-два раза выше соответствующих значений в других материалах, проявляющих гигантский МКЭ: $Gd_5Si_{4-x}Ge_x$ [9], $La(Fe_xSi_{1-x})$ [10], $MnFeP(As,Ge)$ [11].

При этом, диапазон химических составов, магнитных полей и температур, в котором бинарные сплавы семейства железо-родий проявляют необходимые для практического применения магнитотепловые свойства, довольно узок. Кроме того, родий является одним из самых дорогих металлов в мире в настоящее время, что также существенно затрудняет его широкое использование даже в лабораторных условиях. В связи с этим актуален поиск сплавов, обладающих гигантским МКЭ, но не имеющих в своем составе родия. Таким образом, исследование характера изменений МКЭ и других магнитотепловых свойств при замещении родия более доступными материалами (в трехкомпонентных сплавах на основе Fe-Rh) также весьма актуально.

В связи с вышесказанным целесообразно предложить относительно новую область применения изучаемых магнитотепловых явлений (в отличие от ставшей классической области магнитного охлаждения и разработки магнитных тепловых машин), а именно, медицинские приложения.

В используемых на сегодняшний день методиках гипертермии (общая гипертермия, локальная гипертермия с использованием радиочастотного и микроволнового излучения, ультразвука) нагрев опухоли вызывает также и существенное повышение температуры соседних здоровых тканей. Для контроля теплового режима проводится измерение температуры с помощью датчиков, вводимых в область воздействия. Таким образом, основными недостатками используемых в настоящее время методик гипертермии являются низкая селективность воздействия, а также инвазивный метод контроля температуры [12]. Актуально провести изучение магнитных материалов в виде микро- и наночастиц с уникальными магнитотепловыми свойствами, которые могут найти применение в методе магнитожидкостной гипертермии (МЖГ).

Среди различных способов применения магнитокалорического эффекта особенный интерес представляет технология адресной доставки лекарственных средств. Процесс удаленной, неинвазивной доставки лекарств в пораженные органы или ткани человека является одной из актуальных проблем, стоящих перед наукой в настоящее время. Существующие технологии частично ограничены из-за их неспособности эффективно срабатывать в естественных условиях в отсутствие местного имплантированного источника тепла, невозможности воспроизводимого выпуска в течение нескольких тепловых циклов, медленного ответа на стимулы, их неспособности динамически регулировать дозирование препарата в соответствии с потребностями пациента.

Соответственно, целесообразно разработать и изучить термодинамические характеристики магнитокалорического материала для покрытия имплантатов и носителей лекарственных средств, который позволит управлять количеством и временем высвобождения лекарственного препарата.

Содержание настоящей работы является логическим продолжением исследований МКЭ и магнитокалорических материалов, проводившихся на физическом факультете Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова под руководством профессоров Белова К.П., Левитина Р.З., Звездина А.К., Никитина С.А., Васильева А.Н., Тишина А.М. [13–27].

Цель исследования. Цель диссертационной работы заключается в выявлении, с использованием теоретико-экспериментального подхода, физических механизмов, ответственных за поведение магнитотепловых свойств в области фазовых переходов в тяжелых редкоземельных металлах, сплавах на основе Fe-Rh и наночастицах ферромагнитных оксидов, а также в определении закономерностей изменения их магнитотепловых характеристик.

Для достижения поставленной цели решались **следующие задачи:**

1. Проанализировать текущее состояние исследований магнитокалорического эффекта и определить подходы к созданию новых магнитокалорических материалов для практического применения. Предложить теоретическую модель, позволяющую оценить максимально возможное значение МКЭ в ферромагнитных материалах. Построить феноменологическую универсальную кривую адиабатического изменения температуры, определяемого прямым методом. Проверить процедуру построения на всех тяжелых РЗМ и в составе экспериментальной установки по прямому определению МКЭ.
2. Провести теоретический анализ электронных и магнитных характеристик тяжелых редкоземельных металлов с использованием расчетов из первых принципов и в рамках модели среднего поля. Провести экспериментальные исследования полевых и температурных зависимостей магнитотепловых свойств объемных монокристаллических образцов тяжелых редкоземельных металлов. Сравнить полученные экспериментальные результаты с данными вычислений. Выявить закономерности поведения магнитотепловых характеристик и магнитного упорядочения, характерные для всего ряда тяжелых РЗМ, в том числе, в зависимости от наличия химических примесей.
3. Разработать теоретическую модель для описания механизма магнитно-структурного фазового перехода первого рода АФМ-ФМ в сплавах на основе Fe-Rh. Провести экспериментальные исследования полевых и температурных зависимостей магнитотепловых и структурных свойств объемных образцов бинарных околоэквиатомных сплавов железо-родий. Изучить

влияние температурной обработки, метода изготовления и структурных дефектов образцов на воспроизводимость и величину магнитотепловых свойств в бинарных околоэкваторных сплавах железо-родий.

4. Провести теоретический анализ электронных и магнитных характеристик трехкомпонентных сплавов железо-родий-палладий с использованием расчетов из первых принципов. Провести экспериментальные исследования полевых и температурных зависимостей магнитотепловых и структурных свойств объемных образцов трехкомпонентных сплавов железо-родий-палладий. Проанализировать явление сосуществования АФМ и ФМ фаз в области фазового перехода первого рода.
5. Провести математическое моделирование нагрева ферромагнитных частиц всех известных составов, заявленных в качестве перспективных для применения в методе магнитожидкостной гипертермии. Экспериментально изучить магнитотепловые и структурные свойства магнитных наночастиц гадолиния, сплава железо-родий, лантан-стронциевых манганитов, цинк-марганцевых ферритов. Определить физические механизмы, ответственные за максимальный нагрев частиц для применения в методе магнитожидкостной гипертермии. Теоретически и экспериментально изучить магнитотепловые свойства функционального покрытия на основе частиц сплава железо-родий для применения в методе адресной доставки лекарственных средств.

Положения, выносимые на защиту:

1. Теоретическое значение максимального удельного магнитокалорического эффекта (адиабатического изменения температуры) в идеальном материале, испытывающем фазовый переход второго рода, составляет 18 К/Тл. Данная величина недостижима в реальных магнитокалорических материалах, для которых теоретическая оценка максимального удельного МКЭ составляет $8 \div 9$ К/Тл.
2. Адиабатическое изменение температуры в области фазовых переходов второго рода для каждого из тяжелых редкоземельных металлов (от гадолиния до тулия) может быть описано предложенной феноменологической универсальной кривой.
3. Теоретические и экспериментальные магнитные фазовые диаграммы, построенные для направления легкого намагничивания тяжелых редкоземельных металлов, от тербия до тулия, демонстрируют закономерное поведение спинового упорядочения в зависимости от величины внешнего магнитного поля и температуры. Оно заключается в виде одинаковых для различных

тяжелых РЗМ последовательности и относительного расположения в пространстве (H, T) следующих состояний: 1) коллинеарное ферромагнитное упорядочение; 2) спиральное антиферромагнитное упорядочение; 3) промежуточные магнитные фазы (веер, веер со структурой геликоида, структуры типа спиновой проскальзывания); 4) парамагнитная (магнитнонеупорядоченная) фаза.

4. Примеси химических элементов (газовые, $3d$ и $4f$ элементы) в тяжелых РЗМ затрудняют перестройку магнитной структуры, что приводит к понижению температур магнитных фазовых переходов и увеличению значений критических полей. Наличие локальных спиновых дефектов антиферромагнитного упорядочения (структуры типа спиновой проскальзывания) и многообразие магнитных «аллотропных» модификаций тяжелых РЗМ обусловлено влиянием примесей.
5. Причиной магнитно-структурного фазового перехода первого рода АФМ-ФМ в бинарных экваторных сплавах FeRh является появление ненулевого магнитного момента на атомах родия ($0.9 \mu_B$) при одновременном увеличении объема решетки (на 1 %) в сочетании с уменьшением обменного взаимодействия между подрешетками железа и родия (характеризуемого абсолютным значением обменного интеграла J_{12}). Расчетное теоретическое значение температуры фазового перехода первого рода модельного экваторного сплава составляет 405 К.
6. Достижение максимальных и воспроизводимых магнитотепловых свойств в сплавах на основе FeRh определяется их фазовым составом, зависящим от условий синтеза (скорости охлаждения): в быстро закаленном сплаве содержание фазы B2 (ОЦК типа CsCl) составляет не менее 93 %, тогда как в отожженном сплаве наблюдается значительное количество гранцентрированной кубической парамагнитной гамма-фазы (до 40 %). Быстрая закалка методом погружения в воду (в отличие от медленного охлаждения в течение $48 \div 72$ ч) всегда приводит к резкому фазовому АФМ-ФМ переходу, то есть существенному изменению намагниченности из-за смены антиферромагнитного порядка на ферромагнитный (максимальный скачок намагниченности составляет около 130 emu/g для образца состава $\text{Fe}_{49}\text{Rh}_{51}$), что, в свою очередь, обеспечивает гигантское значение МКЭ, не менее $3 \div 4 \text{ K/Тл}$.
7. В бинарных околоэкваторных и трехкомпонентных (легированных палладием) сплавах на основе Fe-Rh наблюдается явление гистерезиса полевой зависимости магнитокалорического эффекта: конечная температура при полном цикле изменения магнитного поля не возвращается к начальному значению при переходе АФМ-ФМ, и возвращается при обратном переходе ФМ-АФМ. Для объяснения эффекта предложена количественная

теоретическая модель, в которой свободная энергия бинарного сплава железо-родий учитывает неидеальность стехиометрического состава реальных образцов, путем введения в модель динамических (изменяющихся во времени) параметров АФМ и ФМ упорядочения, учитывающих степень замещения в бинарном сплаве части атомов железа атомами родия и наоборот.

8. Явление сосуществования АФМ и ФМ фаз при фазовом переходе первого рода АФМ-ФМ в трехкомпонентных сплавах железо-родий-палладий наблюдается в температурном интервале 290 К ÷ 320 К при нагревании и 275 К ÷ 310 К при охлаждении. Пространственный масштаб одновременного существования областей АФМ и ФМ упорядочения составляет менее 15 мкм. Переход при нагревании в случае использования образцов кубической формы и направления внешнего магнитного поля перпендикулярно исследуемой грани куба всегда начинается с краев образца и из центра в случае охлаждения, что свидетельствует о доминирующем влиянии размагничивающего поля, а не микроструктуры, на пространственные характеристики фазового перехода АФМ-ФМ в сплавах Fe-Rh.
9. В суперпарамагнитных наночастицах $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_3$, нагреваемых за счет механизмов релаксации Нееля и Броуна и за счет потерь на гистерезис, наибольшая эффективность нагрева наблюдается для наночастиц среднего размера (37 ÷ 50 нм) в диапазоне температур $T_c > T > T_b$, то есть, в магнитно разблокированном состоянии. Температура блокировки суперпарамагнитных частиц является естественным ограничением возможного перегрева тканей в случае применения в методе магнитожидкостной гипертермии.
10. Из изученных в работе наночастиц максимальный нагрев при соблюдении критерия Брезовича и близости критических температур к комнатной на клетках линии K562 (опухолевые миелоциты, образующие вид миелоидного лейкоза) демонстрируют наночастицы $\text{Zn}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{Fe}_2\text{O}_4$. Изученный состав является наиболее перспективным для применения в методе магнитожидкостной гипертермии.

Научная новизна работы. Магнитные фазовые диаграммы тяжелых РЗМ были впервые построены с использованием результатов нескольких экспериментальных методик и расчетных данных. Впервые показана линейная зависимость температуры Нееля высокочистых объемных тяжелых РЗМ от функции де Жана $G^{2/3}$. Проведены первые с 1997 года [28] эксперименты по дифракции нейтронов на высокочистых монокристаллических образцах гольмия.

Разработана модель динамики магнитного фазового перехода в объемных образцах бинарного сплава железо-родий, которая позволяет отделить друг от

друга процессы нуклеации, роста и объединения ФМ кластеров по данным релаксационных зависимостей намагниченности.

Впервые определены основные параметры магнитных структур, существующих в сплавах железо-родий, легированных палладием. Получены температурные зависимости параметров кристаллической решетки, магнитного момента атомов Fe, объемных долей магнитных фаз в области АФМ-ФМ перехода как в процессе нагрева, так и охлаждения. Построены магнитные фазовые диаграммы сплавов железо-родий, в том числе, легированных палладием, в зависимости от концентрации палладия.

Основываясь на результатах этой работы и уже опубликованных данных, впервые выдвигается предположение, что тенденция к увеличению или уменьшению объемной доли гамма-фазы в сплавах $Fe_{49}Rh_{51-x}M_x$ определяется размером третьего (легирующего) атома.

На основе модели линейной восприимчивости предложен теоретический подход к оценке возможности применения ряда составов магнитных наночастиц в методе магнитожидкостной гипертермии. Подобный унифицированный модельный анализ перспективных наночастиц выполнен впервые в мире. Изучение дополнительного нагрева магнитных наночастиц за счет магнитокалорического эффекта ранее в России не проводилось. Кроме используемого механизма разогрева, принципиальной особенностью, отличающей предлагаемый подход от разрабатываемых другими группами методов МЖГ, является неинвазивный контроль максимальной температуры нагрева за счет использования температуры блокировки суперпарамагнитных наночастиц. Впервые изготовлены магнитные покрытия для медицинских изделий с возможностью контролируемой десорбции препарата из полимерной матрицы путем управления состоянием покрытия с помощью внешнего магнитного поля (в мире существуют аналоги только с возможностью естественной десорбции или управляемые ИК-, СВЧ-, гамма-излучением).

Практическая значимость работы. Анализ существующих в мире магнитокалорических материалов выявил тенденцию к полному отказу от применения материалов, содержащих токсичные, дефицитные и драгоценные элементы. Оценка максимально возможного значения величины МКЭ позволяет упорядочить и ограничить поиск новых магнитокалорических материалов.

Построение универсальной кривой для каждого из тяжелых РЗМ (от гадолиния до тулия) позволяет оценивать магнитокалорические свойства различных образцов, не прибегая к прямым измерениям в низкотемпературной области. Предложенный метод построения универсальной кривой для МКЭ позволяет с хорошей точностью получать значения критических индексов термодинамических характеристик материалов, кроме того, универсальная кривая используется для экстраполяции данных в условиях, недоступных в лаборатории, представляя собой относительно простую скрининговую процедуру для оценки перспективности применения магнитокалорических материалов.

Достижение воспроизводимости и максимально возможных значений магнитотепловых свойств в сплавах на основе Fe-Rh требует понимания того, как меняющиеся параметры синтеза влияют на магнитоструктурный переход. В настоящей работе было показано сильное влияние скорости охлаждения при изготовлении образцов бинарного сплава на магнитотепловые свойства сплава: МКЭ, хладоемкость, потери на гистерезис при фазовом переходе АФМ-ФМ первого рода.

Практическая значимость рассмотрения легированных сплавов на основе Fe-Rh состоит в том, что в них фазовый переход и, соответственно, максимум магнитотепловых свойств, наблюдается в наиболее близкой к комнатной области температур без существенного снижения абсолютных значений свойств по сравнению с бинарным эквивалентным сплавом железо-родий. По этой причине, а также в связи с высокой стоимостью родия, интересен вопрос о возможности его полного или частичного замещения в сплавах на основе Fe-Rh при сохранении высоких значений МКЭ и производительности охлаждения. Поэтому исследования трехкомпонентных сплавов могут быть полезны для создания новых магнитокалорических материалов с аналогичными свойствами.

Возможность подбора значения температуры блокировки суперпарамагнитных наночастиц в процессе их синтеза открывает широкие возможности по созданию перспективных составов для метода МЖГ.

На основании полученных результатов предполагается создание препаратов для метода локальной МЖГ на основе магнитных наночастиц с биосовместимым покрытием, высокими значениями параметра SAR, с возможностью контроля максимальной температуры разогрева, а также разработка методик и оборудования для лечения методами МЖГ и контролируемой доставки лекарственных веществ. Отдельная фармацевтическая композиция была запатентована коллективом с участием автора.

Разработанные автором «умные» покрытия для имплантатов являются перспективными для использования в клинической практике, и после завершения клинических испытаний технология может быть востребована всеми без исключения лечебными учреждениями, сэкономив (по оценкам врачей) до 2/3 средств бюджета, выделяемых для лечения и профилактики осложнений, связанных с операциями по эндопротезированию. Технология может быть использована в различных областях медицины, соответственно, тип имплантата и вещество, на него наносимое, будут варьироваться в зависимости от заболевания [например, в случае мочекаменной болезни, сужений мочеточника любое внешнее сдавливание (в том числе, установка стента) приводит к образованию рубцовой ткани; путем внедрения в покрытие стента мочеточника препаратов, препятствующих ферментации (гепарин и пр.) возможно предотвратить рубцевание; в случае операций по замене тазобедренного сустава (он находится в области прохождения магистральных сосудов, поэтому данная операция сопровождается обильными кровотечениями, что увеличивает риск заражения) на эндопротез может быть

нанесено покрытие с внедренным антибиотиком, препятствующим нагноению (амосиклав, флемоксин и пр.)].

Достоверность результатов. Результаты, представленные в диссертации, получены в многократно воспроизводимых экспериментах, проведенных на современном научном оборудовании, с использованием статистических методов обработки экспериментальных данных. Достоверность полученных результатов обеспечивалась набором взаимодополняющих экспериментальных методик и воспроизводимостью получаемых результатов, сопоставлением теоретических и экспериментальных данных. Результаты работы неоднократно докладывались на международных и российских конференциях по физике магнитных явлений. Полученные результаты были опубликованы в ведущих международных и российских журналах с высокими значениями импакт-фактора.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы были представлены в виде устных и стендовых докладов на российских и международных конференциях: Конференция по магнитному охлаждению при комнатных температурах (Thermag III) – Де Мойн, шт. Айова, США 11-15 мая 2009 г., Новое в магнетизме и магнитных материалах (НМММ-XXI) – Москва, 28 июня-4 июля 2009 г., Международная конференция по магнетизму (ICM 2009) – Карлсруэ, Германия 26-31 июля 2009 г., 5-я Международная конференция «Функциональные материалы» (ICFM-2009) – Партенит, Крым 5-10 октября 2009 г., 11 Joint MMM-Intermag – Вашингтон, США 18-22 января 2010 г., Московский международный симпозиум по магнетизму (MISM-2011), 21-25 августа 2011 г., Конференция по магнитному охлаждению при комнатных температурах (Thermag V) – Гренобль, Франция, 17-20 сентября 2012 г., Московский международный симпозиум по магнетизму (MISM-2014), 29 июня – 3 июля 2014 г., XX Международная конференция по постоянным магнитам, 21-25 сентября 2015 г., Суздаль, XXV International Materials Research Congress, Канкун, Мексика, 14-19 августа 2016 г., 7th IIR/IF International Conference on Magnetic Refrigeration at Room Temperature THERMAG VII, Турин, Италия, 11-14 сентября 2016 г., Moscow International Symposium on Magnetism (MISM 2017), Физический факультет МГУ имени М.В.Ломоносова, г. Москва, Россия, 1-5 июля 2017 г., VII Euro-Asian Symposium “Trends in Magnetism” (EASTMAG-2019), Екатеринбург, Россия, 8-13 сентября 2019 г., XXII Международная конференция по постоянным магнитам (МКПМ-2019), г.Суздаль, Россия, Россия, 23-27 сентября 2019 г., 63-я Всероссийская научная конференция МФТИ, онлайн, Россия, 23-29 ноября 2020 г., XXI Всероссийская школа–семинар по проблемам физики конденсированного состояния вещества (СПФКС–21), Екатеринбург, Россия, 17-25 марта 2021 г., Workshop on i-Caloric Effects, Бразилия, 30-31 марта 2021 г., Новое в магнетизме и магнитных материалах-2021, Москва, Россия, 1-6 июля 2021 г., научные семинары в Институте физики металлов имени М.Н. Михеева УрО РАН и Институте

радиотехники и электроники имени В.А. Котельникова РАН (сентябрь-октябрь 2021 г.)

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 42 работы, из них 35 в журналах, индексируемых в международных базах данных Web of Science и Scopus. В число публикаций по теме работы входит 2 статьи в российских журналах из перечня ВАК, индексируемых в международных базах данных Web of Science и Scopus. Кроме того, опубликовано еще 4 работы: диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук, две главы в книгах, пленарный доклад на конференции. Получено 3 патента РФ. Список всех работ по теме диссертационной работы приведен в конце диссертации.

Личный вклад автора. Личный вклад автора в работу является определяющим, в том числе, в формулировании основных идей предложенных в диссертации теоретических моделей и экспериментальных подходов. Все результаты, представленные в работе, получены либо лично автором, либо при его непосредственном участии. Теоретические расчеты, представленные в диссертации, были выполнены при непосредственном участии автора во всех дискуссиях и обсуждениях, а также анализе результатов расчетов. Некоторые из обсуждаемых результатов (около 5 %) ранее были представлены в диссертации автора на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук «Магнитные и магнитотепловые свойства гадолия, тербия и гольмия в области магнитных фазовых переходов» (защищена в 2012 г. в совете Д 501.001.70 при МГУ имени М.В. Ломоносова, Физический факультет).

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, пяти глав с основными результатами и выводами, списка литературы из 715 наименований, включающего работы автора по теме диссертации. Ссылки на работы автора в тексте диссертации и списке литературы обозначены литерой «А». Общий объем работы составляет 328 страниц, включая 128 рисунков и 19 таблиц.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность выбранной темы, сформулированы цели и основные положения диссертационной работы, выносимые на защиту. Также отмечены научная новизна и практическая значимость полученных результатов. Приведены сведения о структуре и содержании диссертации.

В первой главе проведен анализ текущего состояния исследований магнитокалорического эффекта и перспектив создания новых магнитокалорических материалов.

В Главе 1 теоретически и экспериментально демонстрируется взаимосвязь всех магнитотепловых свойств магнитных материалов: МКЭ, намагниченности, теплоемкости, магнитной части энтропии.

Изоэнтропическое изменение температуры из-за магнитокалорического эффекта, вызванного изменением внешнего магнитного поля, записывается в виде:

$$\Delta T_{\text{адиаб}} = T_2 - T_1 = - \int_{H_1}^{H_2} \frac{T}{C_H(T, H)} \times \left(\frac{\partial M(T, H)}{\partial T} \right)_H dH, \quad (1)$$

где H_1 – начальное поле, при котором начальная температура образца – T_1 , H_2 – конечное поле, при котором конечная температура образца – T_2 , C_H – теплоемкость в постоянном внешнем магнитном поле. Абсолютное значение производной намагниченности демонстрирует экстремум при температуре фазового перехода. Таким образом, максимальное значение магнитокалорического эффекта наблюдается в окрестности фазового перехода материала, с чем связана взаимозависимость магнитотепловых параметров магнитокалорических материалов.

Установленная взаимосвязь позволила автору предложить теоретическую модель, позволяющую оценить максимально возможное значение МКЭ в ферромагнитных материалах с фазовым переходом второго рода: $\Delta T_{\text{адиаб}}^{\text{макс}} \approx 18$ К. Любые отклонения от рассмотренного в модели идеального гипотетического бинарного соединения (неоптимальное отношение параметров пика изменения магнитной части энтропии ΔS_M , магнитокалорический материал, содержащий $3d$ элементы вместо редкоземельных, учет магнитного вклада в теплоемкость C_p) приводят к теоретической оценке максимального МКЭ в реально существующих магнитокалорических материалах: $8 \div 9$ К/Тл.

Поведение аномалий МКЭ, намагниченности, изменения магнитной части энтропии и теплоемкости (их относительное расположение и смещение друг относительно друга) было ранее рассмотрено в диссертации автора на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук на примере поликристаллического гадолиния. Наиболее интересным оказалось явление немонотонного смещения максимума магнитной теплоемкости при увеличении

магнитного поля. В настоящей работе экспериментальные исследования смещения максимума теплоемкости были проведены на монокристаллических образцах тяжелых редкоземельных металлов (от гадолиния до тулия). На *Рисунке 1* представлено смещение максимума магнитной теплоемкости тяжелых РЗМ в зависимости от внешнего магнитного поля, где $\tau_{\text{макс}} = T/T_{\text{макс}}$ – отношение текущей температуры к значению T , при котором наблюдается максимум магнитной теплоемкости в магнитном поле. Можно заметить общую тенденцию поведения магнитной части теплоемкости для всех рассматриваемых металлов: наблюдается некоторая критическая величина внешнего магнитного поля, по достижении которой максимум начинает смещаться в сторону более высоких температур. В настоящей работе получены следующие экспериментальные значения величины этого поля: Gd – 1.8 Тл; Tb – 0.3 Тл; Dy – 0.3 Тл; Ho – 2 Тл; Er – 2.3 Тл, при теоретическом значении около 0.4 Тл [29].

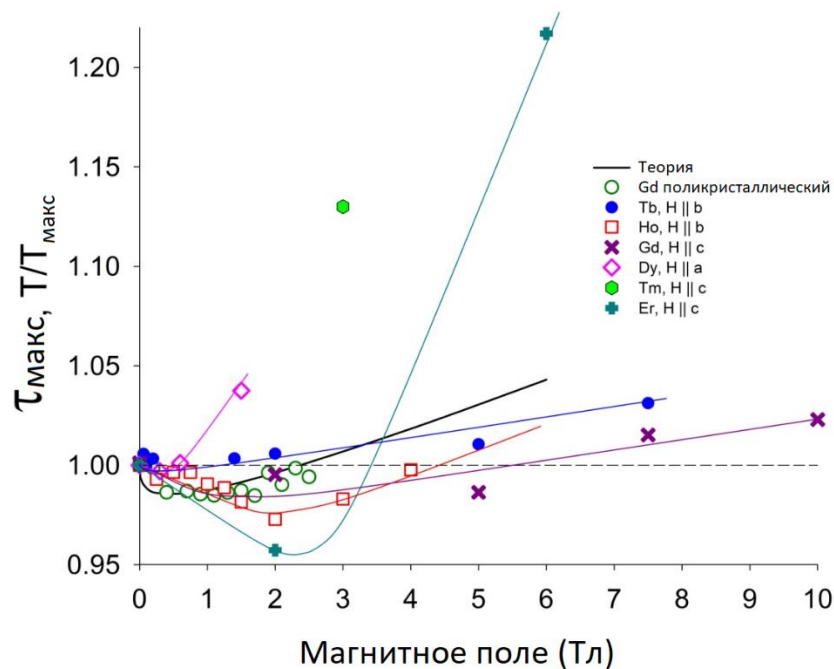


Рисунок 1. Зависимости положения максимума магнитной теплоемкости тяжелых РЗМ от внешнего магнитного поля. Экспериментальные данные для Er взяты из работы [30], Tm – [31]. Сплошные линии не являются аппроксимацией, нанесены для демонстрации тренда. Теоретическая кривая (черная) взята из работы [29].

Таким образом, во всех тяжелых РЗМ экспериментально наблюдается общее индуцированное внешним магнитным полем немонотонное поведение магнитной части теплоемкости: в относительно низких полях максимум смещается в сторону низких температур, величина смещения принципиально зависит от формы пика теплоемкости конкретного металла. В сильных полях максимум смещается в сторону более высоких температур. Такое поведение полностью объясняется из рассмотрения единого уравнения состояния ферромагнитных материалов, введенного в работе [29]. Возрастающая часть

зависимости на *Рисунке 1* чрезвычайно чувствительна к нулевому члену в разложении термодинамического потенциала согласно теории Ландау-Гинзбурга для ферромагнетиков $\Phi(M, H, T) = \Phi_0 + \frac{1}{2}AM^2 + \frac{1}{4}BM^4 + \frac{1}{6}CM^6 + \dots - MH$ [32] и может использоваться для нахождения его значения [29]. Интерес к данному явлению обусловлен прямой взаимосвязью положения максимумов теплоемкости и МКЭ, описанному выше в данной главе и в литературе [33].

С целью значительного сокращения времени экспериментальной оценки магнитокалорических свойств огромного доступного количества новых магнитокалорических материалов в Главе 1 разработана и верифицирована феноменологическая процедура построения универсальной кривой адиабатического изменения температура всех тяжелых редкоземельных металлов (от гадолиния до тулия), проверенная в составе экспериментальной установки прямого определения магнитокалорического эффекта.

Теоретической основой построения универсальной кривой для изменения магнитной части энтропии являются законы «скейлинга» [34]. В настоящей работе теоретическое обоснование феноменологической процедуры построения универсальной кривой для изменения магнитной части энтропии было распространено на соответствующую процедуру для адиабатического изменения температуры. Феноменологическая процедура построения универсальной кривой для $\Delta T_{\text{адиаб}}$ состоит в нормировке кривых МКЭ относительно их максимума и перенормировке оси температур в соответствии с формулой $\Theta = \frac{T - T_C}{T_{\text{оп}} - T_C}$, где $T_{\text{оп}}$ - температура в такой точке каждой кривой, для которой выполняется соотношение $\frac{\Delta T_{\text{адиаб}}}{\Delta T_{\text{адиаб}}^{\text{макс}}} = k$ при $T > T_C$, и k - константа, меньшая наперед заданной величины (в данной работе $k = 0.5$), которая вводится для выбора эквивалентных точек на разных экспериментальных кривых при той же самой приведенной температуре $\Theta = 1$.

В Главе 1 представлены результаты проведенных прямых измерений МКЭ гадолиния, тербия, диспрозия и гольмия. Результаты измерения МКЭ эрбия и тулия взяты из литературных данных [17,21]. Экспериментальные результаты использовались для построения универсальных кривых каждого металла согласно вышеописанной процедуре. Результаты измерений МКЭ и построенные по этим данным (по одной экспериментальной точке) универсальные кривые представлены на *Рисунке 2*.

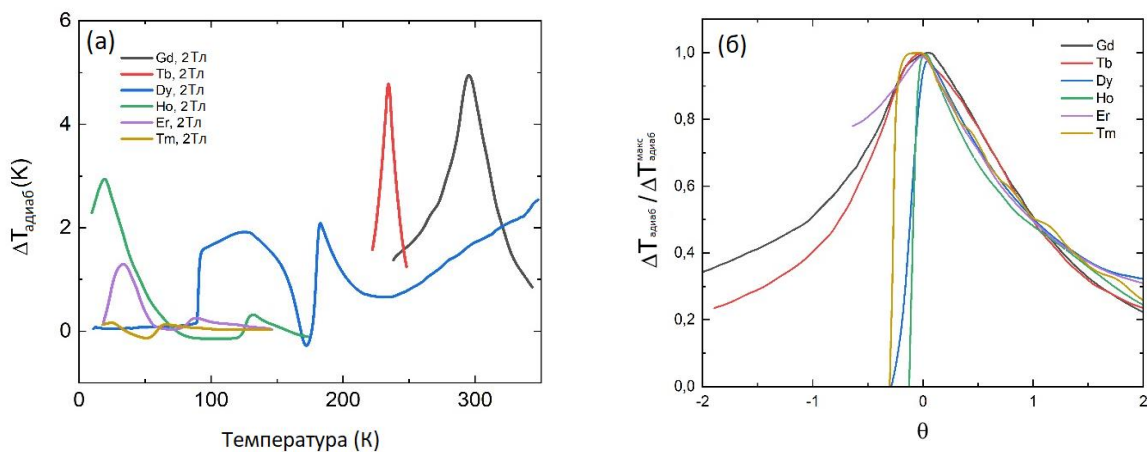


Рисунок 2. (а) Температурные зависимости МКЭ; (б) универсальные кривые адиабатического изменения температуры для тяжелых РЗМ от гадолиния до тулия.

Вид универсальных кривых практически полностью повторяет вид экспериментальных зависимостей, учитывая особенности перехода: симметричный характер в гадолинии и тербии и несимметричный – в остальных металлах. Вид кривой для тербия отличается от остальных металлов ряда, что связано с существованием узкой области (менее 10 К) АФМ упорядочения в данном металле и близости температур переходов первого и второго рода. В связи с этим нельзя исключать влияния экспериментальных данных, полученных вблизи фазового перехода первого рода (при температуре Кюри 221 К), на процедуру построения универсальной кривую, проверенную только для фазовых переходов второго рода (температура Нееля в тербии 228 К). Проверка правильности предложенной процедуры была проведена для диспрозия и гольмия путем построения полевых зависимостей $\Delta T_{ад}^{макс}$ и $\Delta S_{ад}^{макс}$, которые подчиняются степенному закону, а также полевой зависимости опорной температуры для универсальной кривой МКЭ диспрозия.

Описанный подход используется при лабораторных исследованиях МКЭ в тех случаях, когда значения температуры или магнитного поля выходят за пределы технических возможностей измерительного оборудования. Кроме того, он может быть использован для увеличения информативности экспериментальных данных и в качестве простой проверочной процедуры (экспресс-анализ) при описании свойств магнитокалорических материалов.

Данная процедура может быть распространена и на другие классы соединений с фазовым переходом второго рода: именно они являются наиболее перспективными для практического применения в связи с принципиальной возможностью контроля параметров фазового перехода.

Во второй главе представлены результаты изучения магнитотепловых свойств тяжелых редкоземельных металлов, так как в них, в частности, МКЭ достигает максимальных значений, и наблюдается многообразие магнитных фазовых переходов.

В Главе 2 рассматриваются два теоретических подхода к описанию свойств тяжелых РЗМ: из первых принципов и на основе модели среднего поля. Так, по результатам *ab initio* расчетов в Главе получены значения электронной плотности состояний всех тяжелых РЗМ. При этом, обобщение теоретической литературы позволяет утверждать, что обменно-корреляционный функционал, доступный в расчетных базах данных псевдопотенциалов, не может в настоящее время полностью описать все закономерности магнитного упорядочения в РЗМ из первых принципов.

В связи с этим гамильтониан, используемый для описания поведения тяжелых лантаноидов в рамках модели среднего поля, был составлен следующим образом:

$$\hat{\mathcal{H}} = J_1 \sum_{n=1}^{N-1} \vec{S}_n \vec{S}_{n+1} + J_2 \sum_{n=1}^{N-2} \vec{S}_n \vec{S}_{n+2} + \sum_{n=1}^N [K_6^6(T) S_n^6 \cos 6\phi_n - g\mu_B \vec{S}_n \cdot \vec{H}], \quad (2)$$

где J_1 и J_2 - обменные интегралы, описывающие взаимодействие между ближайшими и следующими за ближайшими слоями, соответственно, \vec{S}_n - спин в n -ом монослое. В общем случае для гексагональной кристаллической решетки энергия магнитной кристаллической анизотропии записывается в виде $E_{\text{аниз}} = K_2^0 P_2^0 \cos \Theta + K_4^0 P_4^0 \cos \Theta + K_6^0 P_6^0 \cos \Theta + K_6^6 S^6 \sin^6 \Theta \cos 6\phi$, где P_i^0 - полиномы Лежандра, углы Θ и ϕ обозначают взаимное расположение направления спина с осями z и x , соответственно. В настоящей модели тяжелый РЗМ задается в виде бесконечной трансляции базисных плоскостей вдоль вертикальной оси, что физически справедливо, так как интерес для моделирования представляют именно длиннопериодические спиральные структуры и их производные, а они во всех тяжелых РЗМ наблюдаются, как правило, в базисной плоскости по направлению оси легкого намагничивания. По этой причине в рамках модели $\Theta = 90^\circ$, и поэтому в гамильтониане учитывается только вклад гексагональной анизотропии, температурные зависимости констант анизотропии $K_6^6(T)$ для рассматриваемых тяжелых РЗМ взяты из литературных данных [35]. Последний член в соотношении (2) обозначает энергию взаимодействия полного магнитного момента атома с внешним магнитным полем (Зеемановский вклад). Внешнее магнитное поле в разработанной модели направлено вдоль оси легкого намагничивания (в случае рассматриваемых металлов оно совпадает с одной из кристаллографических осей в базисной плоскости гексагональной кристаллической решетки) и составляет 60° с осью x модели.

Для верификации теоретических положений приводятся результаты измерения и анализа полевых и температурных зависимостей намагниченности, теплоемкости, магнитокалорического эффекта объемных монокристаллических образцов вышеназванных элементов.

Так, на *Рисунке 3* в качестве примера представлены теоретические и экспериментальные полевые зависимости намагниченности $M(H)$ в температурном диапазоне между температурой Кюри и температурой Нееля тербия, диспрозия и гольмия.

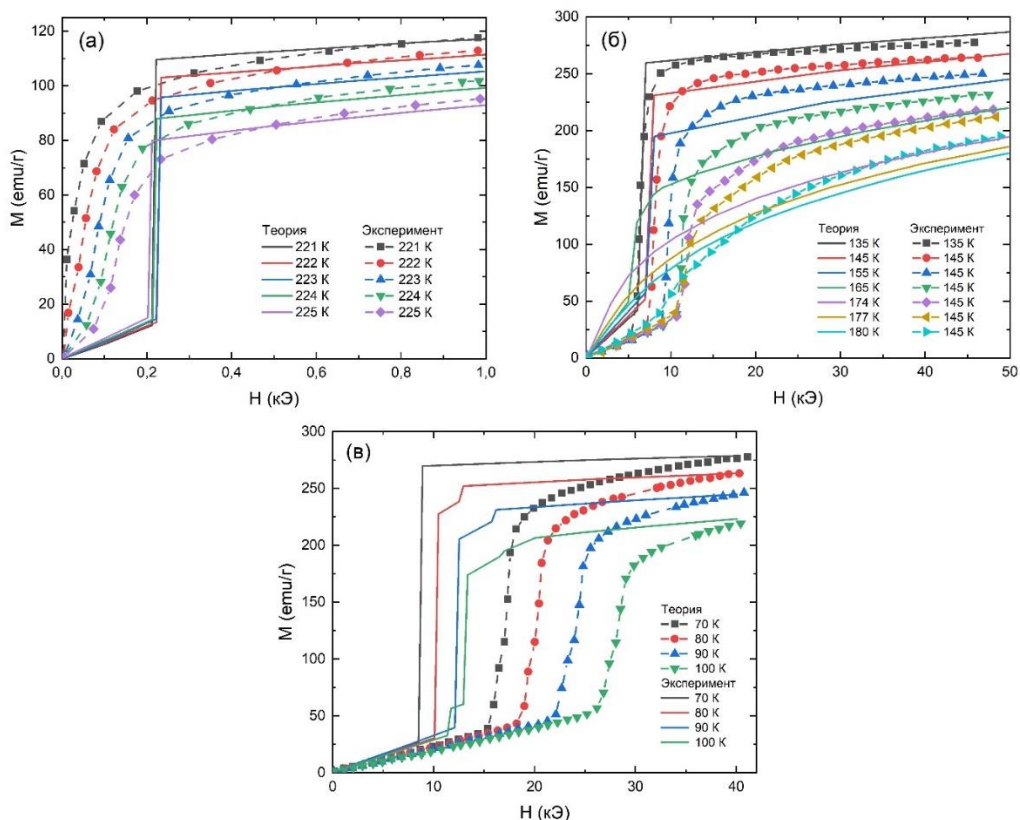


Рисунок 3. (а) Изотермические полевые зависимости намагниченности Tb между 221 и 225 K в магнитном поле от 0 до 1 кЭ. (б) Изотермические полевые зависимости намагниченности Dy между 135 и 180 K в магнитном поле от 0 до 50 кЭ. (в) Изотермические полевые зависимости намагниченности Ho между 70 и 100 K в магнитном поле от 0 до 40 кЭ.

Общий вид наблюдаемых экспериментальных зависимостей является характерным для фазовых переходов АФМ-ФМ. В диапазоне температур между температурами Кюри и Нееля выше некоторого критического поля на изотермах намагниченности наблюдаются изломы, соответствующие магнитным фазовым переходам АФМ-вер-ФМ. Предложенная в настоящей работе теоретическая модель, с дополнительным привлечением нейтронографических данных [36,37], позволяет провести анализ процессов намагничивания. Относительно низкое, но отличное от нулевого, магнитное поле незначительно деформирует спиральную АФМ структуру. По достижении некоторой критической величины магнитного поля (зависит от температуры) деформированная геликоидальная АФМ структура переходит в структуру веерного типа (магнитные моменты, в основном, ориентируются сонаправлено внешнему магнитному полю, намагниченность скачкообразно возрастает). При приложении еще большего магнитного поля (приблизительно в два раза больше того, что вызвало первый фазовый переход) все магнитные моменты устанавливаются параллельно полю (формируется коллинеарное ферромагнитное упорядочение). Различия, наблюдаемые между теоретическими и экспериментальными результатами, возникают при расчете

параметров обменной энергии и анизотропии, в частности параметра K_6^6 который получен по экспериментальным данным и требует перепроверки [35]. Кроме того, определенные ограничения возникают при моделировании объемных образцов, так как необходимо определить «эффективный размер», который бы позволил при моделировании получить феноменологический результат, максимально приближенный к экспериментальным результатам.

В рамках такого подхода в главе представлены полученные теоретико-расчетные значения магнитотепловых свойств тербия, диспрозия и гольмия, а также построены их магнитные фазовые диаграммы. На *Рисунке 4*, в качестве примера, представлена магнитная фазовая диаграмма монокристаллического диспрозия.

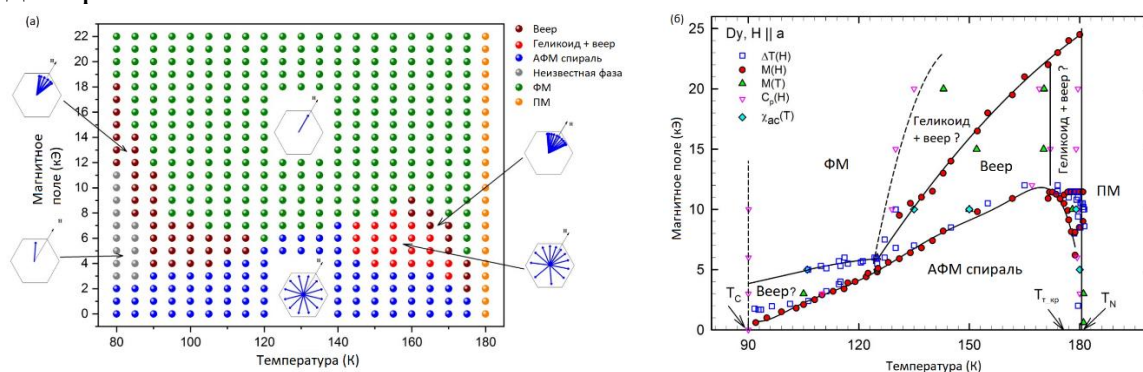


Рисунок 4. Магнитная фазовая диаграмма монокристаллического диспрозия в интервале температур от 85 до 190 К в полях 0-25 кЭ: (а) теория; (б) эксперимент.

Так, по экспериментальным данным, веерная фаза в диспрозии существует в области температур $125 \div 180$ К в диапазоне магнитных полей от 5 до 23 кЭ. Вместе с тем, область ее существования может быть шире и занимать всю область в интервале $80 \div 180$ К (по теории в рамках модели). Данное теоретическое предположение было подтверждено в работе [38] по исследованию монокристаллического диспрозия методом нейтронной дифракции. Кроме того, набор расчетных данных о повороте магнитного момента в спиральной структуре позволил отделить два типа веерного упорядочения (по углу раскрытия веера), что невозможно сделать, экспериментально изучая макроскопические магнитотепловые свойства. Такое же подробное сравнение для остальных металлов проведено в тексте диссертации: предложенная модель справедлива для расчета неколлинеарного упорядочения в тяжелых РЗМ.

Подробный анализ магнитотепловых свойств трех металлов тяжелого редкоземельного ряда позволил автору выявить закономерности магнитных и электронных свойств, характерные для всего ряда тяжелых РЗМ от гадолиния до тулия. В подтверждение этому в работе построены магнитные фазовые диаграммы тяжелых РЗМ от гадолиния до тулия (в случае гольмия дополнительно проведены чрезвычайно трудоемкие уникальные эксперименты по дифракции нейтронов на высокочистых монокристаллических образцах).

На *Рисунке 5* представлены уточненные магнитные фазовые диаграммы тяжелых РЗМ: от гадолиния до тулия.

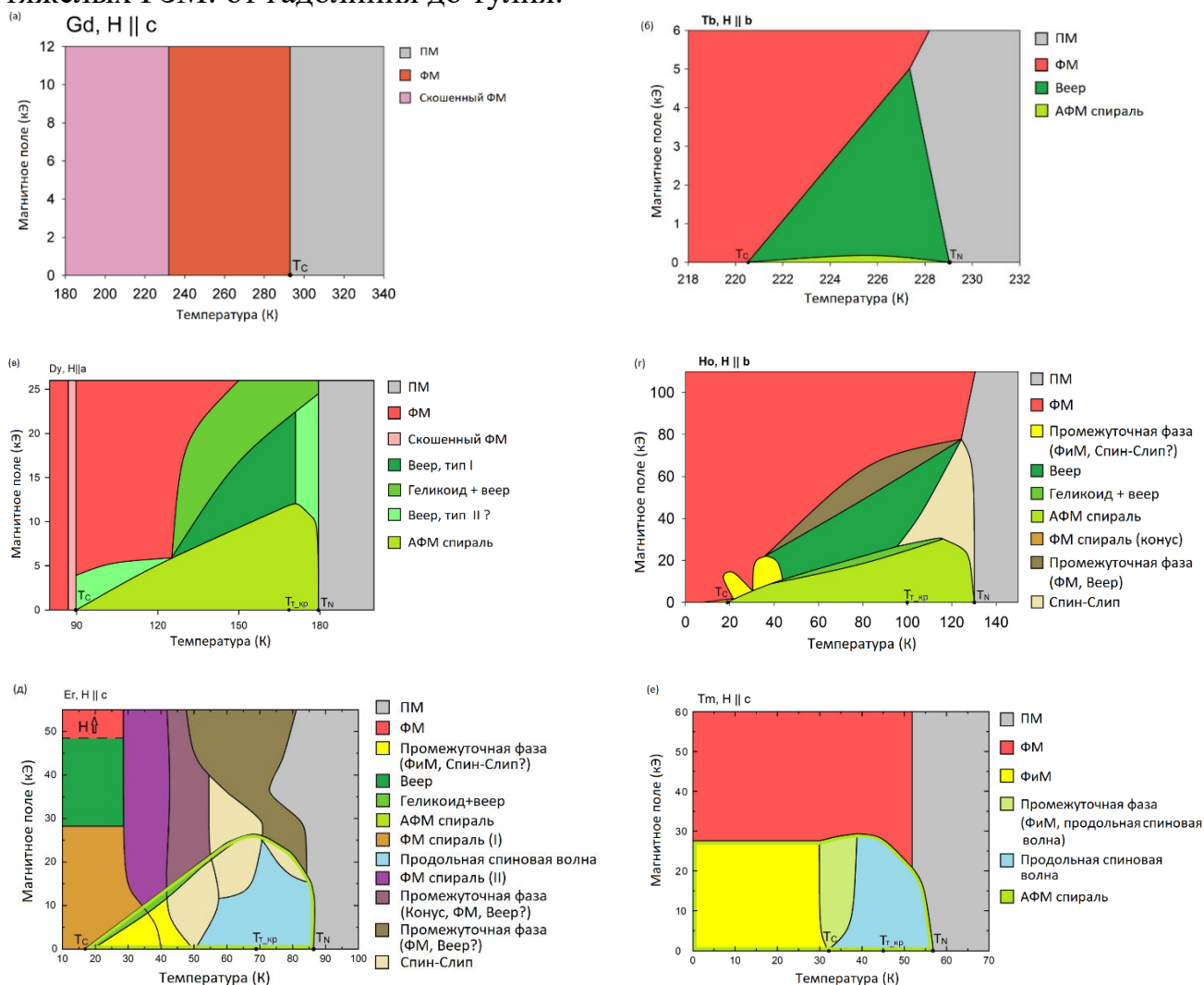


Рисунок 5. Магнитные фазовые диаграммы (а) гадолиния, (б) тербия, (в) диспрозия, (г) гольмия, (д) эрбия и (е) тулия. Экспериментальные данные для построения фазовой диаграммы эрбия взяты из работы [39], для тулия – [40].

В пяти из шести рассматриваемых тяжелых РЗМ обнаружены различные типы антиферромагнитного спинового упорядочения. Основным состоянием (при нулевой температуре в отсутствие магнитного поля) в тербии и диспрозии является коллинеарное ФМ упорядочение в базисной плоскости. В гольмии и эрбии полного упорядочения моментов в этой области не наблюдается, и структура имеет ферромагнитное спиральное расположение моментов (ферромагнитный конус) вдоль оси *c*. При этом в базисной плоскости сохраняется спиральная конфигурация.

Проведенный анализ магнитных фазовых диаграмм позволяет, несмотря на перечисленные выше отличия отдельных элементов, выделить ряд их общих свойств, которые отражены на универсальной магнитной фазовой диаграмме (*Рисунок б*).

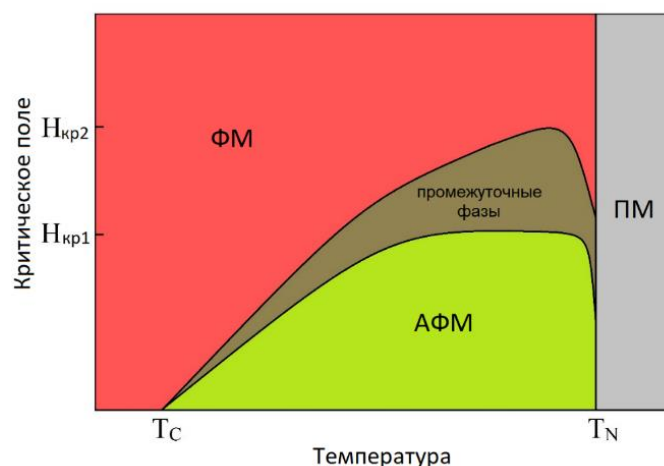


Рисунок 6. Универсальная магнитная фазовая диаграмма тяжелых РЗМ.

В тяжелых РЗМ существует два типа спинового упорядочения: продольные осцилляции спиновой амплитуды вдоль оси c (эрбий, тулий) и спиральная структура, в которой магнитные моменты находятся в базисной плоскости (тербий, диспрозий, гольмий). Более сложные структуры представляют собой комбинации этих двух. Несмотря на то, что их существование обусловлено, в основном, обменными силами, точная форма длиннопериодических структур определяется анизотропией и магнитострикцией, каждая из которых благоприятствует ферромагнитному порядку. При более низких температурах энергии, связанные с анизотропией и магнитострикцией, становятся все больше, и их вклад в уменьшение углов поворота спинов АФМ спирали с понижением температуры растет.

Также в Главе 2 теоретически и экспериментально рассматривается влияние химических примесей на свойства и характер магнитных фазовых переходов в тяжелых РЗМ. Так, в работе из первых принципов рассчитывается электронная плотность состояний чистых металлов и тех же металлов в присутствии примесных атомов.

Анализ электронных свойств редкоземельных металлов с примесями является важным для первоочередного рассмотрения, так как электронная структура, во многом, определяет макроскопические свойства проводящих материалов. Для расчетов использовалась элементарная ячейка из 128 атомов: 1 примесный атом на 127 атомов металла, таким образом, доля примеси достигала 0.8 ат. %. Такое соотношение примесных и опорных атомов, как правило, встречается на практике (максимальный уровень любой примеси в самых «грязных» образцах РЗМ в настоящее время не превышает 1 %, в наиболее «чистых» образцах – не более 0.1÷0.2 %). Для всех плотностей электронных конфигураций чистых $4f$ элементов характерно наличие расщепленной на две узкие части $4f$ зоны (Рисунок 7). Одна из них полностью заполнена и лежит гораздо ниже уровня Ферми, а другая – не заполнена. Например, рассчитанные значения DOS для тербия представлены на Рисунке 7.

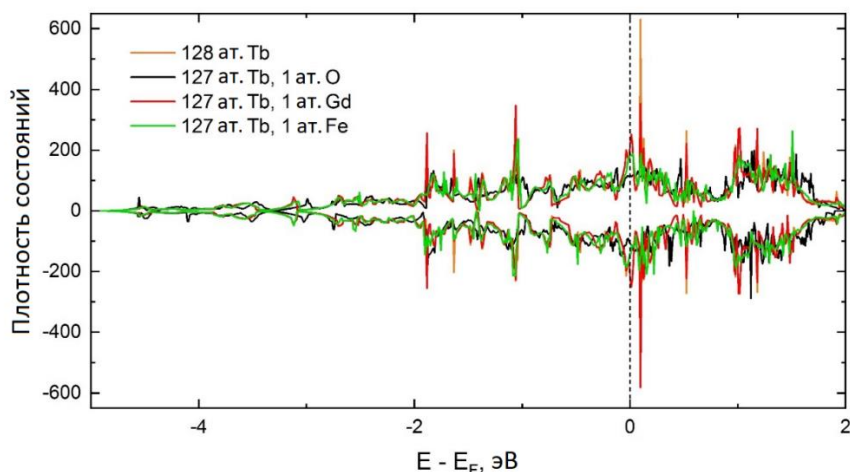


Рисунок 7. Плотности состояний (DOS) металлического Tb и тербия с примесными атомами кислорода, железа, гадолиния. Отрицательные значения DOS соответствуют спину «вниз», положительные – «вверх».

Добавление примеси в кристаллическую решетку РЗМ приводит к трансформации вида плотности электронных состояний и сдвигу относительно энергии Ферми. Так как электроны в $4f$ зоне довольно узко локализованы по энергии, то небольшой сдвиг положения энергии Ферми приводит к резкой смене значения плотности электронных состояний на уровне энергии Ферми.

Добавление примеси также искажает кристаллическую гексагональную решетку РЗМ, о чем свидетельствует изменение средних параметров решетки, a и c , рассчитанных теоретически (Таблица 1). Термин «средние» употреблен в том смысле, что в настоящей работе элементарной ячейкой считается суперячейка, состоящая из 128 атомов, она же является минимальной симметрией. Поэтому редкоземельный металл в настоящей работе рассматривается состоящим из таких суперячеек, соответственно, и параметры кристаллической решетки рассчитываются для суперячейки.

Таблица 1. Средние параметры гексагональной кристаллической решетки, a и c , в зависимости от типа примесного атома (Å)

	a	c		a	c		a	c
Dy	3.613	5.758	Ho	3.591	5.691	Tb	3.577	5.868
Dy+O	3.590	5.763	Ho+O	3.596	5.644	Tb+O	3.650	5.626
Dy+Fe	3.576	5.754	Ho+Fe	3.568	5.715	Tb+Fe	3.582	5.843
Dy+Er	3.612	5.756	Ho+Dy	3.591	5.692	Tb+Gd	3.578	5.869

Наблюдается хорошее совпадение рассчитанных параметров гексагональной кристаллической решетки для чистых металлов с экспериментальными данными, которые составляют (для параметра a) 3.601, 3.590 и 3.577 для тербия, диспрозия и гольмия, соответственно [18,41]. В связи с отсутствием возможности моделирования примесного атома в определенном месте кристаллической решетки трудно установить однозначное направление искажения решетки (сжатие/растяжение), при этом оно наблюдается во всех

случаях и не превышает 1-2 %. Такое существенное изменение электронной и кристаллической структуры обуславливает изменение физических макроскопических свойств материала, которые определяются плотностью электронных состояний на уровне энергии Ферми.

По этой причине в Главе 2 также проводится экспериментальное сравнение ряда магнитотепловых свойств монокристаллических образцов тербия, диспрозия и гольмия максимально доступной степени химической чистоты (используемых в настоящей работе) с данными из литературы [42,43]. На *Рисунке 8* представлены температурные зависимости намагниченности «чистых» и «грязных» монокристаллических образцов диспрозия и гольмия.

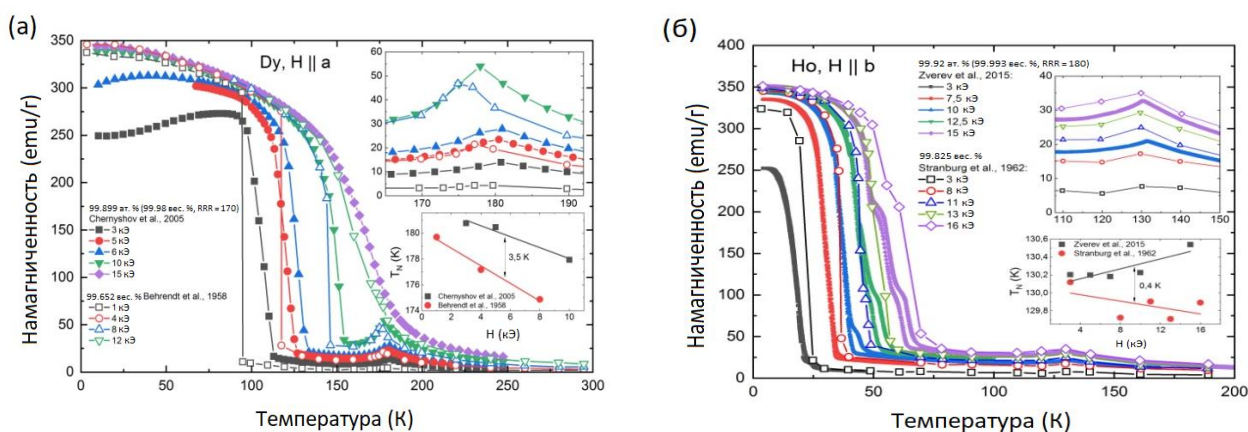


Рисунок 8. Температурные зависимости намагниченности монокристаллических образцов (а) диспрозия и (б) гольмия.

Основное влияние на магнитные свойства тяжелых РЗМ оказывают примеси других $4f$ элементов, которое особенно заметно в относительно низких полях, в области ФМ упорядочения референсного (базового) металла; оно нивелируется в АФМ области и в ПМ области совсем исчезает.

Сравнительный анализ магнитотепловых свойств образцов различной степени химической чистоты позволил установить механизм влияния химических примесей на магнитотепловые свойства тяжелых РЗМ.

Он состоит в смещении температур фазовых переходов в область более низких температур для «грязных» образцов (в случае преобладания магнитных примесей), что облегчает формирование магнитного упорядочения с большим значением момента (например, ФМ) в области низких полей. Вместе с тем наблюдается увеличение значения критических полей фазового перехода (в случае преобладания немагнитных примесей), что затрудняет фазовый переход или расширяет область фазовой трансформации между антиферромагнитными (АФМ) и промежуточными магнитными структурами (веер, веер со структурой геликоида). Примесь препятствует образованию «классической» АФМ спирали, искажая и даже разрушая ее. Таким образом, эволюция фазового перехода в «грязных» образцах изменяется. Примесь в данном случае является точкой пиннинга, и, соответственно, большее значение внешнего магнитного поля необходимо для изменения начального состояния. В целом, в более «чистых»

образцах наблюдается большее многообразие спиновых структур по сравнению с «грязными» образцами.

В третьей главе представлены результаты изучения бинарных сплавов железо-родий, так как в них в области околокомнатных температур наблюдается единственный фазовый переход АФМ-ФМ, вблизи которого важно установить особенности поведения магнитотепловых свойств. Гигантская величина МКЭ, наблюдаемая в сплаве FeRh, обусловлена магнитно-структурными изменениями, которые происходят в сплаве при фазовом переходе первого рода АФМ-ФМ. Однако, многие авторы до сих пор расходятся во мнениях, что является причиной фазового перехода. Для его объяснения в Главе 3 разработана теоретическая модель, учитывающая обменно-стрикционное взаимодействие с учетом экспериментальной зависимости температуры Кюри от объема кристаллической ячейки.

В модели рассматривается эквиатомный сплав $\text{Fe}_{50}\text{Rh}_{50}$, также предполагается, что магнитный момент атомов родия в АФМ фазе равен нулю, что находится в согласии с большинством экспериментальных данных [44–46] и теоретических расчетов [47,48], поэтому магнитный порядок АФМ фазы формируется атомами железа.

Свободная энергия АФМ фазы может быть записана в виде:

$$F = \frac{1}{2} n J_{11} s^2 \sigma_1^2 + \frac{1}{2} n J_{22} s^2 \sigma_2^2 + n J_{12} \sigma_1 \sigma_2 (e_1 \cdot e_2) s^2 - nkT (\ln Z(y_1) + \ln Z(y_2)) + \frac{1}{2} B \omega^2 + P \omega + NkT \left(\ln(1 - e^{-\theta/T}) - D \left(\frac{\theta}{T} \right) \right) \quad (3)$$

В уравнении (3) первые четыре члена являются вкладом магнитных (обменных) взаимодействий в приближении молекулярного поля [49], члены 5 и 6 – вкладами объемных упругих деформаций при наличии всестороннего сжатия [49,50]. Последний член – фононный вклад в приближении Дебая-Грюнаузена. Кроме того, этот член учитывает тепловое расширение решетки через зависимость температуры Дебая от объема [50]. В модели предполагается, что только обменный интеграл между подрешетками J_{12} зависит от объема.

Для расчета свойств ФМ фазы сплав FeRh рассматривается в виде двух подрешеток атомов: Rh с приведенной намагниченностью σ_{Rh} и Fe с приведенной намагниченностью σ_{Fe} с магнитными моментами Fe (спин $s_{\text{Fe}} = 3/2$) и Rh (спин $s_{\text{Rh}} = 1/2$). Свободная энергия ФМ фазы имеет вид:

$$F = \frac{1}{2} N_1 J_{11}^f s_{\text{Rh}}^2 \sigma_{\text{Rh}}^2 + \frac{1}{2} N_2 J_{22}^f s_{\text{Fe}}^2 \sigma_{\text{Fe}}^2 + N_1 J_{12}^f \sigma_{\text{Rh}} \sigma_{\text{Fe}} s_{\text{Rh}} s_{\text{Fe}} - N_1 kT (\ln Z(y_3) + \ln Z(y_4)) + \frac{1}{2} B \omega^2 + P \omega + NkT \left(3 \ln(1 - e^{-\theta/T}) - D \left(\frac{\theta}{T} \right) \right) - N_1 g \mu_B s_{\text{Rh}} H - N_2 g \mu_B s_{\text{Fe}} H, \quad (4)$$

где $J_{11}^f = J_{110} + \gamma_{11}\omega$, $J_{22}^f = J_{220} + \gamma_{22}\omega$, $J_{12}^f = J_{120} + \gamma_{12}\omega$, $\Theta = \Theta_0 - \Gamma\omega$, $y_3 = \left(\frac{S_{Fe}}{kT}\right) [g\mu_B H + J_{11}^f S_{Rh} \sigma_{Rh} + J_{12}^f S_{Fe} \sigma_{Fe}]$, $y_4 = \left(\frac{S_{Fe}}{kT}\right) [g\mu_B H + J_{22}^f S_{Fe} \sigma_{Fe} + J_{21}^f S_{Rh} \sigma_{Rh}]$, J_{ij}^f – обменные интегралы между атомом типа i (где $i = 1 - Fe$, $i = 2 - Rh$) и всех атомов типа j (где $j = 1 - Rh$, $j = 2 - Fe$) в ФМ фазе. N_1 и N_2 – число атомов на единицу объема для подрешеток Rh и Fe, соответственно ($N_1 = N_2 = N/2$). Из условия минимума свободной энергии согласно соотношению (3) можно получить уравнения равновесного состояния для намагниченности и относительного изменения объема ω . Справедливость модели была проверена на объемных образцах и тонких пленках одного и того же стехиометрического состава путем сравнения расчетных и экспериментальных значений магнитных и магнитотепловых свойств. Так, например, на *Рисунке 9* приведены результаты расчета температурной зависимости намагниченности подрешетки атомов железа в АФМ фазе ($M_1 = -M_2 = 2\mu_{S_{Fe}}\sigma \frac{N}{4}$) и полной намагниченности в ФМ фазе ($M = 2\mu_{S_{Rh}}\sigma_{Rh} \frac{N}{2} + 2\mu_{S_{Fe}}\sigma_{Fe} \frac{N}{2}$). При расчете учитывается спонтанная намагниченность образца, так как в предлагаемой теоретической модели предполагается, что образец является однодоменным и изотропным. Результаты расчета следует сравнить с экспериментом, который позволяет исключить влияние доменной структуры и магнитной анизотропии, что и сделано в Главе 3 для образца $Fe_{50}Rh_{50}$ в поле 16 кЭ (*Рисунок 9*). Наблюдается практически полное совпадение по виду зависимости и по максимальной величине намагниченности, а также по значению температуры АФМ-ФМ фазового перехода (405 К – согласно модели, 430 К – экспериментальное значение).

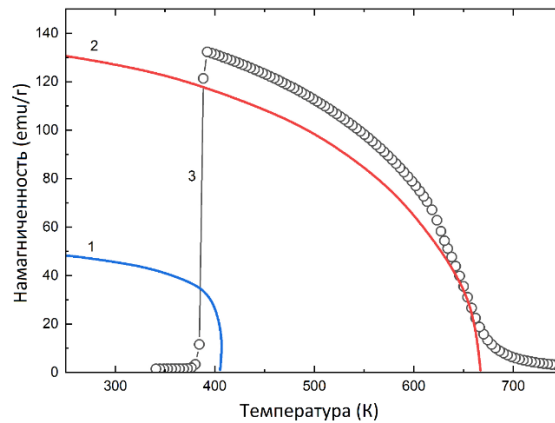


Рисунок 9. Температурная зависимость намагниченности. Теоретические зависимости: 1 (синяя) – намагниченность подрешетки железа в АФМ фазе. 2 (красная) – намагниченность в ФМ фазе, незакрашенные символы – экспериментальные результаты для образца $Fe_{50}Rh_{50}$.

Отсутствие пересечения температурных зависимостей свободной энергии АФМ и ФМ (согласно модели) при температуре перехода указывает на то, что причиной АФМ - ФМ фазового перехода в сплавах FeRh является появление ненулевого магнитного момента на атомах родия при одновременном увеличении объема решетки в сочетании с уменьшением абсолютного значения обменного интеграла J_{12} . Существование двух магнитных состояний атомов Rh

связано с конкурирующими обменными взаимодействиями ферромагнитного (Fe-Rh) и антиферромагнитного (Fe-Fe) типа. ФМ порядок зарождается в сплаве, когда подрешетка атомов Fe (в антиферромагнитном в тот момент сплаве FeRh) нагревается выше температуры фазового перехода АФМ-ФМ, при этом изменяются межатомное расстояние и обменный интеграл, соответственно. Спиновые флуктуации в подрешетке атомов железа приводят к возникновению локального обменного взаимодействия в местах расположения атомов Rh. Косвенный ферромагнитный обмен через индуцированные магнитные моменты атомов родия превышает прямой антиферромагнитный обмен Fe-Fe, смещая общий баланс в сторону ФМ упорядочения. Таким образом, локальное обменное поле возникает вначале в виде зародышей ФМ упорядочения в местах расположения атомов родия, постепенно увеличивая область ФМ порядка на весь объем сплава. Равновесное значение параметра кристаллической решетки в ФМ состоянии больше, чем в АФМ. Соответственно, переход АФМ-ФМ сопровождается расширением кристаллической решетки. Для подтверждения положений разработанной теоретической модели была проведена экспериментальная проверка явления возникновения магнитного момента на атомах родия с помощью методики рентгеновского магнитного кругового дихроизма (XMCD). Метод позволяет количественно определить спиновый и орбитальный момент поглощающего атома [51,52]. Экспериментальные спектры XANES и XMCD представлены на Рисунке 10.

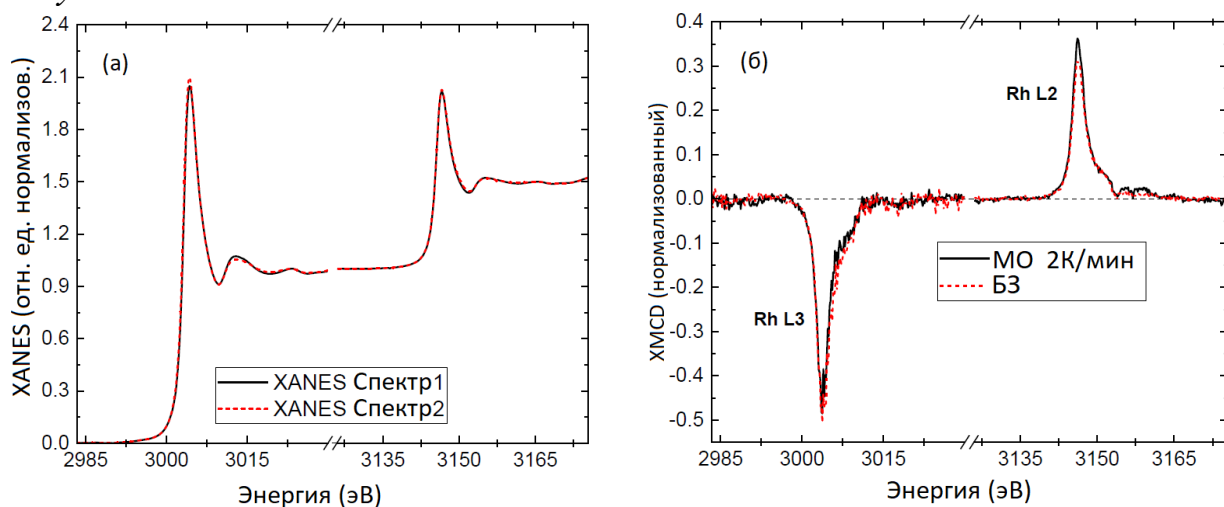


Рисунок 10. Экспериментальные спектры (а) XANES: 1 – медленно охлажденный (МО), 2 – быстро закаленный (БЗ) и (б) XMCD, полученные на двух образцах сплава $Fe_{49}Rh_{51}$.

Спектры XANES практически не отличаются друг от друга, что указывает на то, что электронная структура $4d$ состояния не зависит от скорости охлаждения. Наличие XMCD сигнала однозначно указывает на то, что Rh является магнитным в обоих образцах с преимущественно спиновым магнетизмом. Магнитные моменты атомов Rh направлены параллельно приложенному полю, таким образом, они ферромагнитно связаны с атомами железа. Количественные значения моментов были определены с

использованием оптических правил сумм: магнитный момент атома Rh составляет $0.91 \mu_B$, что находится в хорошем согласии со значением $0.9 \mu_B$, полученным по данным нейтронной дифракции [46]. Магнитный момент родия в обоих образцах изменяется, в целом повторяя поведение макроскопических кривых намагниченности объемных образцов того же состава (*Рисунок 11*), при этом наблюдается ряд дополнительных метамагнитных переходов. Соответствие микро- и макроскопических кривых намагниченности подтверждает гипотезу о том, что магнитные моменты Rh возникают в результате индуцированного обменного взаимодействия с соседними магнитными моментами атомов железа.

В Главе 3 также демонстрируются результаты измерений намагниченности, магнитокалорического эффекта и структурных свойств бинарных сплавов железо-родий. Вместе с тем, свойства сплавов железо-родий зависят от особенностей процедуры изготовления образцов. Поэтому в Главе 3 анализируется влияние температурной обработки и методов приготовления бинарного сплава железо-родий на однородность структуры и магнитотепловые свойства. Систематических исследований корреляции параметров синтеза и особенностей АФМ-ФМ перехода в сплавах железо-родий до настоящего времени не проводилось. Однако еще более важно то, что результаты, о которых сообщают авторы, часто трудно воспроизвести даже при соблюдении условий синтеза, описанных в опубликованных работах. Фактически, именно это произошло в ходе данного исследования, поэтому в ходе работы был изготовлен эталонный состав $Fe_{49}Rh_{51}$, для которого было продемонстрировано, что скорость охлаждения после достижения температуры термического отжига (1273 K) сильно влияет на фазовый состав образца, степень резкости АФМ-ФМ фазового перехода и на величину ΔS_M . При изготовлении после термической обработки один из образцов быстро закаливали (БЗ образец) в смеси лед-вода, а другой – медленно охлаждали (МО образец) до комнатной температуры со скоростью 2 K/мин .

Температурные зависимости намагниченности $M(T)$ описанных выше образцов в поле 2 Тл представлены на *Рисунке 11*.

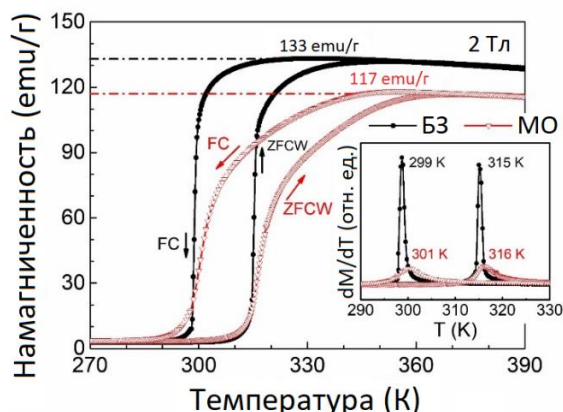


Рисунок 11. Температурные зависимости намагниченности в магнитном поле 2 Тл, полученные на двух образцах сплава $Fe_{49}Rh_{51}$: медленно охлажденном (МО) и быстро закаленном (БЗ). Вставка: температурная зависимость dM/dT .

Процесс фазового перехода БЗ образца протекает гораздо более резко, чем МО образца. Кроме того, изменение намагниченности в БЗ образце, $\Delta M =$

~133 ему/г, на 14% больше, чем соответствующее изменение в МО образце, и находится в хорошем согласии с литературными данными (134 ему/г в поле 2 Тл [53]) и с теоретическими расчетами, проведенными в настоящей работе (Рисунок 9).

Магнитоструктурный фазовый переход в объемных сплавах FeRh, полученных методом дуговой плавки, может проявлять плохую воспроизводимость. Для лучшего понимания условий синтеза, которые могут обеспечить воспроизводимые характеристики фазового перехода, при аналогичных условиях отжига, но методом индукционной плавки, были изготовлены сплавы $Fe_{100-x}Rh_x$ с $x = 50, 50.5$ и 51 , на которых изучались различные магнитотепловые свойства.

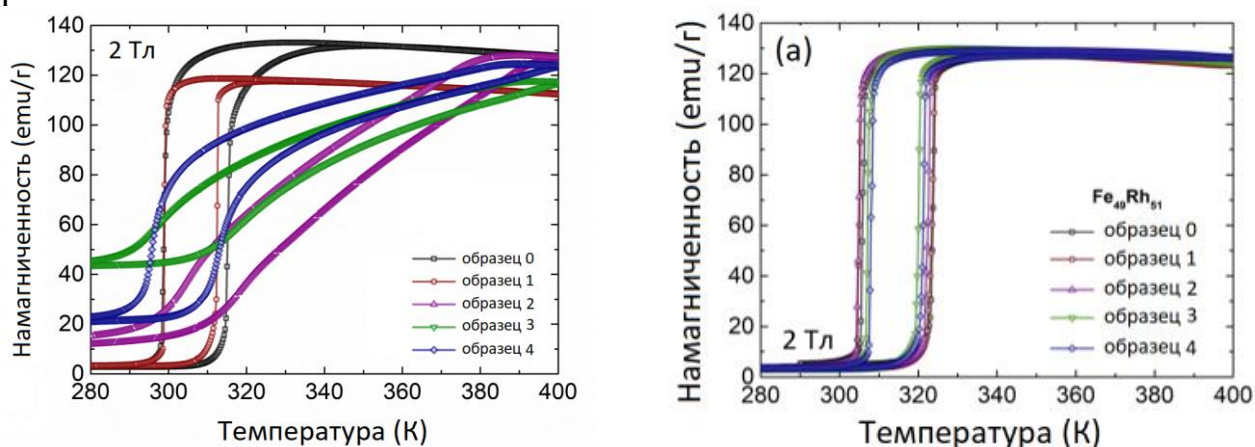


Рисунок 12. (а) Температурные зависимости намагниченности $M(T)$ в магнитном поле 2 Тл нескольких срезов одного и того же образца $Fe_{49}Rh_{51}$, изготовленного (а) методом дуговой плавки, (б) методом индукционной плавки.

В образцах сплава $Fe_{100-x}Rh_x$ с $x=50, 50.5$ и 51 , изготовленных методом индукционной плавки, наблюдались следующие особенности: (а) по сравнению с дуговой плавкой индукционная плавка является преимущественным методом изготовления сплавов семейства железо-родий, поскольку она обеспечивает лучшую однородность для получения воспроизводимых характеристик фазового перехода в любой части синтезируемого образца и, после соответствующего термического отжига, высокоупорядоченной структуры типа В2. Это происходит благодаря перемешивающему воздействию вихревых токов на расплав; (б) воспроизводимость характеристик фазового перехода существенно зависит от стехиометрического состава сплава: незначительное отличие составов 49:51 и 50:50 наглядно демонстрирует это на примере совершенно разных магнитотепловых откликов.

Также в Главе 3 представлены результаты изучения в рамках разработанной феноменологической модели зависимости магнитотепловых свойств сплавов от структурных дефектов. Модель представляет эквиатомный сплав железо-родий в виде двух подрешеток, состоящих из атомов железа и родия, соответственно. Наличие дефектов в данной модели трактуется как частичное замещение атомов железа атомами родия, и наоборот. При таком рассмотрении содержание атомов железа в сплаве определяется как

$c = (100-x+y)/2$, и параметр дальнего порядка $S = 1-y/100$. Для данного стехиометрического состава и заданных параметров c , y свободная энергия сплава записывается в виде $F(c, y, H, T) = U(c, y, m_f, m_a) - T (S_M(m_f, m_a, T) + S_{\text{реш}}(T)) - Hm_f$, где U - внутренняя энергия магнитной системы, S_M - магнитный вклад в энтропию, $S_{\text{реш}}$ - решеточный вклад, H - магнитное поле, m_f - параметр ферромагнитного порядка (пропорционален суммарной намагниченности), m_a - параметр антиферромагнитного порядка. В случае только АФМ упорядочения $m_a=1$, $m_f=0$, в случае только ФМ - $m_a=0$, $m_f=1$, в ПМ состоянии при высоких температурах оба параметра равны нулю. Одновременное существование областей АФМ и ФМ упорядочения (в связи с конечностью времени фазового перехода) приводит к динамически изменяющемуся характеру обменных взаимодействий между ними и, соответственно, объяснению наблюдаемых в Главе 3 экспериментально макроскопических свойств, в частности, эффекта гистерезиса полевых зависимостей магнитокалорического эффекта. В заключение в Главе 3 представлена модель, которая описывает динамику фазового перехода первого рода АФМ-ФМ в бинарных сплавах железо-родий путем анализа релаксационных зависимостей намагниченности.

Четвертая глава. Изучение бинарных сплавов железо-родий, проведенное в Главе 3, продемонстрировало их значительные магнитотепловые свойства. В Главе 4 впервые теоретически и экспериментально анализируется явление сосуществования антиферромагнитной и ферромагнитной фаз в объемных сплавах на основе Fe-Rh с небольшим (менее 25 ат. %) добавлением палладия. Из первых принципов проведен расчет электронных и магнитных параметров, выявлены закономерности поведения магнитного момента, расстояния между ближайшими соседями, плотности электронных состояний в зависимости от концентрации палладия. В Главе 4 для всего класса трехкомпонентных сплавов $\text{Fe}_{50}\text{Rh}_{50-x}\text{Pd}_x$ ($x = 1.9; 3.7; 5.6; 6.3; 7.4; 9.3; 12.5; 18.8$ и 25.0) установлено, что при низких концентрациях Pd ($x < 25$) по мере увеличения значения концентрации параметр ячейки ФМ фазы увеличивается с соответствующим ростом объема ячейки (от 0.2 до 1.9 %). Кроме того, не наблюдается значительных изменений средних величин магнитных моментов атомов Fe ($3.16 \mu_B$) и Rh ($1.01 \mu_B$) по сравнению с бинарным сплавом FeRh, а атомы Pd приобретают магнитные моменты $\sim 0.3 \mu_B$. На *Рисунке 13* показаны расчетные значения магнитных моментов атомов Fe, Rh и Pd для ФМ фазы обеих структур (B2 и B1).

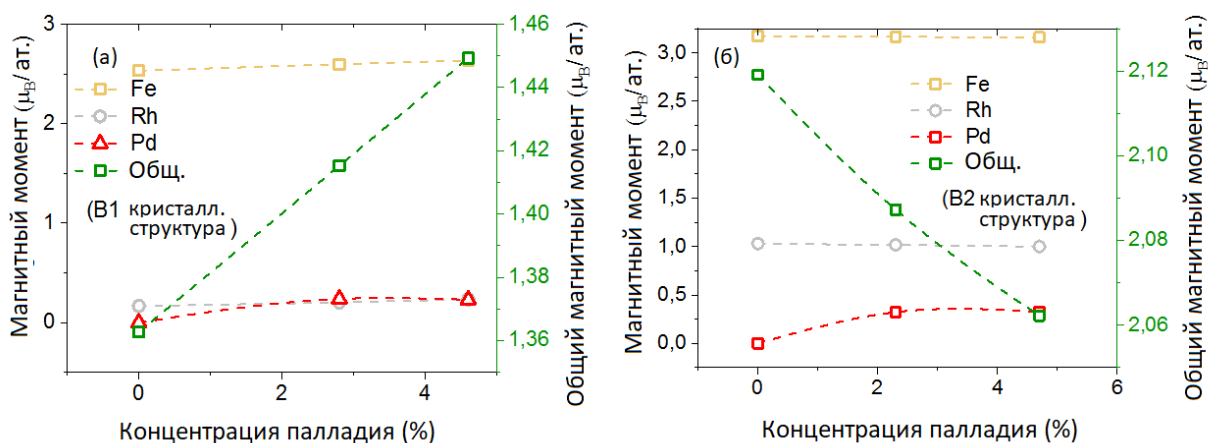


Рисунок 13. Магнитные моменты атомов для ФМ фазы при различных концентрациях Pd для (а) структуры В1 и (б) структуры В2. Общая намагниченность ячейки на атом показана на правой оси.

Суммарный магнитный момент ячейки уменьшается/увеличивается с концентрацией Pd для структур В2/В1, соответственно. Экспериментальные значения магнитных моментов/атом в рассматриваемых образцах по данным дифракции нейтронов хорошо согласуются с расчетными результатами. Результаты моделирования показывают, что в ферромагнитном состоянии уменьшение магнитного момента на кристаллическую ячейку связано с уменьшением магнитного момента атома Fe по мере роста концентрации Pd. Оно является следствием снижения обменного интеграла в результате тетрагонализации кристаллической решетки типа В2 при добавлении в них атомов Pd.

С помощью комплекса экспериментальных методов (EXAFS, сканирующая электронная микроскопия, нейтронная дифракция, магнитометрические методы, МКЭ) положения теоретической модели проверены экспериментально.

Например, изучение процесса тетрагонализации кристаллической решетки в случае добавления палладия проводилось с помощью анализа EXAFS. На Рисушке 14 показана температурная зависимость межатомных расстояний в сплавах $\text{Fe}_{49.7}\text{Rh}_{47.4}\text{Pd}_{2.9}$ и $\text{Fe}_{48.3}\text{Rh}_{46.8}\text{Pd}_{4.9}$ для (а) ближайших соседей, пара Pd-Fe (NN); полученное значение умножено на $2/\sqrt{3}$ согласно требованиям симметрии структуры В2 и (б) соседей, следующих за ближайшими, пара Pd-Rh.

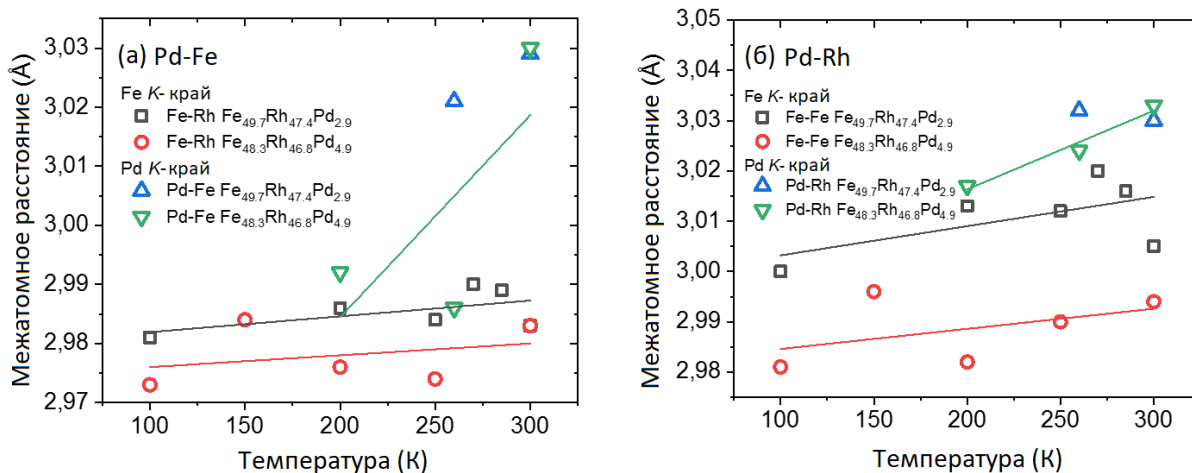


Рисунок 14. Температурная зависимость межатомных расстояний в $Fe_{49.7}Rh_{47.4}Pd_{2.9}$ и $Fe_{48.3}Rh_{46.8}Pd_{4.9}$ для (а) ближайших соседей (NN) и (б) соседей, следующих за ближайшими.

Межатомные расстояния Fe-Rh, Fe-Fe и Rh-Rh в трехкомпонентных образцах на 0.02 Å и 0.04 Å, соответственно, больше по сравнению с соответствующими значениями бинарного сплава $Fe_{50.4}Rh_{49.6}$ [54]. Таким образом, локальная структура вокруг атома Pd в сплавах типа FeRhPd более искажена (расстояния между атомами увеличены) по сравнению с окружением атомов Rh в бинарных сплавах. Кроме того, межатомные расстояния Pd-Fe и Pd-Rh увеличиваются больше, чем расстояния Fe-Rh и Fe-Fe вблизи температуры перехода. Это означает, что центрами зарождения ФМ фазы в трехкомпонентных системах являются атомы, расположенные вблизи палладия. Таким образом, замена родия на палладий приводит к локальному искажению кристаллической решетки (ее тетрагонализации), что, в свою очередь, способствует уменьшению расстояния между атомами железа, находящимися непосредственно рядом с палладием. В результате искажения увеличивается межатомное расстояние между первым и вторым ближайшими соседями палладия, что, в свою очередь, уменьшает величину обменного взаимодействия между ними. Наличие локальной тетрагонализации кристаллической решетки и уменьшение обменного взаимодействия между ближайшими атомами железа вызывает снижение температуры фазового перехода, что наблюдается экспериментально, например, по измерениям намагниченности.

Дополнительным прямым экспериментальным методом визуализации фазовой динамики, использованным в работе, была сканирующая Холловская микроскопия, которая позволила установить пространственные масштабы фазового перехода АФМ-ФМ.

Кривая на Рисунке 15 является интегралом всех изображений и представляет зависимость от температуры усредненного значения отношения доли ФМ фазы к доле АФМ фазы во всем образце. Вид кривой полностью соответствует данным нейтронной дифракции: резкий переход с явным гистерезисом наблюдается как локально, так и во всем образце, свидетельствуя о фазовом переходе первого рода.

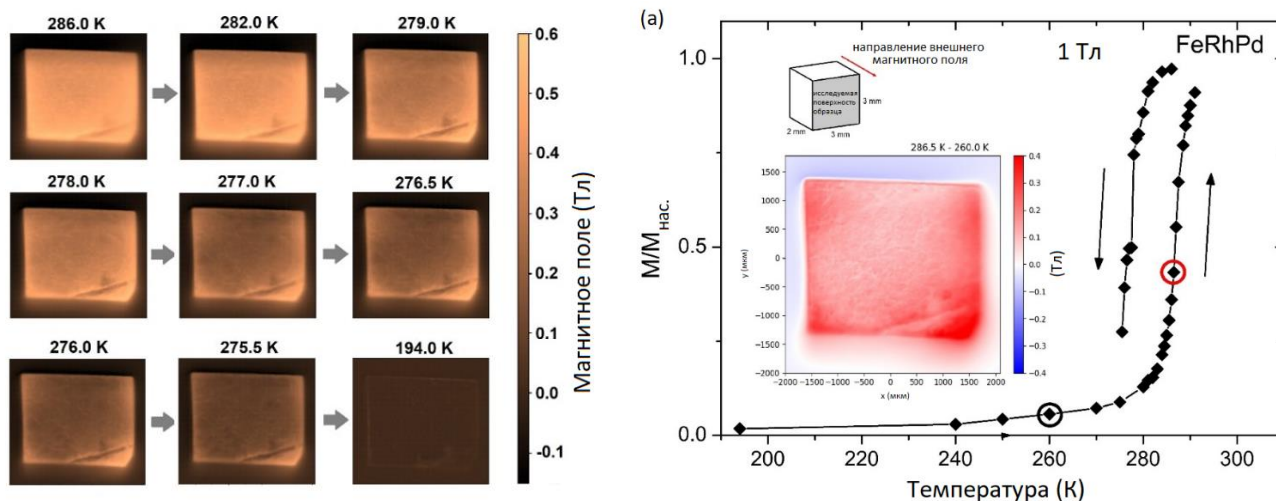


Рисунок 15. (а) Серии (сверху вниз) изображений, полученных в результате сканирования Холловским магнитометром поверхности образца $Fe_{48.3}Rh_{46.8}Pd_{4.9}$ при охлаждении в поле 1 Тл, направленном перпендикулярно плоскости образца из плоскости образца, демонстрирующие фазовый переход ФМ-АФМ. Каждый снимок серии представляет собой изображение всей поверхности образца ~ 3 мм \times ~ 3 мм (размер окна 4.1×3.7 мм), цветовая шкала обозначает величину собственного магнитного поля образца в месте расположения сенсора на высоте около 10 мкм над поверхностью. Разрешение по умолчанию составляет 256×256 пикселей; (б) Зависимость магнитного момента (отнесенного к величине намагниченности насыщения) от температуры в поле 1 Тл. Вкладки: **верх**: сканированная поверхность образца $Fe_{48.3}Rh_{46.8}Pd_{4.9}$, стрелкой указано направление внешнего магнитного поля; **низ**: изображение поверхности образца при 286.5 К в процессе нагрева (отмечено красным кругом на интегральной кривой).

На нижней вкладке Рисунок 15 представлена разница в величине сигнала от собственного магнитного поля образца при двух значениях температуры: когда фазовый переход в образце еще не начался (260 К) и когда он еще не завершился (286.5 К). Положительная разница сигналов на цветовой шкале обозначает существование областей, которые уже перешли в ФМ состояние. Можно отметить, что при таком выборе температур переход произошел практически во всем образце несмотря на то, что на интегральной кривой переход не прошел и половины при этой температуре. Так как области ФМ фазы точно должны быть упорядочены во внешнем магнитном поле 1 Тл, можно заключить, что наблюдаемое различие интенсивностей сигналов объясняется динамически изменяющимся состоянием сосуществующих ФМ/АФМ фаз, пространственный масштаб существования которых составляет менее 15 мкм. Анализ изображений показывает, что АФМ-ФМ переход при нагревании начинается с краев образца, тогда как обратный ФМ-АФМ переход при охлаждении, в основном, начинается в центральных областях. Данное обстоятельство является признаком влияния полей размагничивания, а не микроструктуры. Области ФМ фазы с высокой намагниченностью и области АФМ фазы с низкой/нулевой намагниченностью (в процессе перехода, когда

они одновременно существуют в образце) концентрируются, в основном, в зонах относительно сильного и слабого внутреннего магнитного поля, соответственно. Существование таких зон в образце определяется эффектом размагничивания в зависимости от формы образца и направления внешнего поля. Такое влияние поля размагничивания объясняется очень слабой/нулевой магнитокристаллической анизотропией материала с ОЦК решеткой.

В пятой главе описывается ряд потенциальных практических применений тех материалов, свойства которых были изучены в Главах 2-4.

В Главе 5 проводится математическое моделирование магнитотепловых свойств перспективных магнитных материалов, предполагаемых к применению в методе магнитожидкостной гипертермии (МЖГ) с учетом требований биосовместимости и нетоксичности. В рамках простой эвристической модели линейной магнитной восприимчивости комплексная магнитная восприимчивость $\chi = \chi_0 \frac{1}{1+i\omega\tau}$ и равновесная магнитная восприимчивость $\chi_0 = \frac{\phi}{V} \cdot \frac{\mu_0 M_s^2 V^2}{3kT}$, где $\chi_0 = n \mu_0 m^2 / (3k_B T)$ – статическая магнитная восприимчивость на единицу объема, содержащего n (см^{-3}) частиц, m – абсолютное значение вектора магнитного момента ($\text{А} \cdot \text{м}^2$), $\omega = 2\pi f$ – циклическая частота (с^{-1}), τ – эффективное время релаксации системы (систем), откуда объемная мощность рассеяния суспензии монодисперсных магнитных частиц $P = \pi \mu_0 f H_0^2 \chi_0 \frac{2\pi f \tau}{1+(2\pi f \tau)^2} \sim \frac{1}{2\pi\tau} \frac{(\omega\tau)^2}{1+(\omega\tau)^2}$. В используемом линейном приближении коэффициент SAR = $\frac{\bar{P}}{\phi\rho}$, где ρ – плотность материала магнитных частиц ($\text{кг} \cdot \text{м}^{-3}$), ϕ – объемная доля магнитных частиц в ферромагнитной жидкости. Для оценки возможного применения магнитных наночастиц были рассчитаны значения SAR для 21 перспективного и 3 базовых (Fe, Co, Gd) элементных составов. С учетом результатов вычислений наиболее перспективными составами магнитных наночастиц для применения в методе МЖГ являются Gd, Fe₅₀Rh₅₀, La_{0.75}Sr_{0.25}MnO₃, Zn_xMn_{1-x}Fe₂O₄, $x = 0.2 \div 0.9$. Представленную в Главе 5 теоретическую модель можно использовать для предварительной оценки перспективности применения наночастиц в методе МЖГ до проведения экспериментальных исследований. Увеличение монодисперсности приводит к высокому значению удельной мощности поглощения (SAR). Наиболее предсказуемое изменение SAR соответствует наночастицам с диаметром $\sim 70 \div 100$ нм.

Соответственно, в Главе 5 были проведены исследования нано- и микрочастиц гадолиния и сплава Fe₅₀Rh₅₀. Оба вещества можно отнести к типичным представителям магнитокалорических материалов с различными типами наблюдаемых фазовых переходов и распространить полученные результаты на другие магнитные наночастицы с фазовыми переходами первого и второго рода. В результате экспериментальных исследований магнитотепловых свойств в Главе 5 определены оптимальные с точки зрения максимального терапевтического нагрева для применения в методе МЖГ

составы: цинк-марганцевые ферриты и лантан-стронциевые манганиты. Для них установлены временные зависимости нагрева частиц при различных концентрациях и величине поля, полевые и частотные зависимости удельной мощности поглощения, температурные и полевые зависимости намагниченности для определения положения температуры фазового перехода. Полученные результаты обобщаются в виде фазовой диаграммы температур блокировки и Кюри в зависимости от среднего диаметра наночастиц (Рисунок 16).

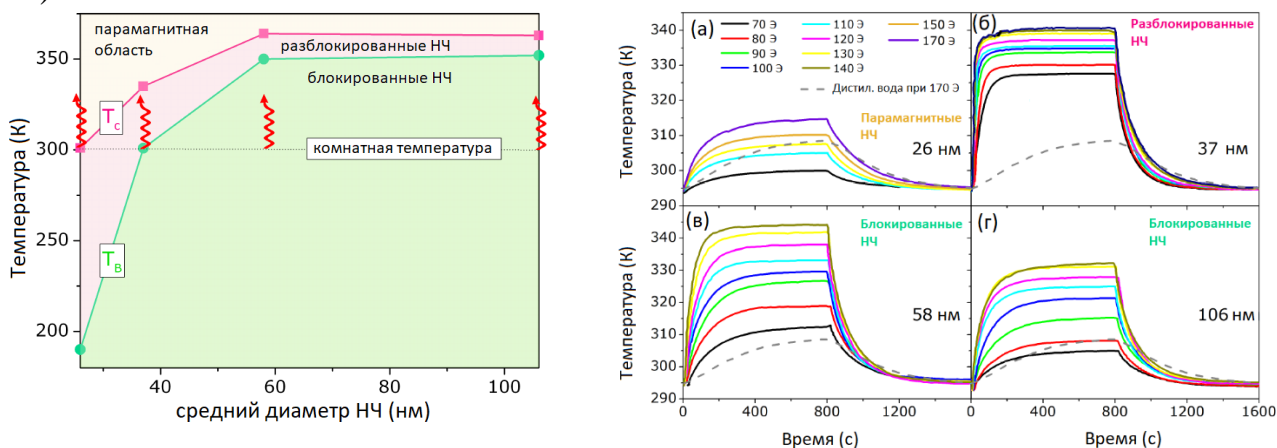


Рисунок 16. (а) Фазовая диаграмма зависимости температур блокировки суперпарамагнитных частиц $La_{0.75}Sr_{0.25}MnO_3$ и температуры Кюри от среднего диаметра наночастиц. (б) Кривые нагрева и охлаждения образцов $La_{0.75}Sr_{0.25}MnO_3$ разного диаметра (сплошные цветные линии). Пунктирной линией отмечена кривая нагрева-охлаждения пробирки, содержащей 100 мг дистиллированной воды без наночастиц.

На фазовой диаграмме можно выделить три области:

$T < T_B$: магнитные моменты наночастиц блокируются из-за энергетического барьера магнитной анизотропии (ферромагнитное состояние, ближний магнитный порядок)

$T_B < T < T_C$: магнитные моменты разблокированы и могут свободно вращаться (суперпарамагнитное состояние, дальний магнитный порядок, энергия магнитной анизотропии сопоставима с энергией теплового движения).

$T > T_C$: магнитное упорядочение отсутствует (парамагнитное состояние).

Наиболее эффективным образцом с точки зрения нагрева является образец со средним диаметром частиц 37 нм, поскольку он нагревается от комнатной температуры в разблокированной области, что подтверждается экспериментально. Нагрев в этом образце достигает максимальной температуры (наблюдается насыщение нагрева), начиная с амплитуды переменного поля 160 Э. При этом в поле 200 Э нагрев наблюдается до 333 К, дальнейшее увеличение поля не может увеличить максимальную температуру нагрева, что объясняется релаксацией магнитной системы по типу Нееля и/или Броуна ниже температуры блокировки ~ 335 К и ее отсутствием выше данной температуры.

На основании проведенных экспериментов были определены основные физические механизмы, отвечающие за степень нагрева наночастиц при их минимальной концентрации и минимальном времени воздействия, и выбран оптимальный (с точки зрения основных характеристик нагрева) состав, на котором были проведены предварительные испытания на клетках и лабораторных животных.

В завершение Главы 5 описано функциональное покрытие с магнитокалорическими свойствами на основе микрочастиц сплава железо-родий для адресной доставки лекарственных средств. Приводятся результаты расчета эволюции системы «имплантат – магнитокалорический материал – полимерная матрица с лекарственным средством» в рамках термодинамической модели на основе уравнения теплопроводности. Материал покрытия имплантата состоит из двух слоев: один обладает большим отрицательным МКЭ – в качестве магнитокалорического материала выступает сплав железо-родий, другой содержит лекарственное средство или другие биологически активные соединения и состоит из термочувствительного полимера. Препарат высвобождается из системы при понижении ее температуры за счет возникновения отрицательного МКЭ в результате действия внешнего магнитного поля. Предложенный полимер (pNIPAm) характеризуется резким фазовым переходом в момент понижения температуры на $\sim 3\div 5$ °С (до $+34\div 32$ °С) по отношению к нормальной температуре тела. Уравнение

теплопроводности для описанной системы $\frac{\partial U}{\partial t} = \frac{\kappa}{C\rho} \frac{\partial^2 U}{\partial x^2}$, где $U(x, t) = T(x, t) - T_0$ – функция температуры, равная разнице между текущей локальной температурой и температурой тела $T_0 = +37^\circ\text{C}$, κ – теплопроводность, C – теплоемкость, ρ – плотность среды. Начальные условия записываются как: $U(x < x_1, 0) = \Delta T$, $U(x > x_1, 0) = 0$, где ΔT – начальная разность температур.

Для параметров магнитокалорического сплава FeRh с теплопроводностью $\kappa = 150$ Вт/м К, теплоемкостью $C = 300$ Дж/(кг К), плотностью $\rho = 10$ г/см³, шириной слоя $l_1 = 60$ мкм и гидрогеля pNIPAm той же толщины с теплопроводностью $\kappa = 0.56$ Вт/м К, теплоемкостью $C = 4200$ Дж/(кг К), плотностью $\rho = 1$ г/см³ при начальной разности температур 13°C (что достижимо в поле 2 Тл) температура термодинамического равновесия оказывается равной $\Delta T_\infty = +32^\circ\text{C}$, что соответствует температуре фазового перехода полимера (нижней критической температуре растворения, НКТР). При этом, характерное время установления равновесия $\tau_0 = \frac{C_2 \rho_2}{\kappa_2 q_0} \approx 3$ мс, что намного больше, чем время спин-решеточной релаксации ~ 100 пс, но гораздо меньше, чем время набухания полимерного геля ~ 0.3 с. (Рисунок 17).

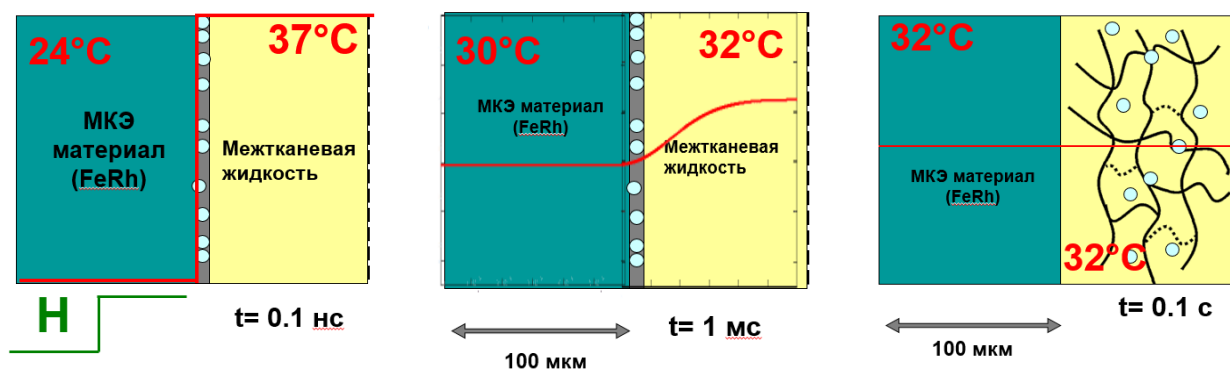


Рисунок 17. Этапы: а) спин-решеточная релаксация в магнитокалорическом материале после приложения внешнего магнитного поля (характерное время 100 пс); б) установление термодинамического равновесия (показано промежуточное состояние; характерное время установления полного равновесия 1 мс); в) набухание полимера и диффузия лекарственного средства (характерное время 0.1 с). Красная линия соответствует пространственному распределению температуры. Светло-синие кружки – лекарственное средство внутри полимера (в сколлапсированном состоянии) (а, б) и распределенные в полимерной матрице (полимер в набухшем состоянии; с).

В Главе 5 также описаны результаты процедуры осаждения магнитных и немагнитных наночастиц на фрагменты брюшных сеток (медицинские имплантаты из полипропилена) и результаты предварительных доклинических исследований на лабораторных животных. Описанное покрытие позволяет управляемым образом в нужное время (за счет приложения магнитного поля) высвобождать необходимое количество лекарственного средства, а не ожидать его естественной десорбции. Кроме того, использование подобного покрытия обеспечивает возможность контролируемого продолжительного порционного (не залпового) высвобождения лекарственного вещества путем управления величиной внешнего магнитного поля.

Основные результаты и выводы

1. Проведен всесторонний комплексный анализ изучаемых в настоящее время в мире магнитокалорических материалов. При анализе возможности практического использования обнаружена тенденция к полному отказу от применения материалов, содержащих токсичные, дефицитные и драгоценные элементы.
2. Определена максимальная теоретическая величина МКЭ в материалах, испытывающих фазовый переход второго рода: 18 К/Тл. Показано, что данная величина недостижима в реально используемых на сегодняшний день магнитокалорических материалах: оценка максимального МКЭ в материалах с фазовым переходом второго рода составляет 8-9 К/Тл.

3. Предложена и экспериментально проверена феноменологическая процедура построения универсальной кривой для адиабатического изменения температуры для каждого из тяжелых редкоземельных металлов (от гадолиния до тулия). Установлено, что построение универсальной кривой для всего класса тяжелых РЗМ невозможно в силу различных значений критических индексов, характеризующих фазовые переходы в разных РЗМ, однако данный метод весьма эффективен для каждого конкретного металла.
4. Проведено комплексное теоретико-экспериментальное рассмотрение магнитотепловых свойств тяжелых редкоземельных металлов с уточнением их магнитных фазовых диаграмм. Из первых принципов рассчитаны плотности электронных состояний тяжелых РЗМ, в том числе, с учетом влияния примесных химических элементов. Выявлен ряд общих закономерностей магнитного упорядочения тяжелых РЗМ: в низких магнитных полях реализуется ферромагнитное упорядочение; при увеличении поля наблюдается устойчивое спиральное антиферромагнитное упорядочение. Деформация геликоида приводит к появлению промежуточной веерной фазы с геликоидальной структурой или структур типа спин-слип. В высоких магнитных полях объемные тяжелые лантаноиды находятся преимущественно в веерном или ферромагнитном состоянии.
5. Установлено, что наличие примесей химических элементов в тяжелых РЗМ приводит к понижению температур фазовых переходов и увеличению значений критических полей, тем самым затрудняя перестройку магнитной структуры. Наличие локальных спиновых дефектов (структуры типа спинового проскальзывания) и многообразие магнитных «аллотропных» модификаций тяжелых РЗМ также объясняется влиянием примесей. За счет примесей плотность электронных состояний на уровне Ферми становится ненулевой
6. Продемонстрирован теоретико-расчетный подход на основе модели Бина-Родбелла, который позволяет описать особенности фазового перехода первого рода в бинарных сплавах железо-родий. В данном случае подчеркивается взаимосвязь кристаллической решетки сплава и системы магнитных моментов атомов. Причиной АФМ - ФМ фазового перехода в сплавах FeRh является появление ненулевого магнитного момента на атомах родия при одновременном увеличении объема решетки на 1.0 % в сочетании с уменьшением абсолютного значения обменного интеграла J_{12} между подрешетками железа и родия.
7. Проведены систематические исследования серии околоэквиатомных стехиометрических составов бинарных сплавов $\text{Fe}_{100-x}\text{Rh}_x$ с $x=50, 50.5$ и 51 : максимальное и гарантированно воспроизводимое значение МКЭ достигается в образцах состава $\text{Fe}_{49}\text{Rh}_{51}$ в результате магнитоупругого перехода АФМ-ФМ при 323 К. При этом наблюдается явление

гистерезиса полевой зависимости магнитокалорического эффекта: конечная температура при полном цикле изменения магнитного поля не возвращается к начальному значению при переходе АФМ–ФМ, что объясняется дополнительным динамическим магнитным откликом системы в результате одновременного существования в сплаве областей АФМ и ФМ упорядочения.

8. Показано сильное влияние скорости охлаждения при изготовлении образцов бинарного сплава железо-родий на его магнитотепловые свойства: быстрая закалка приводит к (а) более резкому фазовому АФМ-ФМ переходу и, соответственно, более быстрому изменению намагниченности; (б) большему значению изменения магнитной части энтропии $\Delta S_M^{\text{пик}}$ и быстрому приближению величины $\Delta S_M^{\text{пик}}$ к насыщению; (в) столообразному виду кривой изменения магнитной части энтропии $\Delta S_M(T)$ (в полях, превышающих 1 Тл); (г) большей хладоемкости сплава; и (д) большими, индуцированными магнитным полем, средними потерями, связанным с гистерезисом. Индукционная плавка является преимущественным методом изготовления сплавов семейства железо-родий, поскольку она обеспечивает лучшую однородность для получения воспроизводимых характеристик фазового перехода в любой части рассматриваемого образца благодаря перемешивающему воздействию вихревых токов на сплав, когда он находится в расплавленном состоянии.
9. Обнаружено, что легирование бинарных сплавов FeRh палладием приводит к тетрагонализации кристаллической решетки и уменьшению магнитного момента атома железа. Такое изменение энергетических значений спиновой подсистемы снижает энергию фононной подсистемы, которая пропорциональна температуре. Соответственно, температура фазового перехода уменьшается с увеличением концентрации легирующего элемента.
10. Определены основные параметры магнитных структур, существующих в сплавах железо-родий, легированных палладием. Получены температурные зависимости параметров кристаллической решетки, массовых долей АФМ и ФМ фаз, магнитного момента атомов Fe в области фазового перехода первого рода АФМ-ФМ как в процессе нагрева, так и охлаждения. В зависимости от направления изменения температуры обнаружен значительный гистерезис величины объемных долей АФМ и ФМ фаз, при этом гистерезис объема элементарной ячейки практически не наблюдается. Определены пространственный масштаб области сосуществования (менее 15 мкм) АФМ и ФМ фаз и характер пространственного распространения фазового перехода доминирующим влиянием на него поля размагничивания. Построены магнитные фазовые диаграммы сплавов железо-родий, легированных палладием, в зависимости от концентрации палладия.

11. Предложен теоретический подход на основе модели линейной восприимчивости к оценке возможности применения ряда составов магнитных наночастиц в методе магнитожидкостной гипертермии. С учетом результатов вычислений наиболее перспективными составами магнитных наночастиц для применения в методе магнитной гипертермии являются Gd , $Fe_{50}Rh_{50}$, $La_{0.75}Sr_{0.25}MnO_3$, $Zn_xMn_{1-x}Fe_2O_4$, $x = 0.2 \div 0.9$.
12. Наибольшая эффективность нагрева суперпарамагнитных наночастиц состава $La_{0.75}Sr_{0.25}MnO_3$ достигается в образцах среднего размера (37 нм) в диапазоне температур $T_C > T > T_B$, то есть в магнитно разблокированном состоянии. Выбор стехиометрического состава магнитных наночастиц для применения в методе магнитожидкостной гипертермии требует, чтобы их температура блокировки и температура Кюри были близки к комнатной температуре. Обнаружено явление существования пороговой температуры нагрева (температуры блокировки) в суперпарамагнитных наночастицах, которое может обеспечить механизм естественного ограничения нагрева наночастиц в методе МЖГ.
13. Максимальный нагрев при соблюдении критерия Брезовича и близости критических температур к комнатной демонстрируют наночастицы Zn-замещенного феррита марганца состава $Zn_{0.2}Mn_{0.8}Fe_2O_4$. Изученный состав является наиболее перспективным для применения в методе магнитной гипертермии.
14. Изучены магнитотепловые свойства и разработана технология нанесения на медицинское изделие «умного покрытия» имплантата: магнитокалорический материал (на основе частиц железо-родий)-полимер. Покрытие позволяет сохранять лекарство в оболочке имплантата и высвободить его в нужный момент времени в месте расположения имплантата путем воздействия внешним магнитным полем и обеспечить регулируемый режим высвобождения биоактивного вещества за счет изменения температуры магнитной компоненты покрытия и вызванного им изменения фазового состояния полимера, содержащего лекарство.

Список публикаций по теме диссертационной работы

Публикации в российских журналах из перечня ВАК, индексируемых в базах данных Scopus и Web of Science

1. Гимаев Р. Р. / Особенности магнитных и магнитотепловых свойств сплавов Fe–Rh в области фазового перехода антиферромагнетик–ферромагнетик / Гимаев Р.Р., Ваулин А.А., Губкин А.Ф., Зверев В.И. // Физика металлов и металловедение. 2020. Т. 121. № 9. С. 907. <https://doi.org/10.31857/S0015323020090041>. IF = 0.877.
2. Девятериков Д. И. / Влияние размерных эффектов на температуру Кюри в тонких пленках Dy и Ho / Девятериков Д.И., Проглядо В.В., Жакетов

В.Д., Никитенко Ю.В., Кондратьев О.А., Пашаев Э.М., Субботин И.А., **Зверев В.И.**, Кравцов Е.А., Устинов В.В. // Физика металлов и металловедение. 2021. Т. 122. № 5. С. 499. <https://doi.org/10.31857/S001532302105003X>. IF = 0.877.

Публикации в зарубежных журналах, индексируемых в базах данных Scopus и Web of Science

3. Arreguín-Hernández M. L. / Magnetoelastic transition and magnetocaloric effect in induction melted Fe_{100-x}Rh_x bulk alloys with x = 50, 51 / Arreguín-Hernández M.L., Sánchez-Valdés C.F., Llamazares J.L.Sánchez, Ríos-Jara D., Pecharsky V.K., Blinov M.I., Prudnikov V.N., Kovalev B.B., **Zverev V.I.**, Tishin A.M. // Journal of Alloys and Compounds. 2021. Т. 871. С. 159586. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.159586>. IF = 5.316
4. Astefanoaei I. / Modelling of working parameters of Gd and FeRh nanoparticles for magnetic hyperthermia / Astefanoaei I., Gimaev R., **Zverev V.**, Stancy A. // Mater. Res. Express. 2019. Т. 6. № 12. С. 125089. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab5c4a>. IF = 1.620
5. Balanov V. A. / Synthesis of (Mn_(1-x)Zn_x)Fe₂O₄ nanoparticles for magnetocaloric applications / Balanov V.A., Kiseleva A.P., Krivoschapkina E.F., Kashtanov E.A., Gimaev R.R., **Zverev V.I.**, Krivoschapkin P.V. // J Sol-Gel Sci Technol. 2020. Т. 95. С. 795. <https://doi.org/10.1007/s10971-020-05237-8>. IF = 2.326
6. Davydov A. S. / Promising magnetic nanoradiosensitizers for combination of tumor hyperthermia and x-ray therapy: Theoretical calculation / Davydov A.S., Belousov A.V., Krusanov G.A., Kolyvanova M.A., Kovalev B.B., Komlev A.S., Krivoschapkin P.V., Morozov V.N., **Zverev V.I.** // Journal of Applied Physics. 2021. Т. 129. № 3. С. 033902. <https://doi.org/10.1063/5.0032843>. IF = 2.546
7. Ferreira M. C. / Understanding the Dependence of Nanoparticles Magnetothermal Properties on Their Size for Hyperthermia Applications: A Case Study for La-Sr Manganites / Ferreira M. C., Pimentel B., Andrade V., **Zverev V.**, Gimaev R., Pomorov A., Pyatakov A., Alekhina Y., Komlev A., Makarova L., Perov N., Reis M.S. // Nanomaterials. 2021. Т. 11. № 7. С. 1826. <https://doi.org/10.3390/nano11071826>. IF = 5.076
8. Franco V. / Field dependence of the adiabatic temperature change in second order phase transition materials: Application to Gd / Franco V., Conde A., Romero-Enrique J.M., Spichkin Y.I., **Zverev V.I.**, Tishin A.M. // Journal of Applied Physics. 2009. Т. 106. № 10. С. 103911. <https://doi.org/10.1063/1.3261843>. IF = 2.546
9. Gimaev R. / Peculiarities of the magnetocaloric effect in FeRh-based alloys in the vicinity of the first order magnetic phase transition / Gimaev R., **Zverev V.**, Spichkin Y., Tishin A., Miyanaga T. // EPJ Web Conf. 2018. Т. 185. С. 05008. <https://doi.org/10.1051/epjconf/201818505008>. IF = 0.395
10. Gimaev R. / Review on magnetic refrigeration devices based on HTSC materials / Gimaev R., Spichkin Y., Kovalev B., Kamilov K., **Zverev V.**,

- Tishin A. // International Journal of Refrigeration. 2019. T. 100. C. 1. <https://doi.org/10.1016/j.ijrefrig.2019.01.024>. IF = 3.629
11. Gimaev R. R. / Magnetic and Electronic Properties of Heavy Lanthanides (Gd, Tb, Dy, Er, Ho, Tm) / Gimaev R., Komlev A., Davydov A., Kovalev B., **Zverev V.** // Crystals. 2021. T. 11. № 2. C. 82. <https://doi.org/10.3390/cryst11020082>. IF = 2.589
 12. Gimaev R. R., **Zverev V. I.**, Mello V. D. Magnetic properties of single-crystalline terbium and holmium – Experiment and modeling // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 2020. T. 505. C. 166781. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2020.166781>. IF = 2.993
 13. Jiménez M. J. / Electronic and thermoelectric properties of FeRh Pd-doped alloys: Ab initio study / Jiménez M. J., Komlev A. S., Gimaev R. R., **Zverev V. I.**, Cabeza G. F. // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 2021. T. 538. C. 168258. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2021.168258>. IF = 2.993
 14. Komlev A. S. / The influence of chemical impurities on the properties of heavy rare-earth metals (Tb, Dy, Ho): Experimental and theoretical approaches / Komlev A. S., Gimaev R. R., Davydov A. S., **Zverev V. I.** // Materialia. 2021. T. 18. C. 101166. <https://doi.org/10.1016/j.mtla.2021.101166>. IF отсутствует
 15. Komlev A. S. / Ferromagnetic phase nucleation and its growth evolution in FeRh thin films / Komlev A. S., Karpenkov D. Y., Kiselev D. A., Ilina T. S., Chirkova A., Gimaev R. R., Usami T., Taniyama T., **Zverev V. I.**, Perov N. S. // Journal of Alloys and Compounds. 2021. T. 874. C. 159924. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.159924>. IF = 5.316
 16. Komlev A. S., Gimaev R. R., **Zverev V. I.** Smart magnetocaloric coatings for implants: Controlled drug release for targeted delivery // Physics Open. 2021. T. 7. C. 100063. <https://doi.org/10.1016/j.physo.2021.100063>. IF отсутствует
 17. Pimentel B. / Threshold heating temperature for magnetic hyperthermia: Controlling the heat exchange with the blocking temperature of magnetic nanoparticles / Pimentel B., Caraballo-Vivas R.J., Checca N.R., **Zverev V.I.**, Salakhova R.T., Makarova L.A., Pyatakov A.P., Perov N.S., Tishin A.M., Shtil A.A., Rossi A.L., Reis M.S. // Journal of Solid-State Chemistry. 2018. T. 260. C. 34. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2018.01.001>. IF = 3.498
 18. Salakhova R. T. / Frequency dependence of magnetothermal properties for magnetic fluid and magnetically functionalized implants / Salakhova R.T., Vylegzhanin A.G., Kashtanov E.A., **Zverev V.I.**, Müller R., de Sena Pereira F.D., Parfenov V.A., Mironov V.A., Kritskaya E.A., Pyatakov A.P., Markov V.K., Malyshev A.Yu., Kamilov K.I., Tishin A.M. // EPJ Web Conf. 2018. T. 185. C. 09003. <https://doi.org/10.1051/epjconf/201818509003>. IF = 0.395
 19. Salakhova R. T. / The frequency dependence of magnetic heating for $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_3$ nanoparticles / Salakhova R.T., Pyatakov A.P., **Zverev V.I.**, Pimentel B., Caraballo Vivas R.J., Makarova L.A., Perov

- N.S., Tishin A.M., Shtil A.A., Reis M.S. // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 2019. T. 470. C. 38. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2017.11.126>. IF = 2.993
20. Sánchez-Valdés C. F. / The effect of cooling rate on magnetothermal properties of Fe₄₉Rh₅₁ / Sánchez-Valdés C.F., Gimaev R.R., López-Cruz M., Sánchez Llamazares J.L., **Zverev V.I.**, Tishin A.M., Carvalho A.M.G, Aguiar D.J.M, Mudryk Y., Pecharsky V.K. // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 2020. T. 498. C. 166130. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2019.166130>. IF = 2.993
21. Tishin A. M. / A review and new perspectives for the magnetocaloric effect: New materials and local heating and cooling inside the human body / Tishin A.M., Spichkin Y.I., **Zverev V.I.**, Egolf P.W. // International Journal of Refrigeration. 2016. T. 68. C. 177. <https://doi.org/10.1016/j.ijrefrig.2016.04.020>. IF = 3.629
22. Tishin A. M. / Developing Antitumor Magnetic Hyperthermia: Principles, Materials and Devices / Tishin A., Shtil A.A., Pyatakov A.P., **Zverev V.I.** // Recent Patents on Anti-Cancer Drug Discovery. 2016. T. 11. № 4. C. 360. <https://doi.org/10.2174/0929866523666160720094638>. IF = 4.169
23. Usman I. T. M. / Evidence for spin mixing in holmium thin film and crystal samples / Usman I.T.M, Yates K.A., Moore J.D., Morrison K., Pecharsky V.K., Gschneidner K.A., Verhagen T., Aarts J., **Zverev V.I.**, Robinson J.W.A, Witt J.D.S, Blamire M.G., Cohen L.F. // Phys. Rev. B. 2011. T. 83. № 14. C. 144518. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.83.144518>. IF = 4.036
24. Valiev E. / Application of the exchange-striction model for the calculation of the FeRh alloys magnetic properties / Valiev E., **Zverev V.**, Kamilov K., Pyatakov A., Kovalev B., Tishin A. // Intermetallics. 2019. T. 108. C. 81. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2019.02.015>. IF = 3.758
25. Zarkevich N. A., **Zverev V. I.** Viable Materials with a Giant Magnetocaloric Effect // Crystals. 2020. T. 10. № 9. C. 815. <https://doi.org/10.3390/cryst10090815>. IF = 2.589
26. Zhang H. / Review on the materials and devices for magnetic refrigeration in the temperature range of nitrogen and hydrogen liquefaction / Zhang H., Gimaev R., Kovalev B., Kamilov K., **Zverev V.**, Tishin A. // Physica B: Condensed Matter. 2019. T. 558. C. 65. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2019.01.035>. IF = 2.436
27. Zverev V. I. / The role of demagnetization factor in determining the ‘true’ value of the Curie temperature / **Zverev V.I.**, Gimaev R.R., Tishin A.M., Mudryk Ya, Gschneidner Jr K.A., Pecharsky V.K. // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 2011. T. 323. № 20. C. 2453. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2011.05.012>. IF = 2.993
28. Zverev V. I. / Magnetic and magnetothermal properties and the magnetic phase diagram of high purity single crystalline terbium along the easy magnetization direction / **Zverev V.I.**, Tishin A.M., Chernyshov A.S., Mudryk Ya., Gschneidner K.A. Jr., Pecharsky V. K. // J. Phys.: Condens. Matter. 2014.

- T. 26. № 6. C. 066001. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/26/6/066001>. IF = 2.333
29. Zverev V. I. / Magnetic and magnetothermal properties, and the magnetic phase diagram of single-crystal holmium along the easy magnetization direction / **Zverev V.I.**, Tishin A.M., Zou Min, Mudryk Ya., Gschneidner K.A. Jr., Pecharsky V. K. // *J. Phys.: Condens. Matter*. 2015. T. 27. № 14. C. 146002. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/27/14/146002>. IF = 2.333
30. Zverev V. I. / Influence of structural defects on the magnetocaloric effect in the vicinity of the first order magnetic transition in Fe_{50.4}Rh_{49.6} / **Zverev V.I.**, Saletsky A.M., Gimaev R.R., Tishin A.M., Miyanaga T., Staunton J.B. // *Applied Physics Letters*. 2016. T. 108. № 19. C. 192405. <https://doi.org/10.1063/1.4949355>. IF = 3.791
31. Zverev V. I. / Novel applications of magnetic materials and technologies for medicine / **Zverev V.I.**, Pyatakov A.P., Shtil A.A., Tishin A.M. // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2018. T. 459. C. 182. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2017.11.032>. IF = 2.993
32. Zverev V. I. / Peculiarities of the phase transformation dynamics in bulk FeRh based alloys from magnetic and structural measurements / **Zverev V. I.**, Gimaev R. R., Miyanaga T., Vaulin A. A., Gubkin A. F., Kovalev B. B., dos Santos A. M., Lovell E., Cohen L. F., Zarkevich N. A. // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2021. T. 522. C. 167560. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2020.167560>. IF = 2.993
33. Zverev V. I. / Magnetic properties of dysprosium – Experiment and modeling / **Zverev V. I.**, Gimaev R. R., Komlev A. S., Kovalev B. B., Queiroz F.G., Mello V.D. // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2021. T. 524. C. 167593. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2020.167593>. IF = 2.993
34. **Zverev V. I.**, Gimaev R. R. Explanation of relatively high values of the magnetic entropy change in single crystalline terbium // *Physica B: Condensed Matter*. 2016. T. 502. C. 187. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2016.09.005>. IF = 2.436
35. **Zverev V. I.**, Tishin A. M., Kuz'min M. D. The maximum possible magnetocaloric ΔT effect // *Journal of Applied Physics*. 2010. T. 107. № 4. C. 043907. <https://doi.org/10.1063/1.3309769>. IF = 2.546

Другие публикации

36. **Зверев В.И.** Магнитные и магнитотепловые свойства гадолиния, тербия и гольмия в области магнитных фазовых переходов.: дисс. к.ф.-м.н., МГУ им. М.В. Ломоносова, 2012. 149 с.
37. **Zverev V. I.**, Gimaev R. R. Magnetic Refrigeration Materials: Challenges and Future Perspectives // Reference Module in Materials Science and Materials Engineering: Elsevier, 2019 <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803581-8.02813-7> (глава в книге).

38. **Zverev V. I.**, Tishin A. M. Magnetocaloric Effect: From Theory to Practice // Reference Module in Materials Science and Materials Engineering: Elsevier, 2016 <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803581-8.11711-4> (глава в книге).
39. **Zverev V.I.**, Tishin A.M. Complex behaviour of magnetization and magnetocaloric effect in low magnetic field in the vicinity of magnetic phase transitions. [Электронный ресурс]: URL: <https://iifir.org/en/fridoc/complex-behaviour-of-magnetization-and-magnetocaloric-effect-in-low-26205> (доклад на III Международной конференции по магнитному охлаждению при комнатной температуре Thermag III, Де Мойн, Айова, США, май 2009 г.)

Патенты

40. Спичкин Ю. И. / Имплантируемое устройство, управляемое магнитным полем, и способ высвобождения из него лекарства / Спичкин Ю.И., Пятаков А.П., Тишин А.М., **Зверев В.И.** // Патент РФ № 2563387. 2015.
41. Тишин А. М. / Способ лечения злокачественных новообразований с помощью магнитной гипертермии и фармацевтические композиции для применения в указанном способе / Тишин А.М., Пятаков А.П., Штиль А.А., Гунько Ю.К., **Зверев В.И.**, Салахова Р.Т., Маркова А.А. // Патент РФ № 2633918. 2017.
42. Зверев В.И. / Устройство для физиотерапевтического магнитотеплового воздействия при профилактике, лечении и патологии проктологических заболеваний/ **Зверев В.И.**, Тишин А.М., Зенков С.С. // Патент РФ № 2582977. 2016.

Список литературы

1. Указ Президента Российской Федерации от 01.12.2016 г. № 642, Президент России. <http://kremlin.ru/acts/bank/41449>.
2. R.E. Rosensweig, Heating magnetic fluid with alternating magnetic field, Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 252 (2002) 370–374. [https://doi.org/10.1016/S0304-8853\(02\)00706-0](https://doi.org/10.1016/S0304-8853(02)00706-0).
3. M. Kallumadil, M. Tada, T. Nakagawa, M. Abe, P. Southern, Q.A. Pankhurst, Suitability of commercial colloids for magnetic hyperthermia, Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 321 (2009) 1509–1513. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2009.02.075>.
4. A. Kitanovski, P.W. Egolf, Application of magnetic refrigeration and its assessment, Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 321 (2009) 777–781. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2008.11.078>.
5. A.M. Tishin, Y.I. Spichkin, The Magnetocaloric Effect and its Applications, IOP Publishing, Bristol, 2003.
6. K.A. Gschneidner Jr, V.K. Pecharsky, A.O. Tsokol, Recent developments in magnetocaloric materials, Rep. Prog. Phys. 68 (2005) 1479. <https://doi.org/10.1088/0034-4885/68/6/R04>.
7. N.A. Zarkevich, V.I. Zverev, Viable Materials with a Giant Magnetocaloric Effect, Crystals. 10 (2020) 815. <https://doi.org/10.3390/cryst10090815>.
8. Н.В. Мушников, Магнетизм и магнитные фазовые переходы : учебное пособие, Издательство Уральского университета, 2017. <https://elar.urfu.ru/handle/10995/48961>.

9. V.K. Pecharsky, Jr. Gschneidner K.A., Giant Magnetocaloric Effect in $\text{Gd}_5(\text{Si}_2\text{Ge}_2)$, *Phys. Rev. Lett.* 78 (1997) 4494–4497. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.78.4494>.
10. S. Fujieda, A. Fujita, K. Fukamichi, Large magnetocaloric effect in $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Si}_{1-x})_{13}$ itinerant-electron metamagnetic compounds, *Applied Physics Letters*. 81 (2002) 1276–1278. <https://doi.org/10.1063/1.1498148>.
11. H. Wada, Y. Tanabe, Giant magnetocaloric effect of $\text{MnAs}_{1-x}\text{Sb}_x$, *Applied Physics Letters*. 79 (2001) 3302–3304. <https://doi.org/10.1063/1.1419048>.
12. J. van der Zee, Heating the patient: a promising approach?, *Annals of Oncology*. 13 (2002) 1173–1184. <https://doi.org/10.1093/annonc/mdf280>.
13. S.A. Nikitin, G. Myalikhulyev, A.M. Tishin, M.P. Annaorazov, K.A. Asatryan, A.L. Tyurin, The magnetocaloric effect in $\text{Fe}_{49}\text{Rh}_{51}$ compound, *Physics Letters, Section A: General, Atomic and Solid State Physics*. 148 (1990) 363–366.
14. M.P. Annaorazov, K.A. Asatryan, G. Myalikhulyev, S.A. Nikitin, A.M. Tishin, A.L. Tyurin, Alloys of the Fe-Rh system as a new class of working material for magnetic refrigerators, *Cryogenics*. 32 (1992) 867–872. [https://doi.org/10.1016/0011-2275\(92\)90352-B](https://doi.org/10.1016/0011-2275(92)90352-B).
15. S.A. Nikitin, M.P. Annaorazov, V. Yu. Bodriakov, A.L. Tyurin, Giant anomalies of the Young's modulus and internal friction of FeRh alloy above the AFM-FM transition point, *Physics Letters A*. 176 (1993) 275–278. [https://doi.org/10.1016/0375-9601\(93\)91050-F](https://doi.org/10.1016/0375-9601(93)91050-F).
16. S.A. Nikitin, G. Myalikhulyev, M.P. Annaorazov, A.L. Tyurin, R.W. Myndyev, S.A. Akopyan, Giant elastocaloric effect in FeRh alloy, *Physics Letters A*. 171 (1992) 234–236. [https://doi.org/10.1016/0375-9601\(92\)90432-L](https://doi.org/10.1016/0375-9601(92)90432-L).
17. А.С. Андрееenko, К.П. Белов, С.А. Никитин, А.М. Тишин, Магнитокалорические эффекты в редкоземельных магнетиках, *Успехи Физических Наук*. 158 (1989) 553–579.
18. С.А. Никитин, Магнитные свойства редкоземельных металлов и их сплавов, М.: Изд-во МГУ, 1989.
19. К.П. Белов, Магнитотепловые явления в редкоземельных магнетиках, М.: Наука. Гл. ред. физ.-мат. лит., 1990.
20. К.П. Белов, Белянчикова М.А., Левитин Р.З., С.А. Никитин, Редкоземельные ферро- и антиферромагнетики, М.: Наука. Гл. ред. физ.-мат. лит., 1965.
21. А.М. Тишин, Исследование магнитных, магнитотепловых и магнитоупругих свойств тяжелых редкоземельных металлов и их сплавов в области магнитного фазового переходов, дисс. д.ф.-м.н., МГУ им. М.В. Ломоносова, 1994.
22. В.Д. Бучельников, А.Н. Васильев, Электромагнитное возбуждение ультразвука в ферромагнетиках, *Успехи физических наук*. 162 (1992) 89–128.
23. А.Н. Васильев, В.Д. Бучельников, Т. Такаги, В.В. Ховайло, Э.И. Эстрин, Ферромагнетики с памятью формы, *Успехи физических наук*. 173 (2003) 577–608.
24. Звездин А.К., Матвеев В.М., Мухин А.А., Попов А.И., Редкоземельные ионы в магнитоупорядоченных кристаллах, М.: Наука. Гл. ред. физ.-мат. лит., 1985.
25. К.П. Белов, Звездин А.К., Кадомцева А.М., Левитин Р.З., Ориентационные переходы в редкоземельных магнетиках, М.: Наука. Гл. ред. физ.-мат. лит., 1979.

26. A.N. Vasil'ev, A.D. Bozhko, V.V. Khovailo, I.E. Dikshtein, V.G. Shavrov, V.D. Buchelnikov, M. Matsumoto, S. Suzuki, T. Takagi, J. Tani, Structural and magnetic phase transitions in shape-memory alloys $\text{Ni}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}$, *Phys. Rev. B.* 59 (1999) 1113–1120. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.59.1113>.
27. V.V. Khovailo, T. Takagi, J. Tani, R.Z. Levitin, A.A. Cherechukin, M. Matsumoto, R. Note, Magnetic properties of $\text{Ni}_{2.18}\text{Mn}_{0.82}\text{Ga}$ Heusler alloys with a coupled magnetostructural transition, *Phys. Rev. B.* 65 (2002) 092410. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.65.092410>.
28. A.M. Venter, P. de V. du Plessis, Neutron diffraction and ultrasonic studies of spin-slip structures in holmium, *J. Phys.: Condens. Matter.* 9 (1997) 5167–5191. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/9/24/015>.
29. M.D. Kuz'min, Landau-type parametrization of the equation of state of a ferromagnet, *Phys. Rev. B.* 77 (2008) 184431. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.77.184431>.
30. R.E. Skochdopole, M. Griffel, F.H. Spedding, Heat Capacity of Erbium from 15 to 320°K, *J. Chem. Phys.* 23 (1955) 2258–2263. <https://doi.org/10.1063/1.1740734>.
31. C.B. Zimm, J.A. Barclay, H.H. Harkness, G.F. Green, W.G. Patton, Magnetocaloric effect in thulium, *Cryogenics.* 29 (1989) 937–938. [https://doi.org/10.1016/0011-2275\(89\)90210-5](https://doi.org/10.1016/0011-2275(89)90210-5).
32. В.Л. Гинзбург, О поведении ферромагнетиков вблизи точки Кюри, *ЖЭТФ.* 17 (1947) 833–836.
33. A.M. Tishin, K.A. Gschneidner, V.K. Pecharsky, Magnetocaloric effect and heat capacity in the phase-transition region, *Phys. Rev. B.* 59 (1999) 503–511. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.59.503>.
34. V. Franco, A. Conde, J.M. Romero-Enrique, J.S. Blázquez, A universal curve for the magnetocaloric effect: an analysis based on scaling relations, *J. Phys.: Condens. Matter.* 20 (2008) 285207. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/20/28/285207>.
35. B. Coqblin, *The Electronic Structure of Rare-Earth Metals and Alloys: the Magnetic Heavy Rare-Earths*, Academic Press, London-New York, 1977.
36. M.K. Wilkinson, W.C. Koehler, E.O. Wollan, J.W. Cable, Neutron Diffraction Investigation of Magnetic Ordering in Dysprosium, *Journal of Applied Physics.* 32 (1961) S48–S49. <https://doi.org/10.1063/1.2000493>.
37. W.C. Koehler, Magnetic Properties of Rare-Earth Metals and Alloys, *Journal of Applied Physics.* 36 (1965) 1078–1087. <https://doi.org/10.1063/1.1714108>.
38. J. Yu, P.R. LeClair, G.J. Mankey, J.L. Robertson, M.L. Crow, W. Tian, Exploring the magnetic phase diagram of dysprosium with neutron diffraction, *Phys. Rev. B.* 91 (2015) 014404. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.91.014404>.
39. B. Watson, N. Ali, On the phase diagram of erbium, *Journal of Alloys and Compounds.* 250 (1997) 662–665. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(96\)03040-X](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(96)03040-X).
40. M. Ellerby, K.A. McEwen, J. Jensen, Magnetoresistance and magnetization study of thulium, *Phys. Rev. B.* 57 (1998) 8416–8423. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.57.8416>.
41. J.B. Jensen, A.R. Mackintosh, *Rare Earth Magnetism. Structures and Excitations*, Clarendon Press, Oxford, 1991.
42. K.A. Gschneidner, Metals, alloys and compounds-high purities do make a difference!, *Journal of Alloys and Compounds.* 193 (1993) 1–6. [https://doi.org/10.1016/0925-8388\(93\)90293-V](https://doi.org/10.1016/0925-8388(93)90293-V).

43. J. Jensen, A.R. Mackintosh, Novel magnetic phases in holmium, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 104–107 (1992) 1481–1484.
[https://doi.org/10.1016/0304-8853\(92\)91421-O](https://doi.org/10.1016/0304-8853(92)91421-O).
44. Cs. Hargitai, On the aligned magnetic moment of the Rh atoms in the FeRh alloy, *Physics Letters*. 17 (1965) 178–179. [https://doi.org/10.1016/0031-9163\(65\)90467-1](https://doi.org/10.1016/0031-9163(65)90467-1).
45. N. Kunitomi, M. Kohgi, Y. Nakai, Diffuse scattering of neutrons in the antiferromagnetic phase of FeRh, *Physics Letters A*. 37 (1971) 333–334.
[https://doi.org/10.1016/0375-9601\(71\)90695-5](https://doi.org/10.1016/0375-9601(71)90695-5).
46. G. Shirane, C.W. Chen, P.A. Flinn, R. Nathans, Hyperfine Fields and Magnetic Moments in the Fe–Rh System, *Journal of Applied Physics*. 34 (1963) 1044–1045. <https://doi.org/10.1063/1.1729362>.
47. V.L. Moruzzi, P.M. Marcus, Magnetic structure in FeRh from constrained total-energy calculations, *Solid State Communications*. 83 (1992) 735–738.
[https://doi.org/10.1016/0038-1098\(92\)90154-2](https://doi.org/10.1016/0038-1098(92)90154-2).
48. V.L. Moruzzi, P.M. Marcus, Structural effects on the magnetic properties of FePd and FeRh, *Phys. Rev. B*. 48 (1993) 16106–16108.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.48.16106>.
49. E.Z. Valiev, Isotropic Magnetoelastic Interaction in Two-Sublattice Ferri- And Antiferromagnets: Mean-Field Approximation for the Heisenberg Model, *The Physics of Metals and Metallography*. 96 (2003) 121–127.
50. E.Z. Valiev, V.A. Kazantsev, Magnetocaloric effect in $\text{La}(\text{Fe}_x\text{S}_{1-x})_{13}$ ferromagnets, *J. Exp. Theor. Phys*. 113 (2011) 1000–1005.
<https://doi.org/10.1134/S1063776111150118>.
51. B.T. Thole, P. Carra, F. Sette, G. van der Laan, X-ray circular dichroism as a probe of orbital magnetization, *Phys. Rev. Lett*. 68 (1992) 1943–1946.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.68.1943>.
52. P. Carra, B.T. Thole, M. Altarelli, X. Wang, X-ray circular dichroism and local magnetic fields, *Phys. Rev. Lett*. 70 (1993) 694–697.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.70.694>.
53. A. Chirkova, K.P. Skokov, L. Schultz, N.V. Baranov, O. Gutfleisch, T.G. Woodcock, Giant adiabatic temperature change in FeRh alloys evidenced by direct measurements under cyclic conditions, *Acta Materialia*. 106 (2016) 15–21.
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2015.11.054>.
54. T. Miyanaga, T. Itoga, T. Okazaki, K. Nitta, Local structural change under antiferro- and ferromagnetic transition in FeRh alloy, *J. Phys.: Conf. Ser.* 190 (2009) 012097. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/190/1/012097>.

Подписано в печать: 26.11.2021
 Тираж: 100 экз. Заказ № 502
 Отпечатано в типографии ВНИИА
 127055, г. Москва, ул. Сушевская, д. 22
 (499) 978-7803, www.vniia.ru