

Влияние электрического поля на мультикалорический эффект в двухслойном композите FeRh/PZT

И.А. Старков^{1,2}, К.А. Старков², И.Л. Мыльников^{1,2}, А.А. Амиров^{3,4}, А.С. Старков²

¹Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ»

²Университет ИТМО

³Балтийский федеральный университет им. И. Канта

⁴Институт физики им. Х.И. Амирханова ДагНЦ РАН

Аннотация: в работе исследуется мультикалорический эффект в двухслойной композитной структуре, составленной из магнитокалорического и электрокалорического материалов. Предложенная модель позволяет описывать одновременное применение электрического и магнитного полей. Для проверки корректности разработанного подхода теоретические результаты сравниваются с экспериментальными данными для мультикалорического эффекта в структуре FeRh-PZT.

Ключевые слова: мультикалорический эффект, двухслойные композиты, магнитоэлектрический коэффициент, магнитострикция, пьезоэлектрики.

1. Введение

Под прямым мультикалорическим эффектом ($\mu\text{КЭ}$) понимают изменение энтропии или температуры при одновременном изменении электрического, магнитного или упругого поля [1, 2]. При изменении температуры происходит изменение межатомного расстояния, которое ведёт к возникновению электрического и магнитного поля, а также к появлению упругих напряжений. Этот эффект называется обратным $\mu\text{КЭ}$. Для обычных веществ эти эффекты весьма малы. Так, для кристалла сахара при подаче электрического поля 380В температура меняется на 10^{-5} градуса. Наиболее значительным $\mu\text{КЭ}$ обладают мультиферроики, где наиболее велико взаимодействие различных полей, а коэффициенты взаимодействия сильно зависят от температуры. К этим коэффициентам относятся магнитоэлектрические, пьезоэлектрические и пьезомагнитные/магнитострикционные постоянные. В естественных материалах наиболее сильно взаимодействуют электрическое и упругое поля (пьезоэлектрический эффект), а электрическое и магнитное поле взаимодействуют слабее всего (магнитоэлектрический эффект). Так как магнитоэлектрическая восприимчивость α является малой, то для её увеличения используют композитные материалы. Наиболее просто изготавливаются ламинатные композиты, для которых возможно существенное увеличение α . Например, для двухслойного композита, составленного из слоёв $\text{Fe}_{50}\text{Rh}_{50}$ и пьезоэлектрика BaTiO_3 , величина $\alpha = 1.6 \cdot 10^{-5} \text{см}^{-1}$, что на пять порядков больше, чем в наилучшем природном материале [3]. Ввиду этого несомненный интерес представляет изучение $\mu\text{КЭ}$ в двухслойном композите, составленном из магнитокалорического и электрокалорического материалов. Калорические эффекты являются заметными вблизи фазовых переходов, где важную роль играет упругость, и в таких композитах происходит взаимодействие всех трёх вышеперечисленных полей. В качестве примера исследуется $\mu\text{КЭ}$ в композите, который состоит из магнитного $\text{Fe}_{48}\text{Rh}_{52}$ (FeRh) и пьезоэлектрического $\text{PbZr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47}\text{O}_3$ (PZT) слоёв. Основной целью исследования является изучение влияния электрического поля на $\mu\text{КЭ}$ в модели Ландау-Гинзбурга.

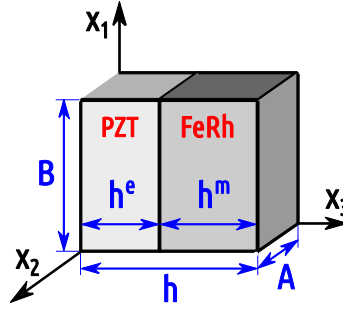


Рисунок 1. Схематическое изображение исследуемой двухслойной структуры.

2. Магнитное, электрическое и упругое поле в тонкой двухслойной пластинке

Будем исследовать двухслойную пластинку, изображённую на рисунке 1. Толщину пьезоэлектрического слоя обозначим через h^e , толщину магнестрикционного слоя — через h^m , общую толщину — через $h=h^e+h^m$. Пластинку будем считать тонкой: её ширина A и длина B много больше толщины h . В дальнейшем все физические коэффициенты, относящиеся к пьезоэлектрическому слою, будем снабжать верхним индексом e , а к магнитному — индексом m . Для переменных будем использовать нижние индексы e и m . В некоторых случаях, чтобы не дублировать однотипные равенства, эти индексы будем опускать. Для описания свойств структуры в системе декартовых координат $(x_1, x_2, x_3) \equiv (x, y, z)$ будем использовать потенциалы электрического и магнитного полей — φ и ψ , их напряжённости $\mathbf{E}=-\nabla\varphi$ и $\mathbf{H}=-\nabla\psi$, поляризацию \mathbf{P} и намагничённость \mathbf{M} , вектор смещений \mathbf{u} , тензора деформации $u_{ij}=(u_{i,j}+u_{j,i})/2$ и стресса σ_{ij} . Запятая после индекса означает производную по соответствующей переменной. Так как мы будем рассматривать только случай электрического и магнитного полей, направленных поперёк слоёв по оси x_3 , то величины \mathbf{E} , \mathbf{H} , \mathbf{P} , \mathbf{M} будем считать скалярными.

Свободные энергии слоёв F^e и F^m запишем в виде [4]

$$F^e = \chi^{ee} \frac{P^2}{2} + P\nabla\varphi + \frac{(\nabla\varphi)^2}{2} + \chi^{me} \frac{M^2}{2} + M\nabla\psi + \frac{(\nabla\psi)^2}{2} + c_{ijkl}^e u_{ij} u_{kl} - e_{3jk} u_{jk} E, \quad (1)$$

$$F^m = \chi^{em} \frac{P^2}{2} + P\nabla\varphi + \frac{(\nabla\varphi)^2}{2} + a \frac{M^2}{2} + b \frac{M^4}{4} + c \frac{M^6}{6} + c_{ijkl}^m u_{ij} u_{kl} - q_{ij33} u_{ij} M^2.$$

Здесь a , b , c — коэффициенты Гинзбурга-Ландау (ГЛ), χ^{me} — магнитная восприимчивость пьезоэлектрического слоя, χ^{ee} и χ^{em} — электрическая восприимчивость пьезоэлектрического и магнестрикционного слоёв, c_{ijkl} — модули упругости, q_{ij33} — магнестрикционные коэффициенты, e_{3jk} — пьезоэлектрические постоянные. В двух последних коэффициентах индекс 3 указывает на то, что поляризация и намагничённость имеют только одну компоненту (третью). При выписывании свободной энергии (1) использовано соглашение Эйнштейна: по повторяющимся индексам производится суммирование. Все коэффициенты предполагаются не зависящими от температуры T , за исключением коэффициента a , для которых предполагается линейная зависимость от температуры, $a=a_0(T-T_m)$. Здесь T_m есть температура фазового перехода для магнестрикционного слоя, а a_0 есть некоторая постоянная. Так как температура фазового перехода для PZT лежит существенно выше комнатных температур, то для описания пьезоэлектрического слоя используется линейная зависимость между электрическим полем и поляризацией. Для магнестрикционного слоя температура $T_0=315\text{K}$, т.е. близка к комнатной, и для его описания используется модель ГЛ.

Варьирование свободных энергий F^e и F^m приводит к системе уравнений

$$\left\{ \begin{array}{l} P = \chi^{ee} E_e + e_{31}(u_{11}^e + u_{22}^e) + e_{33}u_{33}, \\ \sigma_{11}^e = c_{11}^e u_{11}^e + c_{12}^e u_{22}^e + c_{13}^e u_{33}^e - e_{31} E_e, \\ \sigma_{22}^e = c_{12}^e u_{11}^e + c_{11}^e u_{22}^e + c_{13}^e u_{33}^e - e_{31} E_e, \\ \sigma_{33}^e = c_{13}^e (u_{11}^e + u_{22}^e) + c_{33}^e u_{33}^e - e_{33} E_e, \\ H^m = a^m M + b^m M^3 + c^m M^5 - 2(q_{31}(u_{11} + u_{22}) + q_{33}u_{33})M, \\ \sigma_{11}^m = c_{11}^m u_{11}^m + c_{12}^m u_{22}^m + c_{13}^m u_{33}^m - q_{31} M^2, \\ \sigma_{22}^m = c_{12}^m u_{11}^m + c_{11}^m u_{22}^m + c_{13}^m u_{33}^m - q_{31} M^2, \\ \sigma_{33}^m = c_{13}^m (u_{11}^m + u_{22}^m) + c_{33}^m u_{33}^m - q_{33} M^2. \end{array} \right. \quad (2)$$

При записи системы уравнений (2) используются обозначения Фойгта [5]. Пластину считаем свободной, т.е. на её сторонах должны обращаться в 0 компоненты тензора напряжений

$$\sigma_{i1} |_{x=\pm a} = 0, \quad \sigma_{i2} |_{y=\pm b} = 0, \quad \sigma_{i3} |_{z=-h_e, z=h_m} = 0, \quad i = 1, 2, 3, \quad (3)$$

а на границе раздела слоёв должны быть непрерывны компоненты вектора смещений u_i и тензора напряжений σ_{i3} .

Так как пластина тонкая, то для её описания применима теория Лява-Кирхгофа [5]. В соответствии с этой теорией решение задачи упругости (2),(3) ищем в виде рядов по степеням z и ограничиваемся только главными слагаемыми

$$u_1(x, y, z) = u(x, y), \quad u_2(x, y, z) = v(x, y), \quad u_3(x, y, z) = zw(x, y). \quad (4)$$

Функции $u(x,y)$ и $v(x,y)$ в силу непрерывности смещений одинаковы для обоих слоёв. Для функции $w(x,y)$ из первого условия (3) вытекает равенство

$$w = \frac{e_{33}}{c_{33}} E - \frac{c_{13}}{c_{33}} (u_{11} + u_{22}), \quad (5)$$

т.е. её значения в пьезоэлектрическом и магнитоэлектрическом слое могут отличаться друг от друга. Последние граничные условия в (3) заменяются на условия равенства нулю полной силы, действующей на пластинку [5],

$$\int_{-h_e}^{h_m} \sigma_{11} dz = 0, \quad \int_{-h_e}^{h_m} \sigma_{22} dz = 0. \quad (6)$$

Для удобства последующих рассуждений введём обозначения

$$C_{11} = c_{11} - \frac{c_{13}^2}{c_{11}}, \quad C_{12} = c_{12} - \frac{c_{13}^2}{c_{11}}, \quad Q_{13} = q_{13} - \frac{c_{13}q_{33}}{c_{11}}, \quad E_{13} = e_{13} - \frac{c_{13}e_{33}}{c_{11}}. \quad (7)$$

Из условий [6] получаем систему линейных уравнений для определения неизвестных u_{11} и u_{22}

$$\left\{ \begin{array}{l} (C_{11}^e u_{11} + C_{12}^e u_{22} - E_{13}^e E_e) h^e + (C_{11}^m u_{11} + C_{12}^m u_{22} - Q_{13}^m M^2) h^m = 0, \\ (C_{12}^e u_{11} + C_{11}^e u_{22} - E_{13}^e E_e) h^e + (C_{12}^m u_{11} + C_{11}^m u_{22} - Q_{13}^m M^2) h^m = 0. \end{array} \right. \quad (8)$$

Полученная система совместно с равенством (5) позволяет выразить компоненты тензора деформации через электрическое и магнитное поле

$$u_{11} + u_{22} = \alpha E_e + \beta M_m^2, \quad u_{33} = \frac{e_{33} - \alpha c_{13}}{c_{33}} E_e - \frac{c_{13}}{c_{33}} \beta M_m^2. \quad (9)$$

Здесь введены обозначения

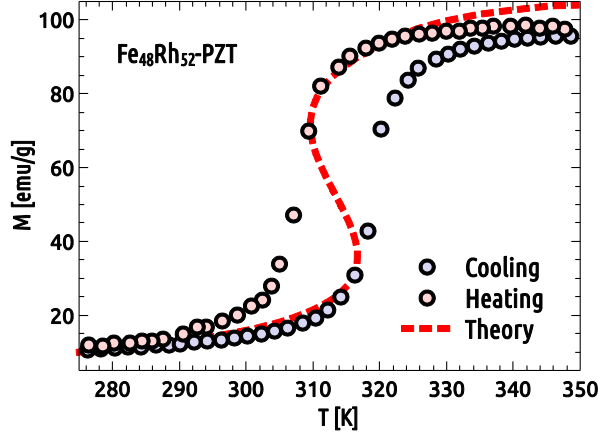


Рисунок 2. Сравнение экспериментальной температурной зависимости намагниченности композита FeRh-PZT при магнитном поле $B = 1$ Тл в цикле “нагрев-охлаждение” с теоретической кривой (11).

$$\alpha = \frac{E_{13}h^e}{(C_{11}^e + C_{12}^e)h^e + (C_{11}^m + C_{12}^m)h^m}, \quad \beta = \frac{Q_{13}h^m}{(C_{11}^e + C_{12}^e)h^e + (C_{11}^m + C_{12}^m)h^m} \quad (10)$$

В соотношения (9) входят электрическое поле в пьезоэлектрике E_e и магнитное поле в магнитоэлектрическом материале M_m . Электрическое поле можно считать известным. При подключении электродов только к пьезоэлектрическому слою $E_e = U/h^e$, где U – подаваемая разность потенциалов. Если же электроды подключены к краям пластинки, то возникающее электрическое поле будет существенно меньше. Объясняется это уменьшение тем, что в слоистой системе электрическое поле обратно пропорционально диэлектрической проницаемости слоя, а диэлектрическая проницаемость пьезоэлектриков, как правило, велика. Магнитное поле будем считать заданным вектором магнитного смещения B . Тогда напряжённость магнитного поля H_m и намагниченность M_m связаны с магнитным смещением B соотношением $B = \mu_0 H_m + M_m$, где μ_0 – магнитная проницаемость вакуума. В результате исключения упругого поля и напряжённости магнитного поля получаем итоговое уравнение для определения намагниченности

$$\frac{B}{\mu_0} = \hat{a}M + \hat{b}M^3 + c^m M^5, \quad \hat{a} = a^m - \frac{1}{\mu_0} - kE_e, \quad \hat{b} = b^m - b_0, \quad (11)$$

где постоянные k и b_0 имеют вид

$$k = -2 \left(q_{31}\alpha + q_{33} \frac{e_{33} - \alpha c_{13}}{c_{33}} \right), \quad b_0 = -2 \left(q_{31} - q_{33} \frac{c_{13}}{c_{33}} \beta \right). \quad (12)$$

Таким образом, наличие пьезоэлектрического слоя приводит просто к изменению коэффициентов ГЛ в уравнении для определения намагниченности.

3. Результаты и выводы

Для проверки зависимости (11) было проведено сравнение с результатами эксперимента [6]. В качестве пьезоэлектрика был выбран $\text{PbZr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47}\text{O}_3$ (PZT), а в качестве магнитного слоя – $\text{Fe}_{48}\text{Rh}_{52}$. На образец подавалось магнитное поле величиной $B=1$ Тл. Каждый из слоёв имел толщину равную 0.2мм. Разность потенциалов электрического поля составляла 25В. На рисунке 2 представлены результаты измерения температурного гистерезиса намагниченности при нагреве и охлаждении для указанного композита, а также расчёт по формуле (11). Для полного описания гистерезиса следует использовать дифференциальное уравнение Ландау-

Халатникова [7], но отдельные участки гистерезисной кривой могут быть получены и в рамках полиномиальной модели ГЛ. При расчётах коэффициенты ГЛ выбирались из наилучшего соответствия экспериментальной и теоретической кривой и оказались равны $\hat{a} = -739.49$, $\hat{b} = -0.111 \cdot 10^{-1}$ м/А, $c^m = 0.103 \cdot 10^{-5}$ м²/А². Из рисунка видно, что обе кривые совпадают при температурах от 300 до 325К. Вне этого температурного диапазона экспериментальная кривая стремится к горизонтальной асимптоте, а теоретическая не ограничена. Это означает, что модель ГЛ непригодна при больших отклонениях от температуры фазового перехода и необходимо использовать модель Вейсса, которая объясняет наличие линии насыщения намагниченности.

Из полученных результатов следует, что для тонких пластин намагниченность не зависит от формы пластинки, а определяется только толщиной её слоёв. Этот вывод справедлив для свободных пластинок. Если же пластинка закреплена по краю, то предложенная в работе методика позволяет также найти уравнение для намагниченности, но в его коэффициенты войдёт зависимость от размера пластинки. Выведенная формула (11) позволяет находить оптимальное соотношение толщин пластинок, при которых магнитоэлектрический коэффициент k достигает наибольшего значения. Одним из важных результатов работы является получение явных формул для k . Магнитоэлектрический эффект в исследованном композите оказался линейным как по электрическому, так и по магнитному полю. Изменение электрического поля, как следует из уравнения (11), приводит к изменению температуры фазового перехода T_0 на величину kE_e . Этот факт находит экспериментальное подтверждение: сдвиг кривой намагниченности составляет 3-5К [6]. Температурная зависимость k приводит к существованию магнитоэлектрокалорического эффекта [2]. Таким образом, электрическое поле не ведёт к усилению $\mu\text{КЭ}$, а только позволяет управлять им, что может быть использовано в термодинамических циклах твёрдотельного охладителя. Основная цель последующих исследований – за счёт варьирования добавок к мультиферроику добиться такого соотношения температур фазовых переходов магнитной и электрической фазы, чтобы происходило взаимное усиление основных составных слагаемых $\mu\text{КЭ}$ (синергетический эффект). Также для увеличения $\mu\text{КЭ}$ может быть использовано резонансное усиление магнитоэлектрического коэффициента k при возбуждении упругих колебаний.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (проект No 18-19-00512). Экспериментальные данные, используемые для моделирования, получены при поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (проект No 18-32-01036 мол_а).

Список литературы

1. Starkov, A.S. Multicaloric effect in a solid: New aspects / A.S. Starkov [et al.] // Journal of Experimental and Theoretical Physics. – 2014. – Vol. 119 – P. 258-263.
2. Starkov, I. A. A generalized thermodynamic theory of the multicaloric effect in single-phase solids / I.A. Starkov [et al.] // International Journal of Solids and Structures. – 2016. – Vol. 100. – P. 187-194.
3. Cherifi, R.O. Electric-field control of magnetic order above room temperature / R.O. Cherifi [et al.] // Nature materials. – 2014. – Vol. 13. – P. 345 (1-7).
4. Starkov, I. A. The multicaloric effect in bilayer magnetostriction-piezoelectric structure solids / I.A. Starkov [et al.] // Ferroelectrics. – 2019. – Принято к печати.
5. Ландау, Л.Д. Теоретическая физика, том 7 «Теория упругости» / Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц – Москва, 1987. –248 с.
6. Amirov, A.A. Magneto-electric coupling in Fe₄₈Rh₅₂-PZT multiferroic composite / A.A. Amirov [et al] // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2019. – Vol. 470. – P. 77-80.
7. Starkov, A. Asymptotic description of the time and temperature hysteresis in the framework of Landau-Khalatnikov equation / A. Starkov [et al.] // Ferroelectrics. – 2014. – Vol. 461. – P. 50-60.