

ФИЗИКА КОНДЕНСИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ

УДК 621.382

DOI: 10.34680/2076-8052.2023.3(132).481-487

ГРНТИ 29.19+29.19.31

Специальность ВАК 2.2.2

Научная статья

МОДЕЛИРОВАНИЕ МУЛЬТИКАЛОРИЧЕСКОГО ЭФФЕКТА В МАГНИТОСТРИКЦИОННО-СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СЛОИСТЫХ СТРУКТУРАХ

Петров В. М.

*Новгородский государственный университет имени Ярослава Мудрого
(Великий Новгород, Россия)*

Аннотация Рассмотрена методика расчёта мультикалорического эффекта в магнитоэлектрических слоистых структурах, являющегося суперпозицией магнитокалорического, электрокалорического и эластокалорического. На примере слоистой структуры состава цирконат-титанат свинца – феррит кобальта показана возможность увеличения калорических эффектов в магнитоэлектрических слоистых структурах. Приложение к магнитоэлектрической структуре внешних магнитного и электрического полей ведет к индуцированию эластокалорического эффекта и к росту мультикалорического эффекта.

Ключевые слова: математическое моделирование, электрокалорический эффект, магнитокалорический эффект, барокалорический эффект, мультиферроик

Для цитирования: Петров В. М. Моделирование мультикалорического эффекта в магнитоэлектрических слоистых структурах // Вестник НовГУ. 2023. 3(132). 481-487. DOI: 10.34680/2076-8052.2023.3(132).481-487

Research Article

SIMULATION OF THE MULTICALORIC EFFECT IN MAGNETOSTRICTIVE-FERROELECTRIC LAYERED STRUCTURES

Petrov V. M.

Yaroslav-the-Wise Novgorod State University (Veliky Novgorod, Russia)

Abstract A method for calculating the multicaloric effect in magnetostriptive-ferroelectric layered structures is considered. The multicaloric effect is a superposition of magnetocaloric, electrocaloric and elastocaloric ones. As an example of magnetostriptive-ferroelectric layered structures, the layered structure of lead zirconate titanate and cobalt ferrite provides the possibility of increasing the caloric effects. The application of external magnetic and electric fields to the magnetostription-ferroelectric structure leads to the inducing the elastocaloric effect and thus to the increased multicaloric effect.

Keywords: mathematical modeling, electrocaloric effect, magnetocaloric effect, barocaloric effect, multiferroic

For citation: Petrov V. M. Simulation of the multicaloric effect in magnetostriptive-ferroelectric layered structures // Vestnik NovSU. 2023. 3(132). 481-487. DOI: 10.34680/2076-8052.2023.3(132).481-487

Введение

Калорические эффекты включают в общем случае электрокалорический (ЭК), магнитокалорический (МК) и эластокалорический (ЭлК) эффекты. Под электро-

калорическим эффектом [1] понимают адиабатическое изменение температуры образца ΔT при изменении внешнего электрического поля ΔE :

$$\Delta T = - \frac{T}{\rho C_E} \frac{dP}{dT} \Delta E \quad (1)$$

В выражении (1) P – поляризация материала, ρ – плотность, C – теплоемкость.

Магнитокалорический эффект [2] представляет собой адиабатическое изменение температуры образца ΔT при изменении внешнего магнитного поля ΔH :

$$\Delta T = - \frac{T}{\rho C_H} \frac{dM}{dT} \Delta H, \quad (2)$$

где M – намагниченность материала.

Эластокалорический эффект [3] характеризуется адиабатическим изменением температуры образца ΔT при появлении деформаций u_{ij} :

$$\Delta T = - \frac{T}{\rho C_\sigma} \frac{du_{ij}}{dT} \Delta \sigma_{ij}, \quad (3)$$

где σ_{ij} – механическое напряжение.

В настоящее время однофазные мультиферроики имеют низкие значения температур фазовых переходов, поэтому перспективным представляется использование композиционных мультиферроиков, которые содержат механически связанные сегнетоэлектрические и магнитоэлектрические составляющие для наблюдения, в частности, магнитоэлектрического эффекта. Одной из важных задач для теории мультиферроиков является моделирование магнитоэлектрических свойств композиционных мультиферроиков от параметров входящих в них веществ. Следует отметить, что магнитоэлектрические коэффициенты в них имеют гигантскую величину и по сравнению с однофазными мультиферроиками. Вблизи электромеханического резонанса магнитоэлектрический коэффициент существенно возрастает и достигает значений до 10^3 В/(см Э).

Поскольку мультиферроики обладают двумя или более упорядочениями с достаточно сильной связью, к нему можно прикладывать несколько типов внешних полей. Можно ожидать, что большинство мультиферроиков с сильными МК и ЭК эффектами также будут демонстрировать эластокалорические эффекты, поскольку параметры магнитного и электрического порядка связаны с параметром решетки [4–7].

Мультикалорический эффект [8, 9, 10–12] определяется как адиабатическое обратимое изменение температуры в мультиферроике с учетом (1) – (3):

$$\Delta T = - \frac{T}{\rho C_{E,H,\sigma}} \left(\frac{\partial P_i}{\partial T} \Delta E_i + \frac{\partial M_i}{\partial T} \Delta H_i + \frac{du_{ij}}{dT} \Delta \sigma_{ij} \right), \quad (4)$$

Методика расчета мультикалорического эффекта

Композиционные мультиферроики характеризуются наличием в этих материалах взаимодействующих между собой магнитной и электрической подсистем. Уравнение пьезоэлектрического эффекта может быть записано в следующем виде:

$$P = d_{\text{эфф}} \sigma \quad (5)$$

где P – электрическая поляризация (матрица 3×1), $d_{\text{эфф}}$ – эффективный пьезоэлектрический модуль сегнетоэлектрической фазы (матрица 3×6) и σ – механическое напряжение (матрица 6×1).

С учетом формул (4) и (5) для электрического смещения D справедливо выражение:

$$D = d_{\text{эфф}} \sigma + \varepsilon E, \quad (6)$$

где E – электрическое поле (матрица 3×1),

ε – диэлектрическая проницаемость свободного образца (при $\sigma=0$).

Магнитострикция – деформация материала в магнитном поле – может быть выражена следующим образом, в пренебрежении гистерезисом $S = b M^2$, где S – деформация (матрица 6×1), b – магнитоупругая константа (матрица 6×6), и M – намагниченность. Псевдо-пьезомагнитный эффект может быть выражен следующим образом:

$$S = q_{\text{эфф}} H \quad (7)$$

где $q_{\text{эфф}}$ – эффективный пьезомагнитный коэффициент (матрица 6×3).

Из (6) и (7) для деформации и электрического смещения пьезоэлектрической фазы следуют уравнения:

$${}^p S_i = {}^p S_{ij} {}^p \sigma_j + {}^p d_{\text{эфф} ki} {}^p E_k, \quad (8)$$

$${}^p D_k = {}^p d_{\text{эфф} ki} {}^p \sigma_i + {}^p \varepsilon_{kn} {}^p E_n, \quad (9)$$

где ${}^p S_i$ – компонента тензора деформаций пьезоэлектрической фазы;

${}^p E_k$ – компонента вектора напряженности электрического поля;

${}^p D_k$ – компонента вектора электрического смещения;

${}^p \sigma_j$ – компонента тензора напряжений пьезоэлектрической фазы;

${}^p S_{ij}$ – коэффициент податливости;

${}^p d_{\text{эфф} ki}$ – эффективный пьезоэлектрический модуль;

${}^p \varepsilon_{kn}$ – тензор диэлектрической проницаемости.

Магнитострикционная фаза может быть описана уравнениями:

$${}^m S_i = {}^m S_{ij} {}^m \sigma_j + {}^m q_{\text{эфф} ki} {}^m H_k, \quad (10)$$

$${}^m B_k = {}^m q_{\text{эфф} ki} {}^m \sigma_i + {}^m \mu_{kn} {}^m H_n, \quad (11)$$

где ${}^m S_i$ – компонента тензора деформаций магнитострикционной фазы;

${}^m \sigma_j$ – компонента тензора напряжений магнитострикционной фазы;

${}^m S_{ij}$ – коэффициент податливости;

mH_k – компонента вектора напряженности магнитного поля;

mB_k – компонента вектора магнитной индукции;

${}^mq_{эфф\ ki}$ – эффективный пьезомагнитный модуль;

${}^m\mu_{kn}$ – тензор магнитной проницаемости.

Совместное решение уравнений (8) – (11) позволяет найти компоненты механических напряжений в фазах композита. Подстановка найденных значений в (3) позволяет определить адиабатическое изменение температуры при приложении к структуре внешних электрического и магнитного полей.

При практическом применении уравнения (3) необходимо использовать исходные данные, такие как экспериментальные значения диэлектрической поляризации $P(E, T)$ и теплоемкости $C(E, T)$.

Для численного решения уравнения (3) возможно использование упрощающих допущений. Дискретные экспериментальные точки для $P(E, T)$ можно аппроксимировать полиномом, что позволяет выполнять производную по T и последующее интегрирование по E . Кроме того, зависимостью теплоемкости от температуры и поля можно, как правило, пренебречь, а среднее значение теплоемкости вынести за знак интеграла. С учетом перечисленных упрощающих предположений уравнение (3) позволяет найти изменение температуры ΔT как функцию температуры и приложенных полей. Знак ΔT зависит от зависимости намагниченности и поляризации от температуры. Для большинства материалов намагниченность и поляризация уменьшаются с ростом температуры, потому $\Delta T > 0$ адиабатического намагничивания или поляризации.

В качестве примера применим описанную методику для расчета адиабатического изменения температуры для слоистой структуры состава цирконат-титанат свинца – феррит кобальта. Как известно, в ЦТС наблюдается ЭК эффект [13], а в наноструктурированном феррите кобальта наблюдается МК эффект. Рассмотрим поперечную ориентацию магнитного и электрического полей. Для этого случая выражение для компоненты механического напряжения имеет вид (12):

$$\sigma_1 = \frac{(v-1)v^p d_{31}}{(v-1)(p_{s11} + p_{s12}) - v(m_{s11} + m_{s12})} \quad (12)$$

где v – объемная доля сегнетоэлектрической компоненты.

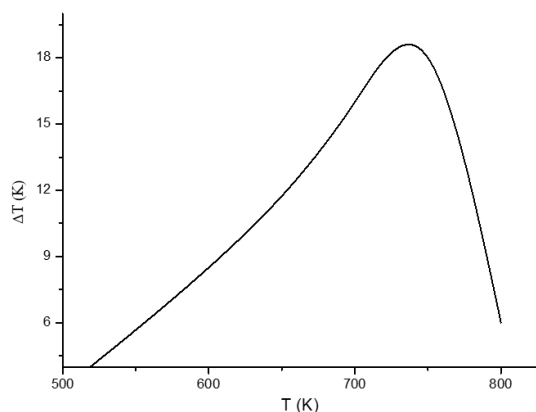


Рисунок 1. Температурная зависимость адиабатического изменения температуры для слоистой структуры состава цирконат-титанат свинца – феррит кобальта для $\Delta H = 5$ кЭ

Как следует из рисунка 1, учет наведенного эластокалорического эффекта приводит к 40-процентному увеличению мультикалорического эффекта в рассмотренной структуре.

Заключение

Рассмотрена методика расчёта мультикалорического эффекта в мультиферроиках, включая магнитокалорический, электрокалорический и эластокалорический эффект.

Решение поставленных задач наряду с ранее полученными научными результатами позволит получить комплекс характеристик слоистых структур, необходимых для разработки физических принципов создания твердотельных охладителей с целью повышения надежности элементной базы микроэлектроники.

Благодарности

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-21-20119, <https://rscf.ru/project/22-21-20119/>.

Список литературы

1. Electrocaloric Materials: New Generation of Coolers. Eds. T. Correia, Qi Zhang. Berlin, Springer, 2014. 255 p.
2. Es'kov A., Anokhin A., Pakhomov O., Semenov A., Fadeev E., Dedyk A., Kholkin A., Tselev A., Baranov I. V., Lähderanta E. Multiferroic properties of barium strontium titanate ceramics doped with gadolinium and iron // *Ferroelectrics*. 2021. 574(1). 109-114. DOI: 10.1080/00150193.2021.1888054
3. Старков А. С., Старков И. А. Мультикалорический эффект в твердом теле: новые аспекты // *Журнал экспериментальной и технической физики*. 2014. 146(2). 297-303. DOI: 10.7868/S0044451014080082
4. Sokolovskiy R. R., Fayzullin V. D., Buchelnikov S. V., Drobosyuk M. Theoretical treatment and direct measurements of magnetocaloric effect in Ni_{2.19}-xFe_xMn_{0.81}Ga Heusler alloys // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2013. 343. 6-12. DOI: 10.1016/j.jmmm.2013.04.069
5. Shen B. G., Sun J. R., Hu F. X., Zhang H. W., Cheng Z. H. Recent Progress in Exploring Magnetocaloric Materials // *Advanced Materials*. 2009. 21(45). 4545-4564. DOI: 10.1002/adma.200901072
6. Дильмиева Э. Т., Каманцев А. П., Коледов В. В., Маширов А. В., Шавров В. Г., Свик J., Терешина И. С. Экспериментальное моделирование цикла магнитного охлаждения в сильных магнитных полях // *Физика твердого тела*. 2016. 58(1). 82-86.
7. Bartlett J., Hardy G., Hepburn I. Performance of a fast response miniature Adiabatic Demagnetisation Refrigerator using a single crystal tungsten magnetoresistive heat switch // *Cryogenics*. 2015. 72-2(2). 111–121. DOI: 10.1016/j.cryogenics.2015.10.004
8. Neese B., Chu B., Lu S.-G., Wang Y., Furman E., Zhang Q. M. Large Electrocaloric Effect in Ferroelectric Polymers Near Room Temperature // *Science*. 2008. 321(5890). 821-823. DOI: 10.1126/science.1159655
9. Nair B., Usui T., Crossley S., Kurdi S., Guzmán-Verri G. G., Moya X., Hirose S., Mathur N. D. Large electrocaloric effects in oxide multi-layer capacitors over a wide

- temperature range // *Nature*. 2019. 575(7783). 468-472. DOI: 10.1038/s41586-019-1634-0
10. Metlov L. S., Koledov V. V., Shavrov V. G., Morozov E. V., Tekhtev Yu. V., Taskaev S. V. Modelirovaniye elastokaloricheskikh effektov v splavakh Geyslera [Modeling of elastocaloric effects in Heusler alloys] // *Chelyabinsk Physical and Mathematical Journal*. 2020. 5-4(2). 592-600. DOI: 10.47475/2500-0101-2020-15418
11. Vopson M. M., Fetisov Y. K., Hepburn I. Solid-State Heating Using the Multicaloric Effect in Multiferroics // *Magnetochemistry*. 2021. 7(12). 154. DOI: 10.3390/magnetochemistry7120154
12. Lisenkov B. K., Man C.-M., Chang J., Almand J., Ponomareva I. Multicaloric effect in ferroelectric PbTiO₃ from first principles // *American Physical Society*. 2013. 87(22). 224101. DOI: 10.1103/physrevb.87.224101
13. Electrocaloric Effect in PZT Thick Film for the Cooling Device Applications. *Advanced Functional Materials and Devices*. Eds. R. Vandana, R. Gupta, R. P. Tandon, M. Tomar, V. Gupta. Springer Proceedings in Materials (SPM, vol. 14). Springer, 2022. P. 71-79. DOI: 10.1007/978-981-16-5971-3_8

References

1. *Electrocaloric Materials: New Generation of Coolers*. Eds. T. Correia, Qi Zhang. Berlin: Springer, 2014. 255 p.
2. Es'kov A., Anokhin A., Pakhomov O., Semenov A., Fadeev E., Dedyk A., Kholkin A., Tselev A., Baranov I. V., Lähderanta E. Multiferroic properties of barium strontium titanate ceramics doped with gadolinium and iron // *Ferroelectrics*. 2021. 574(1). 109-114. DOI: 10.1080/00150193.2021.1888054
3. Starkov A. S., Starkov I. A. Mul'tikaloricheskiy effekt v tverdom tele: novyye aspekty [Multicaloric effect in solids: new aspects] // *Journal of Experimental and Theoretical Physics*. 2014. 146(2). 297-303. DOI: 10.7868/S0044451014080082
4. Sokolovskiy R. R., Fayzullin V. D., Buchelnikov S. V., Drobosyuk M. Theoretical treatment and direct measurements of magnetocaloric effect in Ni_{2.19}-xFe_xMn_{0.81}Ga Heusler alloys // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2013. 343. 6-12. DOI: 10.1016/j.jmmm.2013.04.069
5. Shen B. G., Sun J. R., Hu F. X., Zhang H. W., Cheng Z. H. Recent Progress in Exploring Magnetocaloric Materials // *Advanced Materials*. 2009. 21(45). 4545-4564. DOI: 10.1002/adma.200901072
6. Dilmieva E. T., Kamantsev A. P., Koledov V. V., Mashirov A. V., Shavrov V. G., Cwik J., Tereshina I. S. Eksperimental'noye modelirovaniye tsikla magnitnogo okhlazhdeniya v sil'nykh magnitnykh polyakh [Experimental modeling of the magnetic cooling cycle in strong magnetic fields] // *Physics of the Solid State*. 2016. 58(1). 82-86.
7. Bartlett J., Hardy G., Hepburn I. Performance of a fast response miniature Adiabatic Demagnetisation Refrigerator using a single crystal tungsten magnetoresistive heat switch // *Cryogenics*. 2015. 72-2(2). 111-121. DOI: 10.1016/j.cryogenics.2015.10.004
8. Neese B., Chu B., Lu S.-G., Wang Y., Furman E., Zhang Q. M. Large Electrocaloric Effect in Ferroelectric Polymers Near Room Temperature // *Science*. 2008. 321(5890). 821-823. DOI: 10.1126/science.1159655
9. Nair B., Usui T., Crossley S., Kurdi S., Guzmán-Verri G. G., Moya X., Hirose S., Mathur N. D. Large electrocaloric effects in oxide multi-layer capacitors over a wide temperature range // *Nature*. 2019. 575(7783). 468-472. DOI: 10.1038/s41586-019-1634-0
10. Metlov L. S., Koledov V. V., Shavrov V. G., Morozov E. V., Tekhtev Yu. V., Taskaev S. V. Modelirovaniye elastokaloricheskikh effektov v splavakh Geyslera [Modeling of elastocaloric effects in Heusler alloys] // *Chelyabinsk Physical and Mathematical Journal*. 2020. 5-4(2). 592-600. DOI: 10.47475/2500-0101-2020-15418

11. Vopson M. M., Fetisov Y. K., Hepburn I. Solid-State Heating Using the Multicaloric Effect in Multiferroics // *Magnetochemistry*. 2021. 7(12). 154. DOI: 10.3390/magnetochemistry7120154

12. Lisenkov B. K., Man C.-M., Chang J., Almand J., Ponomareva I. Multicaloric effect in ferroelectric PbTiO₃ from first principles // *American Physical Society*. 2013. 87(22). 224101. DOI: 10.1103/physrevb.87.224101

13. Electrocaloric Effect in PZT Thick Film for the Cooling Device Applications. *Advanced Functional Materials and Devices*. Eds. R. Vandana, R. Gupta, R. P. Tandon, M. Tomar, V. Gupta. Springer Proceedings in Materials (SPM, vol. 14). Springer, 2022. P. 71-79. DOI: 10.1007/978-981-16-5971-3_8

Информация об авторе

Петров Владимир Михайлович – доктор технических наук, профессор, профессор, главный научный сотрудник, Новгородский государственный университет имени Ярослава Мудрого (Великий Новгород, Россия), ORCID: 0000-0002-7733-1030, Vladimir.Petrov@novsu.ru