

## РАДИОФИЗИКА

---

УДК 621.382:004.94

DOI: 10.34680/2076-8052.2023.5(134).800-806

ГРНТИ 29.19+29.19.31+28.17.19

Специальность ВАК 1.3.4; 2.2.2

*Научная статья*

### ВЛИЯНИЕ МЕЖСЛОЕВОЙ МЕХАНИЧЕСКОЙ СВЯЗИ В МУЛЬТИФЕРРОИКЕ НА МУЛЬТИКАЛОРИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ

Петров В. М., Карачинов В. А., Гаврушко В. В.

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

**Аннотация** Влияние одноосного сжимающего напряжения на электрокалорический эффект в двухслойной структуре на основе титаната бария исследовано при помощи термодинамического подхода Ландау-Гинзбурга. В качестве модельного материала использован титанат бария. Показано, что электрокалорический эффект можно регулировать с помощью одноосного сжимающего напряжения. Применение сжимающего напряжения является эффективным подходом для повышения электрокалорического эффекта в сегнетоэлектрической керамике. Сжимающее напряжение в рассматриваемой двухслойной магнитоэлектрично-сегнетоэлектрической структуре является следствием механически связанных слоев сегнетоэлектрика и магнитоэлектричного материала.

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

**Для цитирования:** Петров В. М., Карачинов В. А., Гаврушко В. В. Влияние межслоевой механической связи в мультиферроике на мультикалорический эффект // Вестник НовГУ. 2023. 5(134). 800-806. DOI: 10.34680/2076-8052.2023.5(134).800-806

*Research Article*

### INFLUENCE OF INTERLAYER MECHANICAL COUPLING IN MULTIFERROIC ON MULTICALORIC EFFECT

Petrov V. M., Karachinov V. A., Gavrushko V. V.

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

**Abstract** The influence of uniaxial compression on the electrocaloric effect in a barium titanate-based bilayer was studied using the Landau-Ginzburg thermodynamic approach. Barium titanate was used as a model material. It was shown that the electrocaloric effect can be controlled by uniaxial compression. Application of compressive stress is an effective approach to enhance the electrocaloric effect in ferroelectric ceramics. The compressive stress in the considered magnetoelectric-ferroelectric bilayer is a result of mechanical coupling between ferroelectric and magnetoelectric phases.

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

**For citation:** Petrov V. M., Karachinov V. A., Gavrushko V. V. Influence of interlayer mechanical coupling in multiferroic on multicaloric effect // Vestnik NovSU. 2023. 5(134). 800-806. DOI: 10.34680/2076-8052.2023.5(134).800-806

### Введение

Устройства для охлаждения широко используются в повседневной жизни, в частности для обеспечения надежности электронных устройств. Широко

используемые механизмы, действие которых основано на охлаждении методом циклического сжатия и расширения газа имеют ряд недостатков: низкая возможность интеграции, вредное воздействие на окружающую среду при использовании летучих материалов. В качестве альтернативы указанного метода охлаждения в настоящее время рассматриваются три эффекта в твердом теле [1, 5]. Эти эффекты основаны на явлении изменении энтропии, связанного с переходом между упорядоченным и неупорядоченным состояниями, причем этот переход индуцируется внешним воздействием. Первый эффект заключается в том, что внешнее магнитное поле вызывает изменение намагниченности магнитного материала. Этот эффект известен под названием магнитокалорический эффект (МКЭ). В случае второго эффекта, известного как электрокалорический эффект (ЭКЭ) внешнее электрическое поле вызывает изменение поляризации сегнетоэлектрического материала. Третий эффект – барокалорический эффект (БКЭ) заключается в воздействии на материал гидростатического давления или эластокалорический эффект (ЭлКЭ), при котором материал подвергается одноосному механическому напряжению. При этом переход в упорядоченное состояние вызывает повышение температуры, а переход в неупорядоченное состояние вызывает понижение температуры.

Для достижения высоких характеристик ЭКЭ в области комнатных температур важным инструментом является использование фазовых переходов, поскольку самый сильный ЭКЭ обычно наблюдается в области фазового перехода. Кроме того, для оптимизации характеристик ЭКЭ могут быть использованы такие приемы, как адаптация толщины пленки [1, 6-9], легирование [10], изменение анизотропии материала [11], приложение одноосного механического напряжения, [12], или гидростатическое давление.

В настоящее время перед физическим материаловедением стоит задача по разработке новых сегнетокерамических материалов, не содержащих в своем составе свинца, и постепенном вытеснении из керамической промышленности материалов, содержащих свинец. К таким материалам, относится керамика цирконата-титаната свинца  $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$  (ЦТС), широко используемая в разнообразных устройствах электронной техники. Необходимость перехода на бессвинцовые материалы обусловлена тем, что свинец является экологически загрязняющим химическим элементом. Среди множества возможных вариантов значительное внимание исследователей привлекла керамика на основе  $(\text{Na,K})\text{NbO}_3$  (НKN) (например, твердый раствор  $\text{HKN-LiNbO}_3$ ,  $\text{HKN-LiTaO}_3$ ,  $\text{HKN-BaTiO}_3$  и др.) привлекли главным образом по двум причинам: (i) пьезоэлектрические свойства существуют широкий диапазон температур и (ii) существует несколько возможностей замены и добавления. Интересная возможность возникает из-за того, что если можно найти бессвинцовую керамику с высоким ЭКЭ и объединить ее с магнитным материалом с высокими МКЭ, то можно получить значительный суммарный мультикалорический эффект.

## Моделирование сегнетоэлектрического материала

Рассмотрим слоистую структуру, состоящую из слоев сегнетоэлектрического материала и магнитоупорядоченного материала, имеющих идеальный механический контакт. Рассмотрим одномерную модель слоистого материала [13], при этом полагаем, что размеры образца вдоль осей  $X$  и  $Y$  по сравнению с размером вдоль оси  $Z$ . В этом случае только одна компонента напряжения  $\sigma_3$  будет отлична от нуля.

Плотность свободной энергии сегнетоэлектрика определяется следующим выражением [12]:

$$F = F_f + F_e + F_{es} + F_E, \quad (1)$$

где  $F_f$  – энергия сегнетоэлектрического упорядочения,  $F_e$  – упругая энергия,  $F_{es}$  – энергия электрострикции,  $F_E$  – энергия сегнетоэлектрика во внешнем электрическом поле.

В качестве примера рассмотрим бессвинцовый сегнетоэлектрический материал – титанат бария. С точностью до восьмой степени компонентов поляризации энергия сегнетоэлектрического упорядочения приобретает форму:

$$F_f = a_1 P_3^2 + a_{11} P_3^4 + a_{111} P_3^6 + a_{1111} P_3^8 \quad (2)$$

В уравнении (2) используются обозначения:  $P$  – поляризация,  $a_1, \dots, a_{1111}$  – коэффициенты диэлектрической жесткости.

Упругая энергия определяется выражением:

$$F_e = \frac{c_{11}}{2} (S_1^2 + S_2^2 + S_3^2) + c_{12} (S_1 S_2 + S_1 S_3 + S_2 S_3) \quad (3)$$

где  $S_i$  – компонента тензора напряжений,  $c_{11}$  и  $c_{12}$  – коэффициенты жесткости.

Энергия электрострикции имеет вид

$$F_{es} = -q_{11} S_3 P_3^2 - q_{12} (S_1 + S_2) P_3^2, \quad (4)$$

где  $q_{11}$  и  $q_{12}$  коэффициенты электрострикции.

Энергия сегнетоэлектрика во внешнем электрическом поле определяется выражением:

$$F_E = - P_3 E_3. \quad (5)$$

где  $E$  – внешнее электрическое поле.

Компоненты механических напряжений и деформаций можно определить, используя граничные условия:

$$\begin{aligned} \frac{\partial F}{\partial S_1} &= 0, \\ \frac{\partial F}{\partial S_2} &= 0, \\ \frac{\partial F}{\partial S_3} &= \sigma_3. \end{aligned} \quad (6)$$

В выражениях (6) через  $\sigma_3$  обозначено механическое напряжение в сегнетоэлектрической фазе двухслойной структуры.

Подстановка решений системы уравнений (6) в уравнение (1) приводит к следующему выражению:

$$F = a_1 P_3^2 + b P_3^4 + a_{111} P_3^6 + a_{1111} P_3^8 - E_3 P_3, \quad (7)$$

где

$$b = \frac{2a_{11}c_{11}^2 + 2c_{11}a_{11}c_{12} - c_{11}q_{11}^2 - 2c_{11}q_{12}^2 + 4q_{12}c_{12}q_{11} - q_{11}^2c_{12} - 4a_{11}c_{12}^2}{2(c_{11} + 2c_{12})(c_{11} - c_{12})}.$$

Из уравнения (7) видно, что учет граничных условий ведет к перенормировке коэффициента сегнетоэлектрической жесткости для четвертого порядка поляризации в плотности свободной энергии.

Для нахождения равновесной поляризации следует использовать уравнение:

$$\frac{\partial F}{\partial P_3} = -E_3. \quad (8)$$

В уравнении (8)  $F$  определяется выражением (7).

Равновесная поляризация опреляется выражением:

$$P_3 = \frac{1}{2\sqrt{3}a_{1111}} \left( r_1 - \frac{3(8ba_{1111} - 3a_{111}^2)}{r_1} - 3a_{111} \right)^{1/2}, \quad (9)$$

где

$$r_1 = \{108a_{1111}(ba_{111} - 2a_1a_{1111}) - 27a_{111}^3 + 12\sqrt{3}[32b^3a_{1111} - 9b^2a_{111}^2 - 108a_1a_{1111}(ba_{111} - a_1a_{1111}) + 27a_1a_{111}^3]^{1/2}a_{1111}\}^{1/3}.$$

### Применение модели для двухслойной магнитострикционно-сегнетоэлектрической структуры

Численные оценки для титаната бария выполнены для температуры  $T=25^\circ\text{C}$ . Полученные оценки основаны на следующих значениях коэффициентов в выражении для плотности свободной энергии [10, 12, 14]:  $a_1=4.124 \cdot 10^5 \cdot (T - 115)$ ,  $a_{11}=5.328 \cdot 10^8$ ,  $a_{111}=1.294 \cdot 10^9$ ,  $a_{1111}=3.863 \cdot 10^{10}$ ,  $c_{11}=1.755 \cdot 10^{11}$ ,  $c_{12}=8.464 \cdot 10^{10}$ ,  $q_{11}=1.203 \cdot 10^{10}$ ,  $q_{12}=-1.878 \cdot 10^9$ .

$$\Delta T_E = - \int_0^E \frac{T}{C_E} \frac{\partial P_3}{\partial T} dE$$

где  $C_E$  – теплоемкость при постоянном электрическом поле. Производная от поляризации по температуре вычисляется при постоянных электрическом поле и механическом напряжении.

Из данных рисунка 1 следует, что сжимающее напряжение 3 ГПа в двухслойной структуре на основе титаната бария приводит к увеличению ЭКЭ

приблизительно в 7 раз по сравнению со свободно стоящим слоем титаната бария в отсутствие сжимающего напряжения.

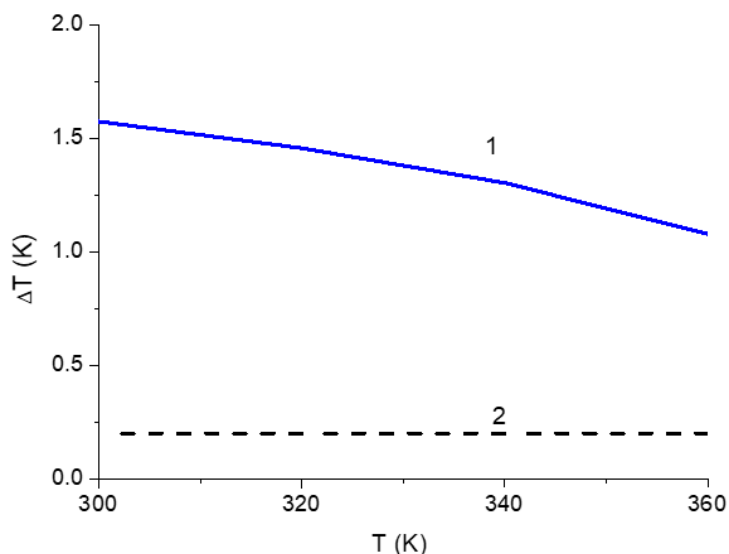


Рисунок 1. Электрокалорический эффект в двухслойной структуре на основе титаната бария и магнитоупорядоченного материала для сжимающего напряжения в сегнетоэлектрической компоненте -3 ГПа (1) и в отдельно стоящем слое титаната бария в отсутствие сжимающего напряжения (2). Напряженность электрического поля равна 100 кВ/см

### Заключение

Влияние одноосного сжимающего напряжения на электрокалорический эффект в двухслойной структуре на основе титаната бария исследовано при помощи термодинамического подхода Ландау-Гинзбурга. В качестве модельного материала использован титанат бария. Показано, что электрокалорический эффект можно регулировать с помощью одноосного сжимающего напряжения. Применение сжимающего напряжения является эффективным подходом для повышения электрокалорического эффекта в сегнетоэлектрической керамике. Сжимающее напряжение в рассматриваемой двухслойной магнитострикционно-сегнетоэлектрической структуре является следствием механически связанных слоев сегнетоэлектрика и магнитострикционного материала. Предполагается продолжить работу для выбора магнитной компоненты оптимального состава, позволяющую создать в сегнетоэлектрическом титанате бария необходимое механическое напряжение. Магнитная компонента должна обладать магнитокалорическим эффектом, а двухслойная структура при этом будет обладать повышенным мультикалорическим эффектом.

### Благодарности

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

### Список литературы

1. Electrocaloric Materials / Editors T. Correia, Qi Zhang. Springer, Berlin, 2014. 243 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 теоретической физики*. 2014. 146(2). 297-303. DOI: 10.7868/S0044451014080082
4. Sokolovskiy V., Fayzullin R., Buchelnikov V. D., Droboseuk M. Theoretical treatment and direct measurements of magnetocaloric effect in Ni<sub>2.19</sub>-xFe<sub>x</sub>Mn<sub>0.81</sub>Ga Heusler alloys // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2013. 343. 6-12. DOI: 10.1016/j.jmmm.2013.04.069
5. Xiao F., Fukuda T., Kakeshita T. Significant elastocaloric effect in a Fe-31.2Pd (at. %) single crystal // *Applied Physics Letters*. 2013. 102. 161914. DOI: 10.1063/1.4803168
6. Cui J., Wu Y., Muehlbauer J., Hwang Y., Radermacher R., Fackler S., Wuttig M., Takeuchi I. Demonstration of high efficiency elastocaloric cooling with large  $\Delta T$  using NiTi wires // *Applied Physics Letters*. 2012. 101. 073904. DOI: 10.1063/1.4746257
7. Bechtold C., Chluba C., Lima de Miranda R., Quandt E. High cyclic stability of the elastocaloric effect in sputtered TiNiCu shape memory films // *Applied Physics Letters*. 2012. 101. 091903. DOI: 10.1063/1.4748307
8. Mañosa L., Jarque-Farnos S., Vives E., Planes A. Large temperature span and giant refrigerant capacity in elastocaloric Cu-Zn-Al shape memory alloys // *Applied Physics Letters*. 2013. 103. 211904. DOI: 10.1063/1.4832339
9. Lisenkov S., Ponomareva I. Giant elastocaloric effect in ferroelectric Ba<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub> alloys from first-principles // *Physical Review*. 2012. B 86. 104103. DOI: 10.1103/PhysRevB.86.104103
10. Lisenkov S., Mani B. K., Chang C.-M., Almand J., Ponomareva I. Multicaloric effect in ferroelectric PbTiO<sub>3</sub> from first principles // *Physical Review*. 2013. B 87. 224101. DOI: 10.1103/PhysRevB.87.224101
11. Liu Y., Infante I. C., Lou X. J., Bellaiche L., Scott J. F., Dkhil B. Giant room-temperature elastocaloric effect in ferroelectric ultrathin films // *Advanced Materials*. 2014. 26(35). 6132-5137. DOI: 10.1002/adma.201401935
12. Bichurin M., Petrov V., Zakharov A., Kovalenko D., Chul Yang S., Maurya D., Bedekar V., Priya S. Magnetoelectric Interactions in Lead-Based and Lead-Free Composites // *Materials*. 2011. 4(4). 651-702. DOI: 10.3390/ma4040651
13. Bichurin M. I., Petrov V. M. Modeling of Magnetoelectric Effects in Composites. Springer Dordrecht, 2014. 108 p.
14. Wang X. X., Tang X. G., Chan H. L. Electromechanical and ferroelectric properties of (Bi<sub>1/2</sub>Na<sub>1/2</sub>)TiO<sub>3</sub>-(Bi<sub>1/2</sub>K<sub>1/2</sub>)TiO<sub>3</sub>-BaTiO<sub>3</sub> lead-free piezoelectric ceramics // *Applied Physics Letters*. 2004. 85. 91-93. DOI: 10.1063/1.1767592

### References

1. Electrocaloric Materials / Editors T. Correia, Qi Zhang. Springer, Berlin, 2014. 243 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. Multicaloric effect in a solid: New aspects // *Journal of Experimental and Theoretical Physics*. 2014. 119(2). 258-263. DOI: 10.1134/S1063776114070097

4. Sokolovskiy V., Fayzullin R., Buchelnikov V. D., Droboseuk M. Theoretical treatment and direct measurements of magnetocaloric effect in  $\text{Ni}_{2.19-x}\text{Fe}_x\text{Mn}_{0.81}\text{Ga}$  Heusler alloys // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2013. 343. 6-12. DOI: 10.1016/j.jmmm.2013.04.069

5. Xiao F., Fukuda T., Kakeshita T. Significant elastocaloric effect in a Fe-31.2Pd (at. %) single crystal // *Applied Physics Letters*. 2013. 102. 161914. DOI: 10.1063/1.4803168

6. Cui J., Wu Y., Muehlbauer J., Hwang Y., Radermacher R., Fackler S., Wuttig M., Takeuchi I. Demonstration of high efficiency elastocaloric cooling with large  $\Delta T$  using NiTi wires // *Applied Physics Letters*. 2012. 101. 073904. DOI: 10.1063/1.4746257

7. Bechtold C., Chluba C., Lima de Miranda R., Quandt E. High cyclic stability of the elastocaloric effect in sputtered TiNiCu shape memory films // *Applied Physics Letters*. 2012. 101. 091903. DOI: 10.1063/1.4748307

8. Mañosa L., Jarque-Farnos S., Vives E., Planes A. Large temperature span and giant refrigerant capacity in elastocaloric Cu-Zn-Al shape memory alloys // *Applied Physics Letters*. 2013. 103. 211904. DOI: 10.1063/1.4832339

9. Lisenkov S., Ponomareva I. Giant elastocaloric effect in ferroelectric  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$  alloys from first-principles // *Physical Review*. 2012. B 86. 104103. DOI: 10.1103/PhysRevB.86.104103

10. Lisenkov S., Mani B. K., Chang C.-M., Almand J., Ponomareva I. Multicaloric effect in ferroelectric  $\text{PbTiO}_3$  from first principles // *Physical Review*. 2013. B 87. 224101. DOI: 10.1103/PhysRevB.87.224101

11. Liu Y., Infante I. C., Lou X. J., Bellaiche L., Scott J. F., Dkhil B. Giant room-temperature elastocaloric effect in ferroelectric ultrathin films // *Advanced Materials*. 2014. 26(35). 6132-5137. DOI: 10.1002/adma.201401935

12. Bichurin M., Petrov V., Zakharov A., Kovalenko D., Chul Yang S., Maurya D., Bedekar V., Priya S. Magnetoelectric Interactions in Lead-Based and Lead-Free Composites // *Materials*. 2011. 4(4). 651-702. DOI: 10.3390/ma4040651

13. Bichurin M. I., Petrov V. M. Modeling of Magnetoelectric Effects in Composites. Springer Dordrecht, 2014. 108 p.

14. Wang X. X., Tang X. G., Chan H. L. Electromechanical and ferroelectric properties of  $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ – $(\text{Bi}_{1/2}\text{K}_{1/2})\text{TiO}_3$ – $\text{BaTiO}_3$  lead-free piezoelectric ceramics // *Applied Physics Letters*. 2004. 85. 91-93. DOI: 10.1063/1.1767592

#### Информация об авторах

*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

*Карачинов Владимир Александрович* – доктор технических наук, профессор, профессор, ведущий научный сотрудник, Новгородский государственный университет имени Ярослава Мудрого (Великий Новгород, Россия), ORCID: 0000-0001-9252-2233, Vladimir.Karachinov@novsu.ru

*Гаврушко Валерий Владимирович* – доктор технических наук, профессор, профессор, Новгородский государственный университет имени Ярослава Мудрого (Великий Новгород, Россия), ORCID: 0000-0002-8704-6751, Valery.Gavrushko@novsu.ru