

МЕТОДЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ МУЛЬТИКАЛОРИЧЕСКОГО ЭФФЕКТА В МУЛЬТИФЕРРОИКАХ

В.М.Петров

SIMULATION METHODS OF MULTICALORIC EFFECTS IN MULTIFERROICS

V.M.Petrov

Новгородский государственный университет имени Ярослава Мудрого, evgen.mendeleev@yandex.ru

Рассмотрена методика расчёта калорических эффектов в мультиферроиках, включая магнитокалорический, электрокалорический, барокалорический и мультикалорический эффекты. Проанализирована возможность увеличения калорических эффектов в материалах, обладающих магнитоэлектрическим эффектом, а также возможность создания композиционных магнитоэлектрических материалов, в которых приложение одного поля приводит к индуцированию калорических эффектов разной физической природы, обусловленному механической связью между компонентами композиционного материала. Результаты работы представляют интерес с точки зрения получения комплекса характеристик слоистых структур, необходимых для создания твердотельных охладителей с целью повышения надежности элементной базы микроэлектроники.

Ключевые слова: калорические эффекты, мультиферроики, магнитоэлектрический эффект

Для цитирования: Петров В.М. Методы моделирования мультикалорического эффекта в мультиферроиках // Вестник НовГУ. Сер.: Технические науки. 2022. №3(128). С.130–132. DOI: [https://doi.org/10.34680/2076-8052.2022.3\(128\).130-132](https://doi.org/10.34680/2076-8052.2022.3(128).130-132)

A method for calculating caloric effects in multiferroics, including magnetocaloric, electrocaloric, barocaloric, and multicaloric effects, is discussed. The possibility of increasing caloric effects in materials with a magnetoelectric effect, as well as the possibility of creating composite magnetoelectric materials, in which the application of one field leads to inducing the caloric effects of different physical nature, due to the mechanical connection between the components of the composite material, is considered. The results of the work are of interest in terms of obtaining a set of characteristics of layered structures necessary for the creation of solid-state coolers in order to increase the reliability of the element base of microelectronics.

Keywords: caloric effects, multiferroics, magnetoelectric effect

For citation: Petrov V.M. Simulation methods of multicaloric effects in multiferroics // Vestnik NovSU. Issue: Engineering Sciences. 2022. №3(128). P.130–132. DOI: [https://doi.org/10.34680/2076-8052.2022.3\(128\).130-132](https://doi.org/10.34680/2076-8052.2022.3(128).130-132)

Введение

Известно, что технология твердотельного охлаждения, основанная на калорическом эффекте, обеспечивает высокую эффективность охлаждения при одновременном снижении потребления озона и выбросов парниковых газов. Таким образом, калорический эффект положен в основу энергосберегающей и экологически чистой технологии охлаждения, заменяющей широко распространенную в настоящее время технологию парокомпрессионного охлаждения.

Калорический эффект в твердом теле относится к обратимому изотермическому изменению энтропии или адиабатическому изменению температуры под действием внешнего поля, которое обычно происходит вблизи фазовых переходов. Известные калорические эффекты включают магнитокалорические (МК) [1–4], электрокалорические (ЭК) [5–7], механические калорические эффекты, которые соответствуют магнитному, электрическому и механическому полям (гидростатическому давлению и одноосному напряжению). Мультиферроики обладают двумя или более упорядочениями. Если связь параметров порядка достаточно сильна, мультиферроик может реагировать более чем на один тип приложенного поля.

Кроме того, при близкой температуре могут происходить несколько фазовых переходов. Поэтому ожидается, что большинство мультиферроиков с сильными МК и ЭК эффектами также будут демонстрировать механокалорические эффекты, поскольку магнитный и полярный порядки в таких материалах связаны с параметром решетки.

Мультикалорический эффект [8,9] определяется как адиабатическое обратимое изменение температуры в мультиферроиках, индуцированных приложением внешнего поля. Мультикалорические эффекты в мультиферроиках, а также другие подобные калорические эффекты в одиночных ферроиках, такие как магнитокалорический, эластокалорический, барокалорический и электрокалорический, были в центре внимания многих исследований из-за их потенциальной коммерциализации твердотельного охлаждения.

Основы термодинамической теории мультикалорического эффекта

Расчеты на основе первопринципов показали, что мультикалорический эффект может существенно превосходить электрокалорический эффект в одном и том же материале [10]. Кроме того, при приложе-

нии нескольких внешних полей наблюдается связь между двумя параметрами порядка, которая играет ключевую роль в значительном усилении калорического эффекта. Таким образом, расчеты из первопринципов имеют большое значение для понимания мультикалорического эффекта.

Согласно термодинамической теории мультикалорического эффекта в мультиферроике, содержащем электрически- и магнитоупорядоченные фазы, дифференциальная свободная энергия равна

$$dG = -SdT - MdH - PdE, \quad (1)$$

где S — энтропия, M — намагниченность, P — поляризация системы.

Указанная система демонстрирует линейный магнитоэлектрический (МЭ) эффект. МЭ восприимчивость мультиферроика определяется выражением

$$(\partial M / \partial E)_{T,H} = (\partial P / \partial H)_{T,E} = \alpha, \quad (2)$$

где M — намагниченность, P — поляризация системы.

Мультикалорические эффекты, индуцированные внешними электрическим и магнитным полями, описываются следующими выражениями [8]:

$$\Delta T_E = -\frac{T}{C} \cdot \int_{E_i}^{E_f} \left[\frac{\alpha_e}{\mu_0 \chi^m} \cdot \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{H,E} + \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{H,E} \right] \cdot dE, \quad (3)$$

$$\Delta T_H = -\frac{T}{C} \cdot \int_{H_i}^{H_f} \left[\left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{H,E} + \frac{\alpha_m}{\varepsilon_0 \chi^e} \cdot \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{H,E} \right] \cdot dH,$$

где μ_0 — магнитная постоянная, ε_0 — диэлектрическая постоянная, C — удельная теплоемкость, χ^m и χ^e — магнитная и диэлектрическая восприимчивости.

При практическом применении уравнения (3) необходимо использовать исходные данные, такие как экспериментальные значения диэлектрической поляризации $P(E, T)$ и теплоемкости $C(E, T)$. Оценивая интеграл численно, получают значения температурных изменений мультикалорического (ЭК) эффекта. Эта процедура известна как косвенный метод определения калорического эффекта.

Для численного решения интегрального уравнения (3) необходимо несколько упрощающих шагов. Во-первых, дискретные экспериментальные точки для $P(E, T)$ можно аппроксимировать полиномом, что позволяет выполнять производную по T и последующее интегрирование по E . Во-вторых, зависимость теплоемкости от температуры и поля часто пренебрегают, а среднее значение теплоемкости выносятся за знак интеграла. С учетом упрощающих шагов интегральное уравнение позволяет определить получить изменение температуры ΔT как функции температуры и электрического поля.

Анализ уравнений (3) показывает, что приложение к образцу материала только одного поля (электрического или магнитного) при наличии МЭ взаимодействия приводит к мультикалорическому эффекту. В случае отсутствия МЭ взаимодействия ($\alpha = 0$) имеет место только ЭК эффект во внешнем электрическом поле или только МК эффект во внешнем магнитном поле. Знак мультикалорического эффекта зависит от зависимости намагниченности и поляризации от температуры. Для большинства материалов намагниченность и поляризация уменьшаются с рос-

том температуры, поэтому $\Delta T > 0$ при условии адиабатического намагничивания или поляризации. В случае адиабатического размагничивания или деполяризации $\Delta T < 0$.

Уравнения (3) позволяют определить верхний предел увеличения мультикалорического эффекта вследствие наличия в мультиферроике МЭ эффекта. Для этого уравнения (3) запишем в виде:

$$\Delta T_E = -\frac{T}{C} \cdot \left(\frac{\alpha_e^2}{\mu_0 \varepsilon_0 \chi^m \chi^e} + 1 \right) \cdot \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{H,E} \cdot \Delta E, \quad (4)$$

$$\Delta T_H = -\frac{T}{C} \cdot \left(\frac{\alpha_m^2}{\mu_0 \varepsilon_0 \chi^m \chi^e} + 1 \right) \cdot \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{H,E} \cdot \Delta H,$$

При использовании уравнений (4) необходимо учесть, что для величины МЭ восприимчивости существует термодинамическое ограничение

$$\alpha^2 < \mu_0 \varepsilon_0 \chi^m \chi^e. \quad (5)$$

Таким образом, из уравнений (4) с учетом (5) следует, что верхний предел увеличения мультикалорического эффекта вследствие наличия в мультиферроике МЭ эффекта равняется удвоенному значению ЭК эффекта во внешнем электрическом поле или МК эффекта во внешнем магнитном поле.

Заключение

Рассмотрена методика расчёта калорических эффектов в мультиферроиках, включая магнитокалорический, электрокалорический и мультикалорический эффекты. Изучена возможность увеличения калорических эффектов в материалах, обладающих магнитоэлектрическим эффектом, а также возможность создания композиционных магнитоэлектрических материалов, в которых приложение одного поля приводит к индуцированию калорических эффектов разной физической природы, обусловленному механической связью между компонентами композиционного материала.

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.

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

1. Sokolovskiy V.V., Fayzullin R.R., Buchelnikov V.D. et al. Theoretical treatment and direct measurements of magnetocaloric effect in $\text{Ni}_{2.19-x}\text{Fe}_{0.81}\text{Ga}$ Heusler alloys // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 2013. Vol.343. P.6–12. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2013.04.069>
2. Shen B.G., Sun J.R., Hu F.X. et al. Recent progress in exploring magnetocaloric materials // Adv. Mater. 2009. Vol.41(38). P.4545–4564. DOI: <https://doi.org/10.1002/chin.201038227>
3. Дильмиева Э.Т., Каманцев А.П., Коледов В.В. и др. Экспериментальное моделирование цикла магнитного охлаждения в сильных магнитных полях // Физика твердого тела. 2016. Т.58(1). С.82–86
4. 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. Vol.72(2). P.111–121. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cryogenics.2015.10.004>

5. Neese B., Chu B., Lu S.-G. et al. Large electrocaloric effect in ferroelectric polymers near room temperature // *Science*. 2008. Vol.321. P.821–823. DOI: <https://doi.org/10.1126/science.1159655>
6. Nair B., Usui T., Crossley S. et al. Large electrocaloric effects in oxide multilayer capacitors over a wide temperature range // *Nature*. 2019. Vol.575. P.468–472. DOI: <https://doi.org/10.1038/s41586-019-1634-0>
7. Метлов Л. С., Колецов В. В., Шавров В. Г. и др. Моделирование эластокалорических эффектов в сплавах Гейслера // *Челяб. физ.-матем. журн.* 2020. Т.5(4). С.592–600. DOI: <https://doi.org/10.47475/2500-0101-2020-15418>
8. Vopson M.M., Fetisov Y.K., Hepburn I. Solid-state heating using the multicaloric effect in multiferroics // *Magnetochemistry*. 2021. Vol.7. P.154. DOI: <https://doi.org/10.3390/magnetochemistry7120154>
9. Старков А.С., Старков И.А. Мультикалорический эффект в твердом теле: новые аспекты // *ЖЭТФ*. 2014. Т.146(2). С.297–303. DOI: <https://doi.org/10.7868/S0044451014080082>
10. Lisenkov S., Mani B.K., Chang C.-M. et al. Multicaloric effect in ferroelectric PbTiO_3 from first principles // *Phys. Rev. B*. Vol.87. Article number: 224101. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.87.224101>
- okhlazhdeniya v sil'nykh magnitnykh polyakh [Experimental modeling of the magnetic cooling cycle in strong magnetic fields]. *Fizika tverdogo tela*, 2016, vol. 58(1), pp. 82–86.
4. 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, vol. 72(2), pp. 111–121. doi: <https://doi.org/10.1016/j.cryogenics.2015.10.004>
5. Neese B., Chu B., Lu S.-G., et al. Large electrocaloric effect in ferroelectric polymers near room temperature. *Science*, 2008, vol. 321, pp. 821–823. doi: <https://doi.org/10.1126/science.1159655>
6. Nair B., Usui T., Crossley S., et al. Large electrocaloric effects in oxide multilayer capacitors over a wide temperature range. *Nature*, 2019, vol. 575, pp. 468–472. doi: <https://doi.org/10.1038/s41586-019-1634-0>
7. Metlov L.S., Koledov V.V., Shavrov V.G., et al. Modelirovaniye elastokaloricheskikh effektiv v splavakh Geyslera. *Chelyab. fiz.-matem. zhurn.*, 2020, vol. 5(4), pp. 592–600. doi: <https://doi.org/10.47475/2500-0101-2020-15418>
8. Vopson M.M., Fetisov Y.K., Hepburn I. Solid-state heating using the multicaloric effect in multiferroics. *Magnetochemistry*, 2021, vol. 7, pp. 154. doi: <https://doi.org/10.3390/magnetochemistry7120154>
9. Starkov A.S., Starkov I.A. Multikaloricheskiy efekt v tverdom tele: novyye aspekty [Multicaloric effect in solids: new aspects]. *ZHETF — Journal of Experimental and Theoretical Physics*, 2014, vol. 146(2), pp. 297–303. doi: <https://doi.org/10.7868/S0044451014080082>
10. Lisenkov S., Mani B.K., Chang C.-M., et al. Multicaloric effect in ferroelectric PbTiO_3 from first principles. *Phys. Rev. B*, vol. 87, article number: 224101. doi: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.87.224101>

References

1. Sokolovskiy V.V., Fayzullin R.R., Buchelnikov V.D., et al. Theoretical treatment and direct measurements of magnetocaloric effect in $\text{Ni}_{2.19}\text{-xFe}_x\text{Mn}_{0.81}\text{Ga}$ Heusler alloys. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2013, vol. 343, pp. 6–12. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2013.04.069>
2. Shen B.G., Sun J.R., Hu F.X., et al. Recent progress in exploring magnetocaloric materials. *Adv. Mater.*, 2009, vol. 41(38), pp. 4545–4564. doi: <https://doi.org/10.1002/chin.201038227>
3. Dil'miyeva E.T., Kamantsev A.P., Koledov V.V., et al. Eksperimental'noye modelirovaniye tsikla magnitnogo