

МУЛЬТИКАЛОРИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ В ТВЕРДОМ ТЕЛЕ: НОВЫЕ АСПЕКТЫ

А. С. Старков^{a*}, И. А. Старков^b

^a *Институт холода и биотехнологий,
Санкт-Петербургский Национальный исследовательский университет ИТМО
191002, Санкт-Петербург, Россия*

^b *SIX Research Centre, Brno University of Technology
61600, Brno, Czech Republic*

Поступила в редакцию 21 марта 2014 г.

Проведено теоретическое исследование мультикалорического эффекта, являющегося результатом взаимодействия различных калорических эффектов. К ранее известным электрокалорическому, магнитокалорическому и эластокалорическому эффектам, существующим при изменении электрического, магнитного и упругого полей, добавлены эффекты, обусловленные попарным взаимодействием полей: пьезомагнитокалорический, пьезоэлектрокалорический и магнитоэлектрокалорический. Показано, что данные новые эффекты определяются зависимостью от температуры пьезомагнитных (магнитоэлектрических), пьезоэлектрических (электрострикционных) и магнитоэлектрических коэффициентов. Согласно полученным оценкам, изменение энтропии в изотермическом процессе при магнитоэлектрокалорическом эффекте для Sr_2O_3 составляет 2–5 мДж/кг·К. Показано, что в мультикалорический эффект дают вклад калорические эффекты, вызванные влиянием градиента одного из полей на другие поля. В качестве примера подробно исследован один из таких градиентных эффектов — флексокалорический, заключающийся в изменении температуры и/или энтропии при приложении или снятии градиента деформации. Из выведенных формул вытекает, что наибольшие значения указанного эффекта следует ожидать для веществ с сильными температурными зависимостями флексокалорического коэффициента, диэлектрической или магнитной проницаемости. Рассчитанное на основе экспериментальных данных изменение температуры для сегнетоэлектрика-PMN оценивается в 2–6 мК при градиенте деформации в 1 м^{-1} . Как известно, взаимодействие полей различной природы приводит к синергетическому эффекту и мультикалорический эффект может достигать значений, которые принято называть гигантскими, что существенно расширяет возможные области его применения.

DOI: 10.7868/S0044451014080082

1. ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время известно три калорических эффекта (КЭ): магнитокалорический (МКЭ) [1], электрокалорический (ЭКЭ) [2] и эластокалорический [3], который в частном случае одноосного или гидростатического давления называется также барокалорическим (БКЭ) [4]. Эти эффекты заключаются в изменении температуры и/или энтропии при приложении или снятии магнитного, электрического или упругого полей. Вещество, обладающее не менее чем двумя калорическими эффектами, на-

зывается мультикалориком, а эффект взаимодействия КЭ — мультикалорическим эффектом (мультиКЭ) [4, 5]. Это определение аналогично определению мультиферроика [6], и, следовательно, мультикалорики являются подклассом мультиферроиков, свойства которых зависят от температуры. Интерес к мультикалорикам вызван тем обстоятельством, что взаимодействие полей различной природы может приводить к сильному увеличению КЭ [7, 8] и, вследствие этого, мультикалорики являются чрезвычайно перспективными материалами, например, для создания твердотельного охладителя [8, 9].

Целью настоящей работы является термодинамическое описание мультиКЭ и входящих в него новых КЭ.

*E-mail: ferroelectrics@ya.ru

2. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ОПИСАНИЯ МУЛЬТИКАЛОРИЧЕСКОГО ЭФФЕКТА

Пусть находящаяся в равновесии термодинамическая система описывается n обобщенными силами x_i и обобщенными координатами X_i ($i = 1, 2, \dots, n$), а также свободной энергией Гиббса F , связанной с внутренней энергией U соотношением

$$F = U - TS - X_i x_i. \tag{1}$$

Здесь T — температура, S — энтропия и использовано соглашение Эйнштейна: по повторяющимся индексам проводится суммирование. Вначале рассмотрим случай, когда внутренняя энергия зависит только от температуры, обобщенных сил и обобщенных координат:

$$U = U(T, x_i, X_j). \tag{2}$$

Тогда из условия экстремальности F вытекают соотношения [10]

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T}, \quad x_i = \frac{\partial F}{\partial X_i}, \tag{3}$$

а дифференциал энтропии имеет вид

$$dS = \frac{\partial S}{\partial T} dT + \frac{\partial S}{\partial x_i} dx_i. \tag{4}$$

Учитывая связь энтропии и свободной энергии (3), определение теплоемкости C при постоянных силах x_i , а также равенства Максвелла $\partial S/\partial x_i = \partial X_i/\partial T$ [10], перепишем (4) в виде

$$dS = \frac{C}{T} dT + \frac{\partial X_i}{\partial T} dx_i. \tag{5}$$

Из (5) легко получить уравнения для основных термодинамических процессов. Как хорошо известно, работа любой тепловой машины основана на термодинамических циклах, среди которых наиболее распространен цикл Карно, состоящий из двух адиабат и двух изотерм. Следовательно, первоочередной теоретической задачей является исследование этих процессов. Для адиабатического приращения температуры ΔT_{ad}^{ab} при изменении сил от y_a до конечного значения y_b имеем

$$\Delta T_{ad}^{ab} = - \int_a^b \frac{T}{C} \frac{\partial X_i}{\partial T} dx_i. \tag{6}$$

Изотермическое приращение энтропии описывается формулой

$$\Delta S_{ist}^{ab} = \int_a^b \frac{\partial X_i}{\partial T} dx_i. \tag{7}$$

Если ввести пироккоэффициенты $q_i = \partial X_i/\partial T$ и калорические коэффициенты $\gamma_i = -q_i T/C$, то равенства (6), (7) могут быть переписаны в виде

$$dT_{ad}^{ab} = \gamma_i dx_i, \quad dS_{ist}^{ab} = q_i dx_i. \tag{8}$$

Отметим, что основные формулы (6)–(8) для мультиКЭ в том или ином виде присутствуют в работах [4, 5, 10], но приведенные ниже выкладки являются новыми.

Введем матрицу Гессе от свободной энергии H с элементами

$$H_{ij} = \partial^2 F / \partial X_i \partial X_j. \tag{9}$$

Взаимодействие полей различной природы описывается внедиагональными элементами матрицы H . Определим также столбец пироккоэффициентов $Q = (q_1, q_2, \dots, q_n)^{tr}$, столбец L от смешанных производных свободной энергии по координатам и температуре,

$$L = \left(\frac{\partial^2 F}{\partial X_1 \partial T}, \frac{\partial^2 F}{\partial X_2 \partial T}, \dots, \frac{\partial^2 F}{\partial X_n \partial T} \right)^{tr}, \tag{10}$$

и строку дифференциалов $dx = (dx_1, dx_2, \dots, dx_n)$, где индекс «tr» означает транспонирование. Для нахождения пироккоэффициентов продифференцируем обе части второго равенства в (3) по температуре. В результате для столбца пироккоэффициентов Q имеем соотношение

$$Q = -H^{-1}L, \tag{11}$$

которое позволяет переписать (8) в виде

$$dT_{ad}^{ab} = \frac{T}{C} dx H^{-1}L, \quad dS_{ist}^{ab} = -dx H^{-1}L. \tag{12}$$

Формулы (11), (12) позволяют по известному значению свободной энергии вида (1) полностью описать мультиКЭ. Матричный характер равенства (11) указывает на взаимное влияние полей на тепловые процессы. В точках, где $\det H = 0$, указанные формулы непригодны, так как пироккоэффициенты обращаются в бесконечность. Для сегнетоэлектрика приведенное равенство выполняется при коэрцитивном значении поля. Формальная неограниченность пироккоэффициентов приводит к необходимости учета дополнительных слагаемых в (1), в частности пиротока [11]. При учете новых слагаемых, пироккоэффициенты, как нетрудно показать, остаются конечными, но принимают большие значения. Несмотря на возможность существенного усиления КЭ в таких точках, в дальнейшем будем полагать, что $\det H \neq 0$.

Для иллюстрации сказанного выше рассмотрим в качестве примера случай $n = 3$, когда все величины, описывающие поля, являются скалярными. Независимыми переменными в этом случае являются абсолютные величины напряженностей электрического E и магнитного H полей и давление p , а обобщенными силами — модули векторов поляризации P и намагниченности M и изменение объема V [10]:

$$\begin{aligned} y_1 &= E, & y_2 &= H, & y_3 &= p, \\ x_1 &= P, & x_2 &= M, & x_3 &= V. \end{aligned} \quad (13)$$

В самом распространенном случае зависимость столбцов обобщенных сил $x = (E, H, P)^{tr}$ и обобщенных координат $X = (P, M, V)^{tr}$ можно принять линейной: $X = \chi x$. Матрицу обобщенной восприимчивости χ запишем в виде

$$\chi = \begin{pmatrix} \chi_E & \alpha & \delta_E \\ \alpha & \chi_M & \delta_H \\ \delta_E & \delta_H & -k \end{pmatrix}, \quad (14)$$

где χ_E, χ_M — электрическая и магнитная восприимчивости, δ_E, δ_H — пьезоэлектрический и пьезомагнитный коэффициенты, α — магнитоэлектрический коэффициент [12]. Величина k называется коэффициентом всестороннего сжатия [13]. Элементы матрицы χ могут зависеть от внешних сил x . Как уже отмечалось выше, внедиагональные элементы матрицы χ описывают взаимодействие полей различной природы и приводят к появлению новых калорических эффектов.

Из (6), (7) и (14) вытекают выражения для адиабатического изменения температуры,

$$\begin{aligned} dT_{ad} = -\frac{T}{C} & \left(\frac{\partial \chi_E}{\partial T} E^2 + \frac{\partial \chi_M}{\partial T} H^2 - \frac{\partial k}{\partial T} p^2 + \right. \\ & \left. + 2 \frac{\partial \alpha}{\partial T} EH + 2 \frac{\partial \delta_E}{\partial T} Ep + 2 \frac{\partial \delta_H}{\partial T} pH \right), \end{aligned} \quad (15)$$

и изотермического изменения энтропии,

$$\begin{aligned} dS_{ist} = & \left(\frac{\partial \chi_E}{\partial T} E^2 + \frac{\partial \chi_M}{\partial T} H^2 - \frac{\partial k}{\partial T} p^2 + \right. \\ & \left. + 2 \frac{\partial \alpha}{\partial T} EH + 2 \frac{\partial \delta_E}{\partial T} Ep + 2 \frac{\partial \delta_H}{\partial T} pH \right). \end{aligned} \quad (16)$$

Обсудим полученные формулы для мультиКЭ. Первые три слагаемых в правых частях равенств (15) и (16) описывают обычные калорические эффекты: соответственно ЭКЭ, МКЭ и БКЭ.

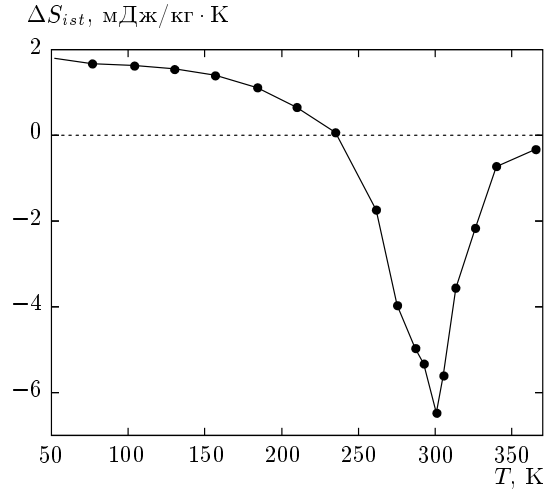


Рис. 1. Зависимость изотермического изменения энтропии от температуры при МЭКЭ для мультиферроика Sr_2O_3 . Данные для расчета взяты из работы [15]; $E = 4.8 \cdot 10^7$ В/м, $H = 4 \cdot 10^6$ А/м

В свою очередь, последние три слагаемых определяются взаимодействием электрических, магнитных и упругих полей. При этом отсутствует слагаемое, где все три взаимодействия участвуют одновременно. Значит, в рассматриваемом линейном приближении поля взаимодействуют только попарно. Зависимость ЭКЭ и МКЭ от приложенного давления известна уже давно [14], а учет взаимодействия электрических и магнитных полей для КЭ проведен впервые. Это взаимодействие описывается слагаемым, пропорциональным произведению напряженностей электрического и магнитного полей и производной магнитоэлектрического коэффициента по температуре:

$$dT_{ad}^{ME} = -2 \frac{T}{C} \frac{\partial \alpha}{\partial T} EH, \quad dS_{ist}^{ME} = 2 \frac{\partial \alpha}{\partial T} EH. \quad (17)$$

Изменение температуры или энтропии (17), обусловленное взаимодействием электрического и магнитного полей, будем называть магнитоэлектрокалорическим эффектом (МЭКЭ). Для существования данного эффекта необходимо наличие зависимости магнитоэлектрического коэффициента α от температуры. Результаты расчета зависимости изменения энтропии при МЭКЭ для Sr_2O_3 [15] от температуры приведены на рис. 1. Наибольших абсолютных значений величина $\Delta S_{ist} = 6.5$ мДж/кг·К достигает при 300 К. Напомним, что наибольшее значение магнитоэлектрический коэффициент в Sr_2O_3 принимает при температуре 260 К [16]. При сопоставимых магнитных полях величина МКЭ в $\text{Gd}_5(\text{Si}_2\text{Ge}_2)$ [1]

на три-четыре порядка больше, т.е. МЭКЭ в окиси хрома весьма мал. В то же время для композитных мультиферроиков, у которых α в 1000 раз больше магнитоэлектрического коэффициента для Cr_2O_3 [17], следует ожидать пропорционального увеличения МЭКЭ. Тем не менее, несмотря на возможность создания мультиферроиков со значительным МЭКЭ, вопрос их применения для твердотельного охлаждения остается открытым. Основные проблемы возникают из-за необходимости создания магнитного поля в малой области. Кроме того, независимое управление электрическим и магнитным полями также требует серьезной проработки. На наш взгляд, более перспективным является использование взаимодействия электрического поля с упругим. Это взаимодействие описывается следующими слагаемыми в выражениях (15) и (16):

$$dT_{ad}^{pE} = -2 \frac{T}{C} \frac{\partial \delta E}{\partial T} E p, \quad dS_{ist}^{pE} = 2 \frac{\partial \delta E}{\partial T} E p. \quad (18)$$

Изменение температуры или энтропии (18), обусловленное взаимодействием электрического и упругого полей, будем называть пьезоэлектрокалорическим эффектом (ПЭКЭ). Для его существования необходима зависимость пьезоэлектрического модуля δE от температуры. Эта зависимость действительно существует, что подтверждается многочисленными экспериментами [14, 18]. Более того, самая сильная температурная зависимость упругих постоянных имеет место вблизи сегнетоэлектрического или ферромагнитного фазового перехода, где наиболее сильны соответственно ЭКЭ или МКЭ. Именно ПЭКЭ, на наш взгляд, и является наиболее привлекательным с точки зрения возможных реализаций в приложениях в ближайшие годы.

На рис. 2 приведен график зависимости изменения энтропии от температуры при ПЭКЭ в $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ (PZT). Такие эффекты принято называть гигантскими [19]. Вычисления проводились по данным работы [20] при той же разности значений электрического поля 480 кВ/см и при давлении 0.3 ГПа. Отметим, что температурный диапазон, в котором существует ПЭКЭ, для PZT существенно меньше диапазона существования ЭКЭ. Кроме того, различаются точки максимумов этих эффектов (515 К для ЭКЭ и 509 К для ПЭКЭ). Приведенные расчеты можно считать оценочными, так как в работе [19] исследовалась сегнетоэлектрическая пленка толщиной 350 нм, а приведенные выше формулы выведены для неограниченного пьезоэлектрика. Выражения, аналогичные (18), можно записать и для пьезомагнитокалорического эффекта.

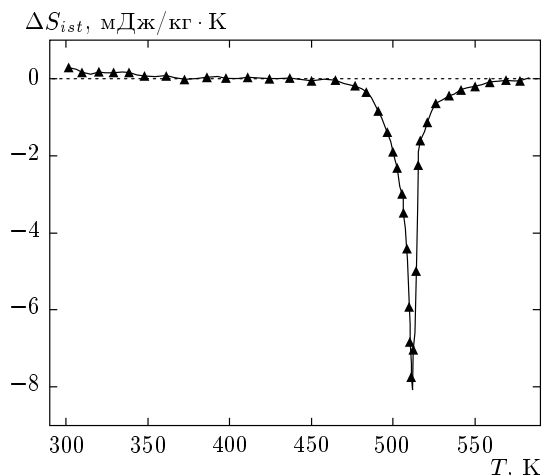


Рис. 2. Зависимость изотермического изменения энтропии от температуры при ПЭКЭ для керамики PZT [20]

3. УЧЕТ ГРАДИЕНТНЫХ СЛАГАЕМЫХ В СВОБОДНОЙ ЭНЕРГИИ

Перейдем теперь к описанию более общего варианта мультиКЭ, когда помимо самих обобщенных координат во внутреннюю энергию входят их производные, $U = U(T, x_k, X_i, X_{i,j})$. Здесь и далее индекс после запятой означает дифференцирование по соответствующей переменной, $X_{i,j} = \partial X_i / \partial x_j$. Иначе говоря, мы переходим к исследованию ситуации, когда учитывается влияние градиентов X_i на сами величины $X_j, i \neq j$, причем влияние $X_{i,j}$ на обобщенную координату X_i не будем рассматривать в качестве нового эффекта. При рассмотрении взаимодействия четырех полей — температурного, электрического, магнитного и упругого — существует 12 указанных эффектов. Часть из этих эффектов перечислена в работе [21]. К ним относится, например, термополяризационный [22], описывающий влияние градиента температуры на поляризацию. Для этих эффектов соотношения Максвелла не выполняются и уравнение для определения X_i находится не простым дифференцированием свободной энергии, а из вариационных принципов. Например, второе равенство в (3) следует заменить на более общее

$$x_i = \frac{\partial F}{\partial X_i} - \frac{\partial}{\partial x_j} \frac{\partial F}{\partial X_{i,j}}. \quad (19)$$

Поскольку производные по температуре в рассматриваемой свободной энергии отсутствуют, энтропию по-прежнему можно находить по первой из формул (3), но под производной по температуре следует понимать полную производную

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T} - \frac{\partial F}{\partial X_i} \frac{\partial X_i}{\partial T} - \frac{\partial F}{\partial X_{ij}} \frac{\partial X_{ij}}{\partial T}. \quad (20)$$

Дифференциал энтропии в этом случае имеет вид

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} + \frac{\partial S}{\partial X_i} \frac{\partial X_i}{\partial T} + \frac{\partial S}{\partial X_{ij}} \frac{\partial X_{ij}}{\partial T} \right) dT + \left(\frac{\partial S}{\partial x_i} + \frac{\partial S}{\partial X_j} X_{j,i} + \frac{\partial S}{\partial X_{j,k}} X_{j,ik} \right) dx_i. \quad (21)$$

Отсюда, с учетом формулы для дифференциала функции $X_{i,j}$, вытекают формулы для изменений энтропии в изотермическом процессе и температуры в адиабатическом процессе, вызванных наличием градиентных членов в свободной энергии,

$$\Delta T_{ab}^{grad} = - \int_a^b \frac{T}{C} \frac{\partial S}{\partial X_{ij}} dX_{ij}, \quad (22)$$

$$\Delta S_{ab}^{grad} = \int_a^b \frac{\partial S}{\partial X_{ij}} dX_{ij}. \quad (23)$$

Из указанных выше 12 градиентных эффектов рассмотрим только флексоэлектрический эффект (ФЭЭ). Взаимодействие электрического и упругого полей (пьезоэлектрический и обратный пьезоэлектрический эффекты) является наиболее сильным из трех попарных взаимодействий. Следовательно, ПЭКЭ является самым большим из трех КЭ, обусловленных взаимодействием полей. Естественно ожидать, что калорический эффект, связанный с ФЭЭ, также будет наиболее заметным из 12 градиентных эффектов. Назовем этот эффект флексокалорическим (ФКЭ). Отметим также, что флексоэлектрические коэффициенты могут сильно зависеть от температуры [22]. Ввиду этого в качестве примера использования формул (22), (23) рассмотрим ФКЭ. В этом случае $n = 10$, а свободная энергия имеет вид [23, 24]

$$F = \chi_{ij}^{-1} \frac{P_i P_j}{2\varepsilon_0} + \frac{c_{ijkl}}{2} u_{i,j} u_{k,l} - f_{ijkl} P_k u_{i,jl} - P_i E_i, \quad (24)$$

где P_i — компоненты вектора поляризации, ε_0 — диэлектрическая постоянная, χ_{ij} — компоненты тензора диэлектрической восприимчивости, u_i — компоненты вектора смещения, а f_{ijkl} — флексоэлектрический тензор. Для упрощения последующих рассуждений в (24), по сравнению с работами [23, 24], отброшена часть слагаемых, которые влияют только на граничные условия. Варьирование (8) по $\{P_i, u_i\}$ приводит к уравнениям

$$P_j = \varepsilon_0 \chi_{kj} E_k + \mu_{ikjm} u_{i,km}, \quad \sigma_{ij,j} = 0, \quad (25)$$

где введены обозначения

$$\mu_{ikjm} = \varepsilon_0 \chi_{ij} f_{ikjm}, \quad \sigma_{ij} = c_{ijkl} u_{k,l} + f_{ijkl} P_{k,l}.$$

Соотношение (25) позволяет качественно оценить величину ФКЭ.

Представим поляризацию в виде суммы двух слагаемых,

$$P_j = P_j^{el} + P_j^{flex}, \quad (26)$$

т. е. слагаемого $P_j^{el} = \varepsilon_0 \chi_{kj} E_k$, определяемого электрическим полем, и слагаемого $P_j^{flex} = \mu_{ikjm} u_{i,km}$, задающегося градиентом деформации. Напряженность электрического поля связана с потенциалом обычным соотношением $E_i = -\varphi_{,i}$, а тензор напряжений задается уравнением более сложным, чем в обычной теории упругости [25]. Уравнения (25) совпадают со стандартными уравнениями электростатики и теории упругости, но решать эти уравнения следует при наличии соотношений (25), (26), учитывающих ФЭЭ. Соотношения (25) позволяют качественно оценить величину ФКЭ. Первое слагаемое и температурная зависимость диэлектрической восприимчивости χ_{kj} (точнее, величина $\partial \chi_{kj} / \partial T$) определяют величину ЭКЭ [2]. Второе слагаемое и производная μ_{ikjm} по температуре отвечают за ФКЭ. Учитывая пропорциональность χ_{kj} и μ_{ikjm} [22], получаем, что отношение величины ФКЭ к величине ЭКЭ примерно равно отношению слагаемых в правой части выражения (25),

$$\frac{\Delta T_{ab}^{FCE}}{\Delta T_{ab}^{ECE}} \approx \frac{P_j^{flex}}{P_j^{el}}. \quad (27)$$

Согласно оценке (27) и данным по измерению флексоэлектрической части поляризации [26–28], величина ФКЭ может составлять до 10 % от величины ЭКЭ.

Для свободной энергии (24) основная формула ФЭЭ (22) имеет вид

$$\Delta T_{ab}^{FCE} = - \int_a^b \frac{T}{C} \left[E_m \frac{\partial}{\partial T} \mu_{ijml} + u_{m,nq} \frac{\partial}{\partial T} (f_{ijkl} \mu_{mnjq}) \right] du_{i,jk} \quad (28)$$

и описывает адиабатическое изменение температуры при наложении или снятии градиента деформации. Аналогичная формула может быть выписана и для изотермического изменения энтропии при ФЭЭ.

Обсудим полученные результаты. Согласно (28), адиабатическое изменение температуры при ФЭЭ

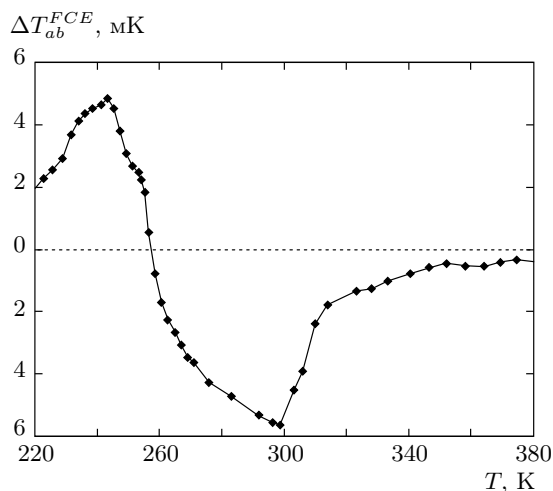


Рис. 3. Зависимость адиабатического изменения температуры при ФКЭ для керамики РМН. Градиент деформации равен 1 м^{-1} . Для расчетов использовались данные температурной зависимости флексоэлектрического коэффициента из работы [28]

может быть представлено в виде суммы двух слагаемых. Первое слагаемое линейно как по электрическому полю, так и по градиенту деформации, второе — квадратично по градиенту поляризации. Зависимость величины ФКЭ от температуры, основанная на формуле (28) и результатах измерения температурной зависимости флексоэлектрического коэффициента f_{1133} для керамики $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3)$ (PMN) [28], приведена на рис. 3. Знак эффекта оказывается зависящим от температуры, а его величина может достигать 6 мК.

Примерно такие же величины должны были наблюдаться при открытии ЭКЭ в сегнетовой соли [29]. Для практического использования этого недостаточно. Однако, увеличив градиент поляризации в 10 раз, мы увеличим ФКЭ в 100 раз и достигнем приемлемых значений. В связи с этим заметим, что твердотельные охладители предназначены в первую очередь для охлаждения объектов размером порядка 1 мм, а измерения флексоэлектрического коэффициента проводились на образцах размером порядка десятка миллиметров. При уменьшении образцов ФЭЭ усиливается, что ведет к усилению и ФКЭ. Кроме того, согласно работе [30], при рассмотрении задачи о флексоэлектрической пленке, расположенной на подложке, из-за несогласованности параметров решетки пленки и подложки возникают гигантские градиенты деформации, составляющие $10^5\text{--}10^6 \text{ м}^{-1}$. Следовательно, создание гра-

диентов деформации порядка $10\text{--}20 \text{ м}^{-1}$ не является неразрешимой проблемой.

4. ВЫВОДЫ

В заключение перечислим основные преимущества ФКЭ. В отличие от пьезоэлектрического эффекта ФЭЭ присущ всем кристаллам без исключения и не зависит от их симметрии, в силу чего и ФКЭ должен существовать для кристаллов произвольной симметрии. Предел величины ЭКЭ в значительной мере определяется наибольшей напряженностью электрического поля, которая не приводит к разрушению образца. Для ФКЭ такие ограничения отсутствуют: предельные значения градиентов деформации, выше которых начинается разрушение кристалла, пока еще не достигнуты. Так как при уменьшении размеров образца относительный вклад ФКЭ в мультикалорический эффект увеличивается, то ФКЭ предпочтительнее использовать для микроминиатюрных охладителей. Помимо этого ФКЭ может быть использован совместно с другими КЭ для их усиления. Для управления ФКЭ можно использовать упругое поле, создаваемое пьезоэлектриком. Можно ожидать, что калорические эффекты, перечисленные выше, при совместном их использовании будут взаимно усиливаться, что приведет к созданию высокоэффективного твердотельного охладителя.

Работа выполнена при финансовой поддержке Правительства РФ (грант № 074-U01), а также Проектов SIX (№ CZ.1.05/2.1.00/03.0072) и Университета технологии г. Брно (CZ.1.07/2.3.0039).

ЛИТЕРАТУРА

1. V. K. Pecharsky and K. A. Gschneidner, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 4494 (1997).
2. A. S. Mischenko, Q. Zhang, and J. F. Scott, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 242912 (2006).
3. M. P. Annaorazov, S. A. Nikitin, A. L. Tyurin et al., *J. Appl. Phys.* **79**, 1689 (1996).
4. L. Mannosa, D. González-Alonso, A. Planes et al., *Nat. Mater.* **9**, 478 (2010).
5. И. Н. Флеров, *Изв. СПбГУНиПТ* **9**, 41 (2008).
6. H. Schmid, *Ferroelectrics* **162**, 317 (1994).

7. А. С. Старков, О. В. Пахомов, И. А. Старков, Письма в ЖТФ **37**, 105 (2011).
8. A. Starkov, O. Pakhomov, and I. Starkov, *Ferroelectrics* **430**, 108 (2012).
9. I. A. Starkov and A. S. Starkov, *Int. J. Refrig.* **37**, 249 (2014).
10. М. А. Леонтович, *Введение в термодинамику. Статистическая физика*, Наука, Москва (1983).
11. S. F. Karmanenko, A. A. Semenov, A. I. Dedyk et al., *New Approaches to Electrocaloric-Based Multilayer Cooling. Electrocaloric Materials*, Springer Berlin–Heidelberg (2014).
12. А. П. Пятаков, А. К. Звездин, УФН **182**, 593 (2012).
13. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Теория упругости*, Физматлит, Москва (1987).
14. Th. Strässle, A. Furrer, P. Lacore et al., *Physica B* **276–278**, 944 (2000).
15. M. Mostovoy, A. Scaramucci, N. A. Spaldin et al., *Phys. Rev. Lett.* **105**, 087202 (2010).
16. Д. Н. Астров, ЖЭТФ **40**, 984 (1961).
17. J. Ma, J. Hu, Z. Li et al., *Adv. Mater.* **23**, 1062 (2011).
18. N. A. de Oliveira, *J. Phys.: Condens. Matter.* **20**, 175209 (2008).
19. A. Mischenko, Q. Zhang, and J. F. Scott, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 242912 (2006).
20. E.-M. Anton, W. Jo, D. Damjanovic, and J. Rödel, *J. Appl. Phys.* **110**, 094108 (2011).
21. A. S. Starkov, O. V. Pakhomov, and I. A. Starkov, *Ferroelectrics* **442**, 10 (2013).
22. А. К. Таганцев, УФН **152**, 423 (1987).
23. E. A. Eliseev, A. N. Morozovska, M. D. Glinchuk et al., *Phys. Rev. B* **79**, 165433 (2009).
24. А. С. Юрков, Письма в ЖЭТФ **94**, 490 (2011).
25. Дж. Най, *Физические свойства кристаллов и их описание при помощи тензоров и матриц*, Изд-во иностр. лит., Москва (1960).
26. W. Ma and E. L. Cross, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 232902 (2006).
27. P. Zubko, G. Catalan, A. Buckley et al., *Phys. Rev. Lett.* **99**, 167601 (2007).
28. L. Cross, *J. Mater. Sci.* **41**, 53 (2006).
29. P. Kobeko and I. Kurtschatov, *Z. Phys. A* **66**, 192 (1930).
30. D. Lee, A. Yoon, S. Y. Jang et al., *Phys. Rev. Lett.* **107**, 057602 (2011).