

Калорические и мультикалорические эффекты в кислородных ферроиках и мультиферроиках

© И.Н. Флёров^{1,2}, Е.А. Михалёва¹, М.В. Горев^{1,2}, А.В. Карташев¹

¹ Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН, Красноярск, Россия

² Институт инженерной физики и радиоэлектроники Сибирского федерального университета, Красноярск, Россия

E-mail: flerov@iph.krasn.ru

Рассмотрены основные моменты современного состояния исследований калорических эффектов в кислородных ферроиках, мультиферроиках, композитах и влияния на них различных факторов: анизотропии, размерных параметров, прямых и опосредованных межферроидных взаимодействий. Выполнен анализ возможных путей увеличения калорической эффективности материалов.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ для поддержки ведущих научных школ РФ (НШ-924.2014.2).

1. Введение

Среди широкого круга замечательных свойств материалов ферроидной природы (сегнетоэлектриков, ферромагнетиков, сегнетоэластиков) особое место занимают калорические эффекты (СЕ), связанные с обратимым изменением энтропии или температуры системы под влиянием внешних полей (электрического E , магнитного H , механических напряжений σ или гидростатического давления p) соответственно в изотермических и адиабатных условиях. В соответствии с физической природой различают электро (ЕСЕ)-, магнето (МСЕ)- и баро (ВСЕ)-калорические эффекты. Изменения экстенсивного $\Delta S_{\text{СЕ}}$ и интенсивного $\Delta T_{\text{АД}}$ СЕ определяются напряженностью внешнего поля Y и температурной производной сопряженного параметра порядка X (поляризации P , намагниченности M , линейной r или объемной деформации $\Delta V/V$) [1]

$$\Delta S_{\text{СЕ}} = \int \left(\frac{\partial X}{\partial T} \right)_Y dY, \quad (1)$$

$$\Delta T_{\text{АД}} = - \int \frac{T}{C_Y} \left(\frac{\partial X}{\partial T} \right)_Y dY. \quad (2)$$

Здесь C_Y — теплоемкость ферроика при постоянном внешнем поле.

Интерес к изучению особенностей проявления СЕ разной физической природы обусловлен, во-первых, возможностью установления более глубоких связей между макро- и микроскопическими свойствами ферроиков и внешними воздействиями, и, во-вторых, перспективами использования материалов ферроидной природы в качестве твердотельных хладагентов в рефрижераторах на основе активно развивающихся альтернативных методов охлаждения [1–4].

Из уравнений (1) и (2) следует, что наибольшие величины СЕ в ферроиках могут быть реализованы в области фазовых переходов первого рода, где происходит наиболее быстрое изменение параметра порядка с

изменением температуры. Однако гистерезисные явления, сопутствующие таким превращениям, затрудняют и исследования СЕ, и применение соответствующих ферроиков [5]. Оптимальными являются материалы, испытывающие либо „размытые“ переходы первого рода, при которых скрытая теплота поглощается/выделяется постепенно в широком интервале температур, либо переходы второго рода, близкие к трикритической точке.

Активность исследований СЕ, как и многих других особых свойств твердых тел, например, сверхпроводимости, мультиферроидности и т.д., характеризуется периодическими затуханиями и всплесками. Одна из причин этого явления, на наш взгляд, связана с исчерпанием потенциальных возможностей оптимизации требуемых свойств одного класса веществ и обнаружением нового химического класса, иного структурного типа и/или нового дизайна материалов, позволяющих повысить их калорическую эффективность.

Результаты интенсивного изучения ЕСЕ и МСЕ в материалах разнообразного химического состава суммированы в целом ряде обзоров [6–11]. В значительно меньшей мере уделяется внимание не менее интересному и, безусловно, перспективному ВСЕ [12–14]. Одним из главных достоинств этого эффекта является универсальность, обусловленная его непосредственной связью с тепловым расширением материала, которое характеризуется аномальным поведением при фазовых переходах любой природы.

Кислородные ферроики, по сравнению с прочими материалами, представляют особый интерес по ряду причин. Во-первых, именно в них в зависимости от химического состава и симметрии кристаллической решетки может существовать один из трех типов упорядочения — сегнетоэлектрический, ферромагнитный, сегнетоэластический, что позволяет реализовать соответственно ЕСЕ, МСЕ или ВСЕ. Во-вторых, на основе многих из этих соединений легко получить твердые растворы, что позволяет варьировать температуры и степень близости фазовых переходов к трикритической

точке. В-третьих, кислородные ферроики отличаются многообразием форм существования, так как могут быть приготовлены в виде объемных кристаллов, микро- и нанокерамик, пленочных материалов.

Удивительно, но до недавнего времени почти не было сведений об экспериментальном исследовании СЕ разной физической природы в одном и том же ферроидном материале. Хотя очевидно, что калорическую эффективность твердотельного хладагента можно повысить, если существует возможность воздействия на систему несколькими внешними полями одновременно. Как правило, ферромагнитные и сегнетоэлектрические фазовые переходы сопровождаются изменением параметров/объема элементарной ячейки за счет магнитоупругого или электроупругого взаимодействия. Деформация в этом случае является вторичным эффектом. В соответствии с (1) и (2), в таких моноферроидных материалах при использовании магнитного (или электрического) поля и давления возможна реализация парных СЕ, включающих МСЕ (или ЕСЕ) и ВСЕ, обусловленного значительным изменением производной $(\partial V/\partial T)_P$ в области фазового перехода.

В случае мультиферроидных материалов, в которых существует прямая или опосредованная связь между разными параметрами „ферро“-упорядочения, возможно воздействие внешним полем одной природы на параметр и соответственно калорические свойства другой природы. Возникающий при этом СЕ можно рассматривать как мультикалорический. В соответствии с таким классификационным подходом лишь сегнетоэластики можно отнести к действительно моноферроидным-монокалорическим материалам.

В настоящей работе выполнен анализ наиболее важных и интересных результатов исследований и перспектив дальнейшего изучения индивидуальных, парных и мультикалорических эффектов в ферроидных оксидах разных структурных типов.

2. Индивидуальные калорические эффекты

Анализ многочисленных публикаций, посвященных СЕ, показывает, что наибольшее внимание уделяется ЕСЕ и МСЕ, а основные направления исследований связаны, главным образом, с поиском новых эффективных материалов и/или возможностей реализации все более высоких напряженностей электрического и магнитного полей. И лишь недавно было обращено внимание на изучение иных возможностей увеличения калорической эффективности, в частности, кислородных сегнетоэлектриков и ферромагнетиков, ассортименты которых сопоставимы и состоят в большинстве своем из перовскитоподобных соединений и разнообразных твердых растворов на их основе.

В таблице представлены экспериментально определенные величины ΔT_{AD} , соответствующие интенсивным

ЕСЕ, МСЕ и ВСЕ, для ряда ферроидных материалов в виде кристаллов, керамик и тонких пленок [15–23].

Из таблицы видно, что для объемных материалов величины ΔT_{AD}^{MCE} , реализующиеся при довольно больших магнитных полях, превосходят в несколько раз ΔT_{AD}^{ECE} в электрических полях, не превышающих 25 kV/cm. Однако, сравнивая ЕСЕ и МСЕ, следует учитывать, что измерения каждого из эффектов имеет свою специфику. Реализация магнитных полей высокой напряженности вплоть до 100 kOe в настоящее время не представляет больших затруднений, а к испытываемым образцам не предъявляется особых требований. Однако соответствующие магниты либо являются сверхпроводящими, либо имеют внушительные габариты, что затрудняет построение компактных рефрижераторов на основе МСЕ.

Реализовать электрическое поле значительно проще — путем приложения напряжения к электродам, нанесенным на противоположные грани рабочего электрокалорического элемента в виде кристаллической или керамической пластины. В то же время серьезными проблемами объемных сегнетоэлектриков нередко являются высокая проводимость и ограниченная диэлектрическая прочность. Первый недостаток стремятся устранить путем выращивания более совершенных монокристаллов и синтеза компактных керамик. Вторую проблему в последнее время пытаются решить, в частности, путем реализации значительных ЕСЕ при невысоких напряжениях в пленочных структурах (см. таблицу). Однако, несмотря на большие величины ΔT_{AD}^{ECE} , экстенсивный параметр ΔS_{ECE} таких элементов, обладающих малой массой, весьма невелик.

Несомненные успехи совершенствования объемных диэлектрических керамик наглядно продемонстрированы на примере $BaTiO_3$ [24]. Установлено, что при уменьшении размера зерен от 41 до 1.3 μm в объемных образцах диэлектрическая прочность материала возрастает в два раза — с 90 до 180 kV/cm.

Еще более впечатляющие результаты по повышению диэлектрической прочности получены для объемных прозрачных керамик $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ [25]. Рост концентрации стронция приводит к существенному увеличению предельно допустимой напряженности электрического поля: $x = 0.2 - E = 300$ kV/cm; $x = 0.3 - 500$ kV/cm; $x = 0.5 - 800$ kV/cm.

Результаты измерения ЕСЕ в керамическом твердом растворе $Ba_{0.73}Sr_{0.27}TiO_3$ (см. таблицу) [21] выглядят обнадеживающими в том плане, что исследование бесвинцовых сегнетоэлектриков является весьма перспективным не только с экологической точки зрения. Ожидания подтверждаются данными недавно выполненными *ab initio* расчетов ЕСЕ в твердом растворе $Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO_3$ [26]. Во-первых, оказалось, что при $E = 60$ kV/cm величина $\Delta T_{AD}^{ECE} \approx 3$ К удовлетворительно согласуется с экспериментальными данными для $Ba_{0.73}Sr_{0.27}TiO_3$ [21]. Во-вторых, в поле $E = 800$ kV/cm, которое, как показано в [25], выдерживает твердый раствор $Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO_3$, расчи-

Калорические параметры некоторых ферроиков (T_{PT} — температура фазового перехода, ΔH , ΔE — напряженности магнитного и электрического полей, Δp — гидростатическое давление, *sc* — монокристалл, *cer* — керамика, *f* — пленка. * — данные настоящей работы)

	T_{PT} , К	ΔT_{AD} , К	ΔH , кОе	ΔE , кВ/см	Δp , kbar	Литература
$\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ (<i>sc</i>)	227	6.5	70			[15]
$\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ (<i>cer</i>)	265	3.5	50			[16]
$\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ (<i>f</i> — 150 nm)	225	1.2	50			[16]
$\text{La}_{0.7}\text{Pb}_{0.3}\text{MnO}_3$ (<i>sc</i>)	339	5.6	70			[15]
$\text{La}_{0.7}\text{Pb}_{0.3}\text{MnO}_3$ (<i>cer</i>)	349	4.9	70			[15]
PMN–PT 85/15 (<i>cer</i>)	290	1.7		16		[17]
PMN–PT 72/28 (<i>sc</i>)	400	0.5		9		[18]
PMN–PT 70/30 (<i>f</i> — 100 μm)	430	2.8		90		[19]
PMN–PT 67/33 (<i>f</i> — 200 nm)	420	14.5		600		[20]
$\text{Ba}_{0.73}\text{Sr}_{0.27}\text{TiO}_3$ (<i>cer</i>)	300	1.0		24		[21]
Pb_2CoWO_6 (<i>cer</i>)	256	–4.8			0.5	*
NH_4HSO_4 (<i>sc</i>)	160	18			0.3	[22]
$\text{Rb}_2\text{KTiOF}_5$ (<i>cer</i>)	216	7			1.0	[23]

танная величина интенсивного ЕСЕ достигает весьма большого значения ~ 12 К [26].

О значительном влиянии размерных параметров образца на ЕСЕ можно судить, сравнивая результаты исследования твердых растворов PMN–PT, близких по составу к соотношению концентраций 70/30, приготовленных в виде объемного кристалла, толстой и тонкой пленок (см. таблицу). Уменьшение толщины образца позволило во много раз увеличить напряженность поля, что привело к колоссальному росту интенсивного ЕСЕ — вплоть до 14.5 К [18–20]. Такие большие величины ΔT_{AD}^{ECE} и их нелинейная зависимость от поля порождают вопрос — до каких пределов имеет смысл стремиться увеличивать напряженность внешнего поля? Ответ был предложен в [27], где было получено уравнение для расчета величины интенсивного ЕСЕ в насыщении ΔT_{SAT}

$$\Delta T_{SAT} = \frac{T \ln \Omega}{3\varepsilon_0 \Theta C_E} P_{SAT}^2. \quad (3)$$

Здесь Θ — константа Кюри, Ω — отношение чисел возможных ориентаций диполей в параэлектрической и сегнетоэлектрической фазах.

Учитывая связь энтропии фазового перехода ΔS и поляризации P , выражение (3) можно представить следующим образом $\Delta T_{SAT} = (T/C_E)\Delta S$. То есть, чем больше ΔS , тем больше предельная величина интенсивного (и экстенсивного) ЕСЕ.

Сравнение расчетных и опытных данных показывает, что для некоторых сегнетоэлектриков, например для пленки PMN–PT 70/30 толщиной 200 nm экспериментальная величина ΔT_{AD}^{ECE} (см. таблицу) оказываются почти в два раза больше рассчитанной $\Delta T_{AD}^{ECE} = 8.5$ К [27]. Еще более существенное расхождение обнаруживается для интенсивного ЕСЕ, измеренного экспериментально в тонкой пленке $(\text{Pb}_{0.92}\text{La}_{0.08})(\text{Zr}_{0.65}\text{Ti}_{0.35})\text{O}_3$: $\Delta T_{AD}^{ECE} = 40$ К при $\Delta E = 1250$ кВ/см [28] и рассчитанного $\Delta T_{AD}^{ECE} = 7.1$ К [27].

Если наблюдаемое большое расхождение величин ΔT_{AD}^{ECE} не является результатом известных сложностей измерения температуры пленочных материалов, то возникает вопрос — могли ли какие-либо внешние причины, например за счет механической связи пленки с подложкой, индуцировать дополнительное изменение температуры, помимо связанного с ЕСЕ?

В отличие от сегнетоэлектриков размерные параметры магнитных материалов не ограничивают напряженности магнитного поля, но в соответствии с результатами ряда экспериментальных исследований могут оказывать влияние на характер поведения и величину МСЕ в оксидных магнетиках [16,29,30]. Исследование температурных зависимостей намагниченности $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ в виде объемного поликристалла, нанокристаллических порошков (размер зерна 33 и 15 nm) и тонкой пленки (~ 150 nm) показывают, что при переходе от кристалла к поликристаллу и при уменьшении размера зерна ферромагнитный фазовый переход первого рода, проходя трикритическую точку, становится переходом второго рода, а его температура существенно понижается (см. таблицу) [16]. В результате уменьшается абсолютная величина температурной производной намагниченности и, в соответствии с (1), уменьшается почти в три раза максимальная абсолютная величина интенсивного МСЕ (таблица). Однако результаты сравнения относительной мощности охлаждения $RCP(S)$, которая определяется интегрированием функции $\Delta S_{MCE}(T)$ в интервале температур, соответствующем полной ширине на полувысоте пика $\Delta S_{MCE}(T)$ [31], оказались не столь однозначными. При увеличении напряженности поля максимальная величина $RCP(S)$ для пленочного образца систематически больше, чем для объемного поликристалла и при 50 кОе эта разница достигает более 5%. Интересно отметить, что влияние размерных эффектов на МСЕ в манганитах проявилось даже при переходе от монокристал-

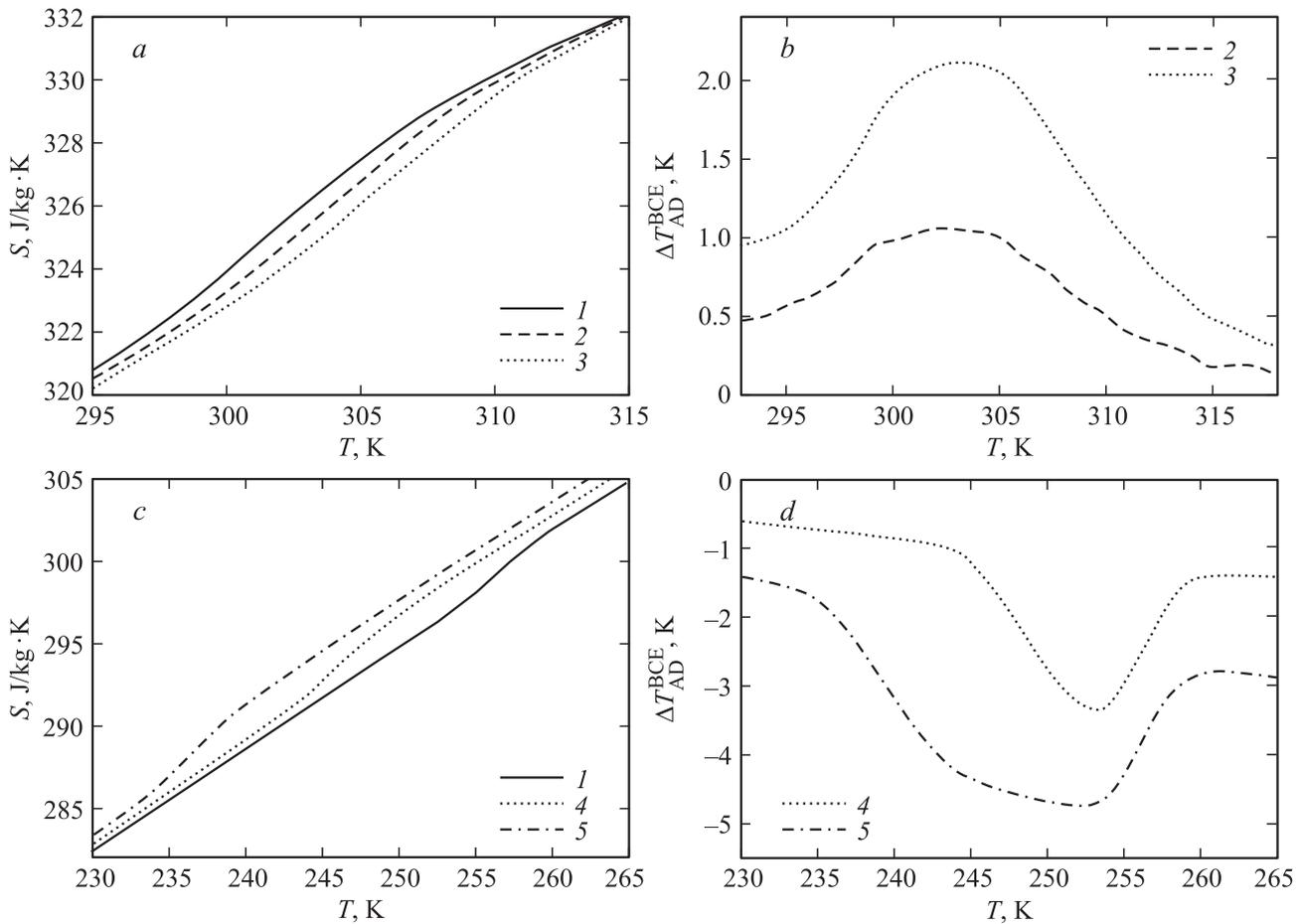


Рис. 1. Температурные зависимости энтропии (S) и интенсивного барокалорического эффекта (ΔT_{AD}^{BCE}) в области фазовых переходов в Pb_2CoWO_6 при T_1 (a, b) и T_2 (c, d) при различных давлениях (kbar): 1 — 0, 2 — 1.0, 3 — 2, 4 — 0.25, 5 — 0.5.

ла $La_{0.7}Pb_{0.3}MnO_3$ к изготовленной из него керамике (размер зерна $< 10 \mu m$): обнаружено уменьшение абсолютной величины ΔT_{AD}^{MCE} и возрастание на 10% интегрального параметра RCP(T) [32].

МСЕ в манганите $La_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$, который, будучи однородным с кристаллографической точки зрения, представляет собой двухфазную систему с ферро- и антиферромагнитным упорядочением, исследовался неоднократно. Главным результатом изучения влияния размера гранул на МСЕ является подавление антиферромагнитной фазы в образцах с зерном меньше 100 nm, о чем свидетельствует отсутствие в них обратного МСЕ [29].

Заслуживают внимания данные исследования нанокмозитов на основе $FeO \cdot Fe_2O_3$, внедренного в золото [30]. Авторы обнаружили, что, чем меньше и однороднее размер зерен магнетита, тем больше МСЕ. При размерах частиц от 4.6 до 7.4 nm экстенсивный МСЕ оказался в несколько раз больше, чем ΔS_{MCE} в образце с более широким интервалом распределения размера зерен (10–30 nm).

ВСЕ в ферроиках исследован в значительно меньшей степени. Одна из причин заключается в том, что, в

отличие от сравнительно простых методик изучения ЕСЕ и МСЕ, прямые измерения обратимого изменения температуры под влиянием гидростатического давления представляют собой весьма сложную задачу [33]. В связи с этим был предложен метод определения ΔS_{BCE} и ΔT_{AD}^{BCE} на основе анализа диаграммы энтропия–температура–давление [12,13], для построения которой достаточно иметь сведения о температурной зависимости теплоемкости материала и восприимчивости температуры фазового перехода к давлению. На рис. 1 показаны результаты анализа зависимости от температуры и давления полной энтропии кислородного ферроика Pb_2CoWO_6 , испытывающего два последовательных фазовых перехода при $T_1 = 303$ К и $T_2 = 256$ К [34]. В соответствии с положительным и отрицательным знаками барического коэффициента ($dT_1/dp = 2$ К/kbar, $dT_2/dp = -40$ К/kbar) аномальная часть энтропии, связанная с фазовыми переходами, сдвигалась относительно решеточной энтропии соответственно вверх и вниз по температуре (рис. 1, a, c). При постоянной температуре или энтропии определялись разности энтропий $\Delta S_{BCE}(T, p) = S(T, p \neq 0) - S(T, p = 0)$ и температур $\Delta T_{AD}^{BCE} = T_{p>0} - T_{p=0}$, которые соответствовали экс-

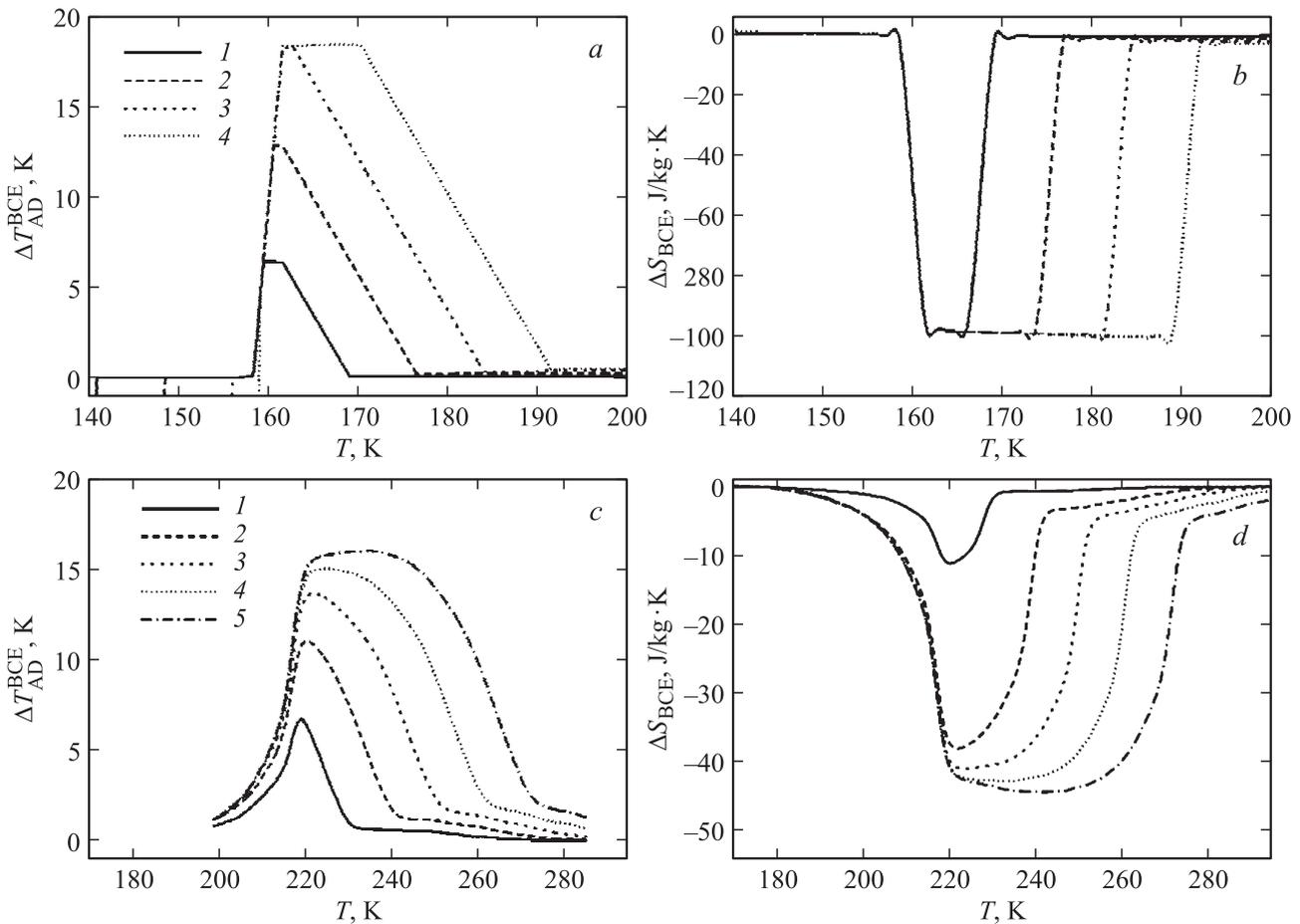


Рис. 2. Интенсивный ΔT_{AD}^{BCE} и экстенсивный ΔS_{BCE} барокалорический эффект при различных давлениях (kbar) в NH_4HSO_4 (a, b: 1 — 0.1, 2 — 0.2, 3 — 0.3, 4 — 0.4) и Rb_2KTiO_5 (c, d: 1 — 1, 2 — 2, 3 — 3, 4 — 4, 5 — 5).

тенсивному и интенсивному BCE. Разные знаки dT_i/dp , обусловленные увеличением и уменьшением объема кристаллической ячейки при T_1 и T_2 , являются причиной нагревания и охлаждения Pb_2CoWO_6 в области этих температур под давлением (рис. 1, b, d).

В таблице приведены величины ΔT_{AD}^{BCE} для некоторых объемных, кислородных и фторкислородных ферроиков. Видно, что при близких величинах давления BCE в Pb_2CoWO_6 меньше, чем, например, в сегнетоэлектрике NH_4HSO_4 [22], но сопоставим с ΔT_{AD}^{BCE} в сегнетоэластике Rb_2KTiO_5 [23]. Основная причина значительного превосходства NH_4HSO_4 связана с сочетанием значительной величины энтропии $\Delta S = R \ln 4$ и аномально большого барического коэффициента $dT/dp = 75$ K/kbar. Значительные величины ΔT_{AD}^{BCE} , достигаемые при сравнительно невысоких давлениях, позволяют считать рассмотренные выше материалы вполне конкурентоспособными по отношению к признанным твердотельным хладагентам на основе МСЕ и ЕСЕ [6,8]. Одним из преимуществ такого рода барокалорических материалов является большая скорость изменения ΔT_{AD}^{BCE} и ΔS_{BCE} с ростом давления, приводящая к быстрому достижению насыщения (рис. 2) [22,23]. Последнее обстоятельство обеспечива-

ет значительные величины интегральных калорических характеристик, таких как относительная мощность охлаждения [31].

Величину минимального давления, при котором достигается максимальная величина интенсивного BCE в конкретном материале, можно определить априори, если имеются сведения о температурной зависимости теплоемкости и восприимчивости к гидростатическому давлению [23]

$$p \geq \frac{T\Delta S}{C_L(dT/dp)}. \quad (4)$$

Здесь C_L — решеточная теплоемкость, ΔS — энтропия фазового перехода.

До сих пор мы не концентрировали внимания на анизотропии кристаллической и магнитной подрешеток, которая, безусловно, может оказывать влияние на поведение и величины SE. Очевидно, что, например, в монокристаллах одноосных сегнетоэлектриков максимальное изменение поляризации, и соответственно ЕСЕ, имеет место при приложении электрического поля вдоль сегнетоэлектрического направления. В случае керамических материалов можно говорить о неких

средних СЕ, величина которых определяется преобладающей ориентацией кристаллитов. Вполне вероятно, что именно поэтому нередко в значительной мере не согласуются между собой данные исследований СЕ, выполненные на керамических образцах одного химического состава, но, как минимум, приготовленных с использованием разных технологических методик. Так, например, интенсивный ЕСЕ для керамик состава $0.9\text{PMN}-0.1\text{PT}$, измеренный разными, но, казалось бы, надежными методами, оказался существенно различным: $\Delta T_{\text{AD}}^{\text{ECE}} = 0.55 \text{ K}$ при $E = 29 \text{ kV/cm}$ [35] и $\Delta T_{\text{AD}}^{\text{ECE}} = 1.25 \text{ K}$ при $E = 15 \text{ kV/cm}$ [36].

Сведения о систематическом экспериментальном исследовании анизотропии ЕСЕ в многоосных сегнетоэлектрических монокристаллах отсутствуют, а в соответствии с выше приведенными данными для керамик нужно осторожно подходить к сопоставлению результатов исследований, полученных разными авторами и методами. Хотя очевидно, что, например, в BaTiO_3 и твердых растворах на его основе в случае приложения поля вдоль оси [100] можно реализовать при переходе из кубической фазы в тетрагональную ($\partial P/\partial T < 0$) обычный ЕСЕ ($\Delta T_{\text{AD}}^{\text{ECE}} > 0$ при $\Delta E > 0$), а при переходе в ромбическую фазу ($\partial P/\partial T > 0$) — обратный ЕСЕ ($\Delta T_{\text{AD}}^{\text{ECE}} < 0$ при $\Delta E > 0$). Это обстоятельство наглядно продемонстрировано расчетами ЕСЕ в трех фазах кристалла $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$, выполненными с использованием первопринципного подхода [26]. Установлено, что знаком $\Delta T_{\text{AD}}^{\text{ECE}}$ можно управлять электрическим полем. Например, при термостатировании образца $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$ в тетрагональной фазе вблизи перехода в ромбическую фазу, варьирование в широком интервале напряженностей изначально неколлинеарного электрического поля приводит к изменению интенсивного ЕСЕ от -1.4 K ($\Delta E = 200 \text{ kV/cm}$) до $+0.4 \text{ K}$ ($\Delta E = 1000 \text{ kV/cm}$). Изменение знака $\Delta T_{\text{AD}}^{\text{ECE}}$ на положительный авторы [26] связывают с обнаруженным ими значительным сдвигом под полем температуры перехода между этими фазами, в результате чего векторы поля и поляризации становятся коллинеарными.

Одно из первых экспериментальных исследований анизотропии МСЕ выполнено еще в первой половине прошлого века [37]. При вращении на 360° в магнитном поле ферромагнитного монокристалла хрома наблюдалось двукратное изменение положительного $\Delta T_{\text{AD}}^{\text{MCE}}$ от максимума до нуля. И только в 1991 году было обращено внимание на это явление, как на перспективное с точки зрения развития новых принципов твердотельного охлаждения [38].

Быстрое включение и выключение магнитного поля большой напряженности вызывает определенные затруднения, поэтому в конструкциях рефрижераторов на основе МСЕ используется механическое перемещение магнитного хладагента в поле и из него. Использование эффекта анизотропии позволяет применить более простой процесс вращения образца и/или магнита относительно друг друга.

Недавно был выполнен ряд исследований влияния взаимной ориентации магнитного поля и образца на величину и знак МСЕ в ферроиках, претерпевающих фазовые переходы магнитной природы при низких температурах [39–41].

В ромбическом перовските TbMnO_3 ниже температуры Нееля $T_N = 9 \text{ K}$ наблюдается антиферромагнитное упорядочение ионов Tb^{3+} и Mn^{3+} . И поэтому наложение внешнего магнитного поля приводит к росту энтропии и положительному экстенсивному МСЕ ($\Delta S_{\text{MCE}} > 0$) [39]. Однако уже при $H > 20 \text{ kOe}$ кристалл переходит в ферромагнитную фазу, что сопровождается изменением знака МСЕ ($\Delta S_{\text{MCE}} < 0$). Анизотропия МСЕ оказалась весьма значительной — при вращении образца в плоскости ab на 90° в поле 50 kOe величина ΔS_{MCE} изменяется от $9 \text{ J/kg} \cdot \text{K}$ до 0.

Похожие результаты были получены при исследовании гексагонального монокристалла TmMnO_3 [40]. Но анизотропия МСЕ оказалась более ярко выраженной: максимальная величина $\Delta S_{\text{MCE}} \approx 9 \text{ J/kg} \cdot \text{K}$ вдоль оси c оказалась почти в 20 раз больше экстенсивного МСЕ вдоль оси a .

При вращении ромбического монокристалла HoMn_2O_5 в плоскости bc на 90° в поле 70 kOe максимальный экстенсивный МСЕ достигает величины $\Delta S_{\text{MCE}} \approx 12.5 \text{ J/kg} \cdot \text{K}$ [41], которая значительно превосходит МСЕ в выше рассмотренных магнетиках. Авторы объясняли такое отличие МСЕ гигантской магнито-кристаллической анизотропией. Расчеты в рамках (2) показали, что интенсивный МСЕ также имеет достаточно высокие значения: $\Delta T_{\text{AD}}^{\text{MCE}} = 6.7 \text{ K}$ при $H = 70 \text{ kOe}$. Важным моментом исследований является отсутствие насыщения ΔS_{MCE} в HoMn_2O_5 в интервале измеренных полей. Это свидетельствует о возможности получения более высоких значений МСЕ при дальнейшем увеличении напряженности поля.

Не менее интересными и впечатляющими выглядят результаты исследования влияния анизотропии кристаллической решетки на ВСЕ в родственных оксифторидах $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$ и $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_2\text{F}_4$ [42]. При комнатной температуре эти кристаллы имеют ромбическую симметрию $Cmcm$, но при охлаждении претерпевают фазовые переходы разной природы — вольфрамат при $T_1 = 201 \text{ K}$ становится сегнетоэластиком (пр.гр. $P\bar{1}$), а молибдат при $T_1 = 271 \text{ K}$ — антисегнетоэлектриком (пр.гр. $Pnma$). Величины $\Delta T_{\text{AD}}^{\text{BCE}}$, определенные при $p = 5 \text{ kbar}$ вдоль осей a, b, c исходной ромбической ячейки, оказались весьма большими и разного знака: $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$ — a (4 K), b (−4 K), c (7 K); $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_2\text{F}_4$ — a (9 K), b (12 K), c (−8 K). Столь сильная анизотропия ВСЕ позволяет рассматривать исследованные оксифториды, как материалы, перспективные для построения охлаждающих устройств, работающих на последовательном приложении/снятии механических напряжений вдоль кристаллографических осей, характеризующихся разным знаком $\Delta T_{\text{AD}}^{\text{BCE}}$.

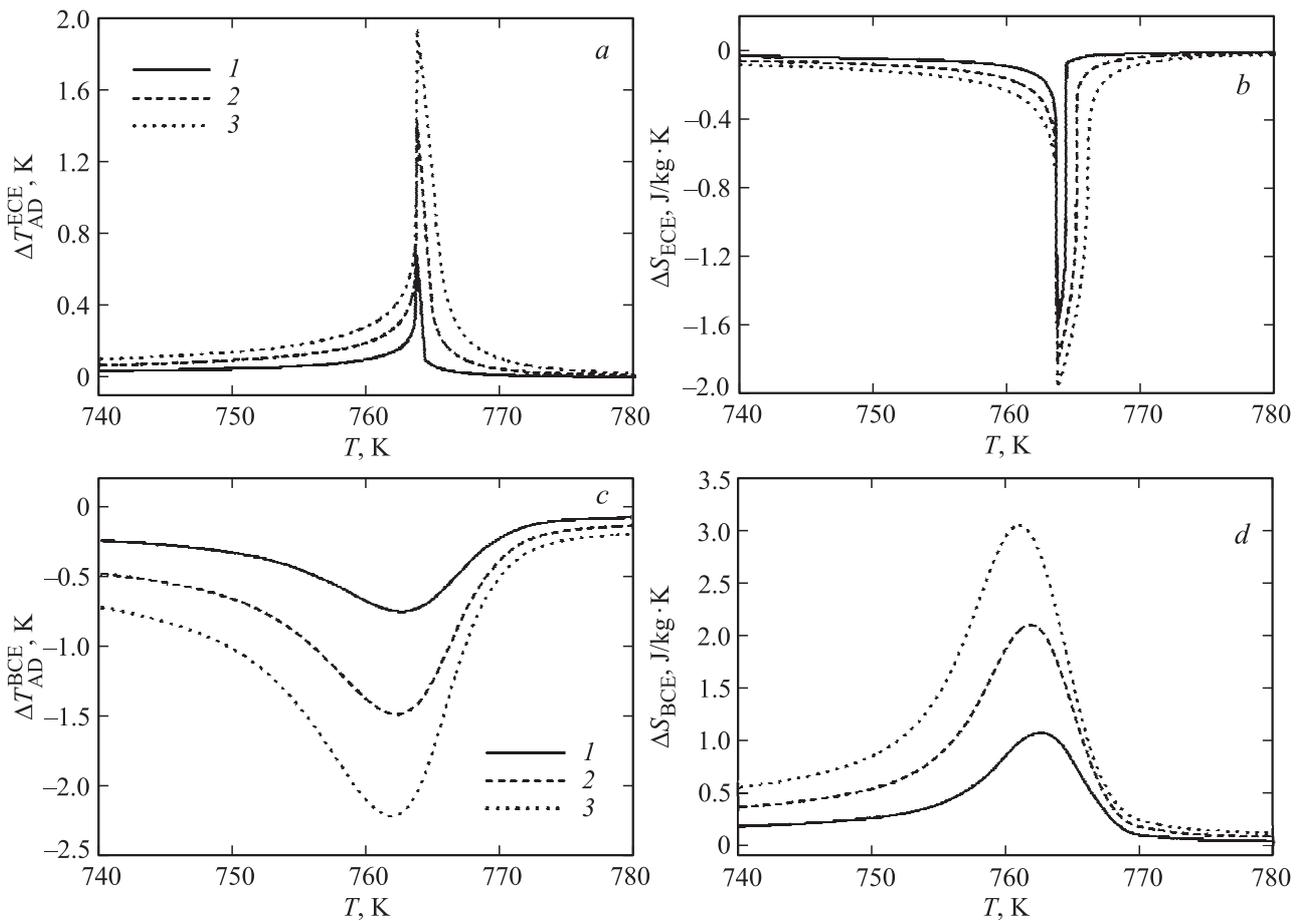


Рис. 3. Интенсивный и экстенсивный электрокалорический (a, b: 1 — E = 1, 2 — 2, 3 — 3 kV/cm) и барокалорический (c, d: 1 — p = 0.1, 2 — 0.2, 3 — 0.3 kbar) эффекты в PbTiO₃.

3. Парные калорические эффекты

Парные CE, т.е. эффекты разной физической природы, которые могут быть реализованы в одном материале при одновременном или последовательном приложении соответствующих полей, представляют безусловный интерес и определяются следующим образом:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{p,E,H} dT + \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_{T,E,H} dp + \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{T,p,H} dE + \left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_{T,p,E} dH, \quad (5)$$

$$dS = -\frac{T}{C_{p,E,H}} \left[-\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p,E,H} dp + \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{E,p,H} dE + \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{E,p,H} dH \right]. \quad (6)$$

Учитывая, что практически всегда сегнетоэлектрическим и магнитным превращениям сопутствует аномальное поведение теплового расширения материала, ВСЕ можно рассматривать в качестве эффекта, сопутствующего ЕСЕ или МСЕ.

Насколько нам известно, одновременные исследования ВСЕ и МСЕ до недавнего времени были выполнены лишь на некоторых магнитных материалах, в частности на сплавах Ni–Mn–In, претерпевающих ферромагнитный и мартенситный фазовые переходы в узкой области температур [14,43]. Для кислородных ферроиков сравнение электро- и барокалорического эффектов впервые выполнено на примере сегнетоэлектриков NH₄HSO₄ и ТГС, испытывающих фазовые переходы второго рода [22]. С одной стороны, оказалось, что при одной и той же небольшой напряженности электрического поля E ≈ 1.5 kV/cm интенсивный ЕСЕ в ТГС ΔT_{AD}^{ECE} = 0.120 К почти в пять раз больше, чем в гидросульфате аммония ΔT_{AD}^{ECE} = 0.025 К. С другой стороны, при одном и том же сравнительно невысоком давлении p = 0.4 kbar интенсивный ВСЕ в NH₄HSO₄ (ΔT_{AD}^{BCE} = 0.45 К) существенно больше, чем в ТГС (ΔT_{AD}^{BCE} = 0.14 К). Этот пример показывает, что калорическая эффективность сегнетоэлектриков может быть существенно повышена за счет включения ВСЕ.

Не менее интересные результаты были получены при исследовании парных CE в PbTiO₃ [44]. Изменения с температурой ЕСЕ и ВСЕ при разных напряженностях

электрического поля и давлениях заметно отличаются (рис. 3). Во-первых, вследствие отрицательного барического коэффициента, обусловленного уменьшением объема элементарной ячейки с ростом температуры, ВСЕ в титанате свинца в отличие от ЕСЕ является обратным, т.е. под давлением температура понижается, а энтропия растет. Во-вторых, острый довольно узкий пик характерен для зависимостей $\Delta T_{AD}^{ECE}(T)$ и $\Delta S_{ECE}(T)$, в отличие от плавного нарастания и спада величин $\Delta T_{AD}^{BCE}(T)$ и $\Delta S_{BCE}(T)$, благодаря чему заметные барокалорические изменения температуры и энтропии сохраняются в значительно более широком интервале температур. Последнее обстоятельство свидетельствует о том, что относительная мощность охлаждения RCP будет достаточно большой и при низких давлениях [31]. Следует особо отметить, что абсолютные интенсивные электро- и барокалорическая эффективности PbTiO_3 довольно значительные: для изменения температуры на $+2.2\text{ K}$ и -2.2 K требуются соответственно небольшое электрическое поле напряженностью 2 kV/cm и совсем невысокое давление 0.3 kbar .

Вполне удовлетворительное совпадение экспериментальных данных [44] с результатами первопринципных расчетов ЕСЕ и ВСЕ при сегнетоэлектрическом-сегнетоэластическом переходе в PbTiO_3 обнаружено при раздельном приложении электрического поля и давления [45]. В то же время показано, что суммарный интенсивный эффект, наблюдаемый при одновременном использовании этих полей не равен сумме индивидуальных ЕСЕ и ВСЕ: $\Sigma \Delta T_{AD} \neq \Delta T_{AD}^{BCE} + \Delta T_{AD}^{ECE}$ [45]. И это понятно, так как справедливость простого суммирования СЕ в уравнениях (5) и (6) весьма условная. Дело в том, что, при приложении одного поля происходит изменение температурного поведения сопряженного параметра порядка, связанное с приближением к трикритической точке или удалением от нее. При этом температурные зависимости несопряженных параметров порядка могут размываться, что приводит к уменьшению их температурных производных и к понижению соответствующего СЕ. В любом случае суммарное изменение энтропии под воздействием нескольких полей не может превысить величины, соответствующей энтропии фазового перехода.

Парные СЕ, свойственные магнитным кислородным ферроикам, были исследованы лишь в манганите $\text{La}_{0.7}\text{Pb}_{0.3}\text{MnO}_3$, испытывающем ферромагнитный фазовый переход второго рода в районе 340 K [15]. Несмотря на отсутствие изменения симметрии кристаллической решетки при этом переходе, аномальное поведение теплового расширения имеет ярко выраженный характер. Таким образом, в $\text{La}_{0.7}\text{Pb}_{0.3}\text{MnO}_3$ могут быть реализованы и МСЕ, и ВСЕ. Однако вследствие сравнительно небольшой энтропии фазового перехода ($\Delta S = 3.8\text{ J/mol} \cdot \text{K}$) и невысокой восприимчивости температуры превращения к гидростатическому давлению ($dT/dp = 1.7\text{ K/kbar}$) величины интенсивных и экстенсивных МСЕ и ВСЕ оказались ординарными. Как по-

казано в [15], для реализации изменения температуры $\text{La}_{0.7}\text{Pb}_{0.3}\text{MnO}_3$ на $\sim 0.5\text{ K}$ необходимы давление 2 kbar и магнитное поле 5 kOe .

Сравнение с рассмотренными выше сегнетоэлектриками показывает, что парный эффект МСЕ + ВСЕ в манганите сопоставим с ЕСЕ + ВСЕ в ТГС и, в какой-то мере, в NH_4HSO_4 , также испытывающим переходы второго рода с довольно небольшими энтропиями, но значительно уступает PbTiO_3 , характеризующимся типичным превращением порядок-беспорядок с большим барическим коэффициентом.

4. Мультикалорические эффекты

Значительный интерес к мультиферроидным материалам обусловлен возможностью управления их свойствами разной физической природы (сегнетоэлектрической, сегнетоэластической, ферромагнитной) с помощью одного или нескольких внешних полей [46–49]. Как правило, наибольшее внимание уделяется поиску и исследованию материалов со значительным магнетоэлектрическим эффектом, вследствие широких возможностей его применения в устройствах микро- и спиновой электроники [47]. Однако еще один многообещающий путь использования уникальных свойств мультиферроиков связан с возможностью реализации одним внешним полем калорических эффектов, связанных с разными параметрами порядка. То есть в этом случае можно говорить о мультикалорическом эффекте. Например, внешним магнитным полем можно не только вызвать МСЕ, но и индуцировать внутреннее электрическое поле, что в свою очередь приведет к изменению поляризации и возникновению ЕСЕ. Связь между этими полями устанавливается соотношением [50]

$$dE = \alpha_m (\varepsilon_0 \cdot \chi^e)^{-1} dH. \quad (7)$$

Здесь α_m — коэффициент прямого магнитоэлектрического взаимодействия $dP = \alpha_m dH$; ε_0 — диэлектрическая проницаемость вакуума; χ^e — электрическая восприимчивость.

Считая давление и энтропию постоянными и используя совместно (6) и (7), можно получить выражение для интенсивного мультикалорического эффекта

$$dT = -\frac{T}{C_{p,E,H}} \left[\frac{\alpha_m}{\varepsilon_0 \chi^e} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{E,p,H} + \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{E,p,H} \right] dH. \quad (8)$$

Аналогично выглядит выражение для ΔT мультиферроика в электрическом поле.

Мы не располагаем сведениями о прямых измерениях изменения температуры мультиферроика в каком-либо из полей. Однако недавно в рамках (8) были выполнены расчеты мультикалорического эффекта для однофазного поликристаллического мультиферроика NdCrTiO_5 , испытывающего переходы в сегнетоэлектрическое и ферромагнитное состояния в узкой области температур

вблизи 21 К [51]. Установлено, что в поле 50 кОе полное изменение температуры составляет 6.9 К, которое складывается из собственного МСЕ $\Delta T_{AD}^{MCE} = 6.3$ К и дополнительного вклада 0.6 К за счет мультикалорического взаимодействия $(\alpha_m/\varepsilon_0\chi^e)dP/dT$. Сравнительно небольшое дополнительное изменение температуры, помимо связанного с МСЕ, составляющее $\sim 10\%$ от суммарного ΔT_{AD} , скорее всего, объясняется тем, что в монофазных мультиферроиках магнетоэлектрическое взаимодействие относительно слабое [51]. В то же время взаимодействие между двумя ферроидными фазами можно усилить, например, в композите. В таком материале электрический и магнитный параметры порядка возникают/изменяются в отдельных, но тесно связанных фазах. При этом магнетоэлектрический и мультикалорический эффекты определяются пьезоэлектрическими, пьезомагнитными, электро- и магнитоэлектрическими свойствами компонентов [48].

Убедительным подтверждением последнего положения являются результаты анализа в рамках подхода, аналогичного (8), данных по исследованию намагниченности в электрическом поле двухфазного композита в виде тонкой пленки манганита $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ толщиной 20 nm, нанесенной на подложку из релаксор-сегнетоэлектрика $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-\text{PbTiO}_3$ [52]. Вследствие значительного обратного пьезоэлектрического эффекта, имеющего место в подложке при наложении электрического поля, в пленке манганита возникают деформации, приводящие к существенному росту как температуры ферромагнитного фазового перехода (на ~ 15 К), так и намагниченности (на $\sim 20\%$). Последнее обстоятельство свидетельствует об опосредованном влиянии электрического поля на степень магнитного порядка в манганите и, следовательно, на величину магнитной энтропии. Оценки изменения энтропии пленки $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ выполнены в [52] на основе уравнения

$$\Delta S = \int_0^E \frac{\alpha_e}{\chi_m(T, T_C)} \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H dE, \quad (9)$$

где α_e — коэффициент обратного магнетоэлектрического взаимодействия $dM = \alpha_e dE$; χ_m — магнитная восприимчивость.

Оказалось, что в поле $E = 7$ кВ/см реализуется достаточно большая величина $\Delta S_{MCE} = -1.4$ Дж/кг·К, которая вполне сопоставима с $\Delta S_{MCE} = -2.1$ Дж/кг·К, полученной в магнитном поле 10 кОе для объемного манганита [53]. При этом надо учитывать, что суммарный СЕ, т.е. мультикалорический эффект, в композите окажется больше за счет возникновения прямого ЕСЕ в подложке РМН–РТ, испытывающей сегнетоэлектрический фазовый переход вблизи температуры ферромагнитного превращения в пленке манганита. Авторы [52] справедливо считают, что опосредованный метод управления магнитными свойствами композита внешним электрическим полем будет способствовать развитию миниатюрных рефрижераторов на основе МСЕ.

В качестве еще одного впечатляющего и многообещающего примера возможности использования пьезо- и стрикционных эффектов для повышения калорической эффективности материалов можно рассматривать результаты исследования композита в виде пленки $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$, нанесенной на подложку BaTiO_3 [48]. В этих материалах близки температуры ферромагнитного и сегнетоэлектрического фазовых переходов. За счет искажения структуры при переходе между тетрагональной и ромбической фазами в подложке BaTiO_3 возникают механические напряжения, приводящие к увеличению намагниченности пленки почти в четыре раза. Таким образом, очевидно, что магнитоупругие взаимодействия в композите позволяют реализовать значительный МСЕ в магнитном компоненте при температуре на 30° ниже температуры ферромагнитного перехода, где в отсутствие механических напряжений температурная производная намагниченности далека от максимума.

Выше рассмотрены примеры мультикалорических эффектов в слоистых пленочных композитах. Однако, как уже отмечалось, экстенсивный параметр таких материалов ΔS_{CE} (Дж/К) невелик из-за слишком небольшой массы пленки. Более перспективными с этой точки зрения являются объемные композиты. Недавно нами исследованы ЕСЕ, МСЕ и ВСЕ в двухфазных смешанных мультиферроиках $x\text{La}_{0.7}\text{Pb}_{0.3}\text{MnO}_3-(1-x)\text{PbTiO}_3$ ($x = 0.85; 0.18$) [32]. Температуры ферромагнитного и сегнетоэлектрического фазовых переходов в манганите и титанате свинца далеки друг от друга (соответственно 340 и 760 К), поэтому можно было ожидать, что каждый из компонентов будет играть роль пассивной матрицы по отношению к другому компоненту. Однако прямые измерения и анализ диаграммы энтропия-электрическое поле-температура показали, что при существенном отличии концентрации компонентов в композитных материалах наблюдается увеличение СЕ. В композите $x = 0.85$ ΔT_{AD}^{MCE} оказался больше, чем в исходном $\text{La}_{0.7}\text{Pb}_{0.3}\text{MnO}_3$, и это отличие растет с увеличением магнитного поля (рис. 4, а).

Наблюдаемое явление можно объяснить, предполагая, что включение магнитного поля вызывает не только МСЕ, но и одновременно приводит к появлению механических напряжений (внутреннего давления) в композите за счет упругого взаимодействия между магнитоэлектрической $\text{La}_{0.7}\text{Pb}_{0.3}\text{MnO}_3$ и пьезоэлектрической PbTiO_3 фазами. Так как ВСЕ при ферромагнитном переходе довольно значительный (рис. 4, б), то интенсивный СЕ, наблюдаемый в композите в прямых измерениях в магнитном поле, скорее всего, можно рассматривать, как сумму истинного МСЕ и ВСЕ, индуцированного внутренним давлением. Соотношение между МСЕ и ВСЕ в поле $H = 5.3$ кОе составляет $\sim (5 : 1)$. Оценки показывают, что давление, возникающее на границах соприкосновения гранул $\text{La}_{0.7}\text{Pb}_{0.3}\text{MnO}_3$ и PbTiO_3 при таком магнитном поле невысокое ~ 0.2 кбар.

ЕСЕ при сегнетоэлектрическом переходе в композитах также оказался больше, чем в чистом PbTiO_3 ,

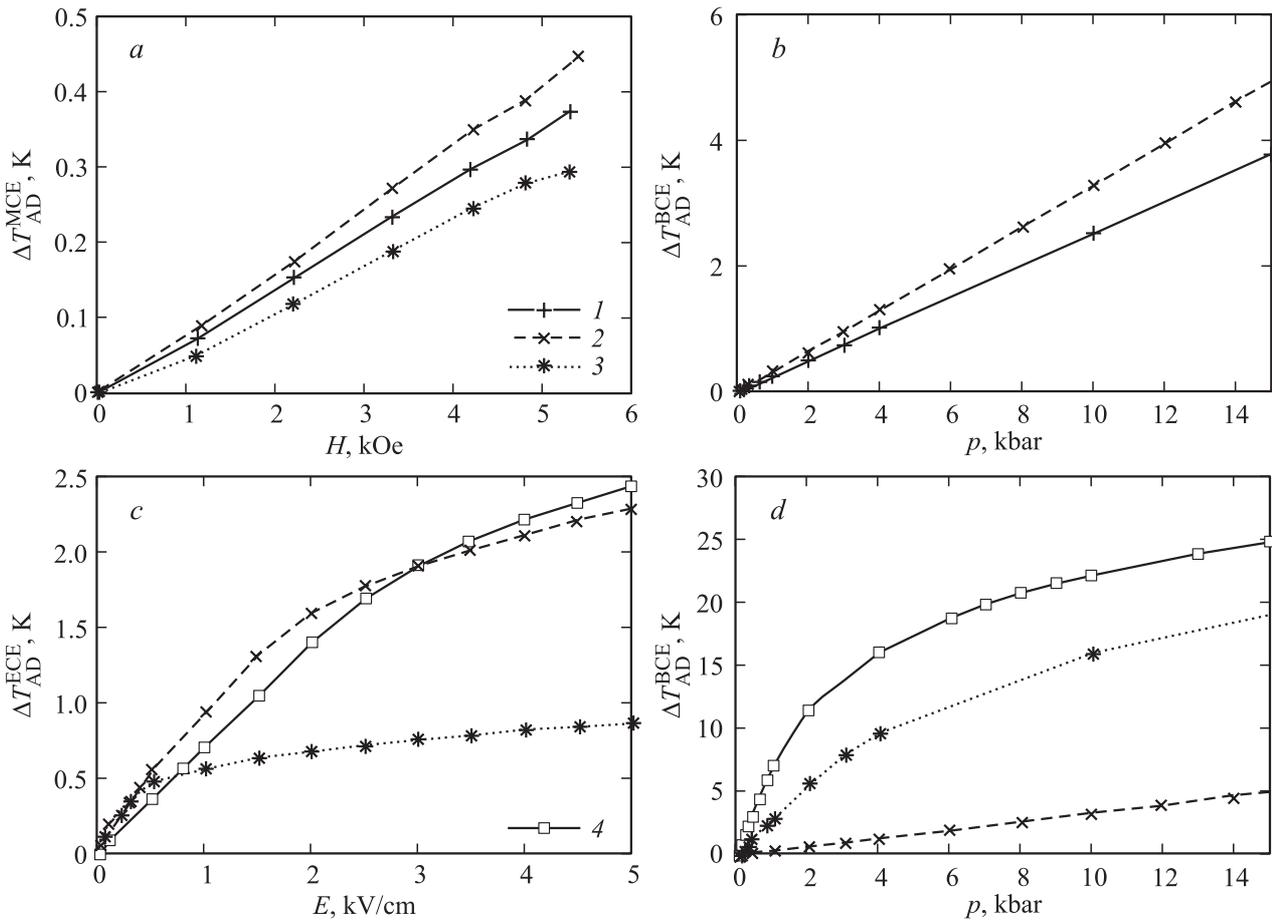


Рис. 4. Зависимости интенсивного магнето- (ΔT_{AD}^{MCE}), электро- (ΔT_{AD}^{ECE}) и барокалорического (ΔT_{AD}^{BCE}) эффектов в области ферромагнитного (*a, b*) и сегнетоэлектрического (*c, d*) фазовых переходов в двухфазных смешевых композитах $x\text{La}_{0.7}\text{Pb}_{0.3}\text{MnO}_3 - (1-x)\text{PbTiO}_3$ (x : 1 — 0.85, 2 — 1, 3 — 0.18, 4 — 0).

правда, в полях небольшой напряженности: $x = 0.18$ $E < 3$ kV/cm; $x = 0.85$ $E < 1$ kV/cm (рис. 4, *c*) [32]. То есть в этих интервалах полей производная $(\partial P/\partial T)_E$ для композитов больше, чем для титаната свинца. Можно предположить, что и здесь сыграли роль пьезоэлектрические и электрострикционные свойства PbTiO_3 , а также значительное различие коэффициентов теплового расширения компонентов, что вызвало смещение перехода к трикритической точке.

Следует обратить внимание, что в исследованных в [32] интервалах H, E и p поведение интенсивного BCE согласуется с MCE и ECE соответственно при ферромагнитном (рис. 4, *a, b*) и сегнетоэлектрическом фазовых переходах (рис. 4, *c, d*). В соответствии с (2) ярко выраженное стремление ΔT_{AD}^{ECE} и ΔT_{AD}^{BCE} к насыщению свидетельствует о том, что при фазовом переходе в компоненте PbTiO_3 рост E и p не компенсирует уменьшения производных $(\partial P/\partial T)$ и $(\partial V/\partial T)$. Таким образом, сегнетоэлектрический переход в композитах в значительно большей степени подвержен размытию под влиянием E и p , чем ферромагнитный переход в $\text{La}_{0.7}\text{Pb}_{0.3}\text{MnO}_3$ под влиянием H и p .

5. Заключение

В работе рассматриваются основные моменты современного состояния исследований калорических эффектов (ECE, MCE, BCE) в кислородных моно- и мультиферроидных материалах. Отмечено, что незаслуженно мало уделяется внимания универсальному и весьма перспективному барокалорическому эффекту, вызываемому одноосным или гидростатическим давлением.

Выполнен анализ возможных путей увеличения калорической эффективности кислородных ферроиков. Во-первых, это использование парных калорических эффектов — BCE + ECE, BCE + MCE — в моноферроиках. Во-вторых, индуцирование гидростатическим или химическим давлением смещения фазового перехода к трикритической точке, сопровождающегося увеличением температурной производной параметра порядка и соответственно ростом экстенсивного и интенсивного SE. В-третьих, использование анизотропии калорических эффектов, позволяющей последовательно нагревать и охлаждать монокристаллический образец, либо вращая его в поле постоянного магнита, либо прилагая

неколлинеарное поляризации электрическое поле, либо попеременно прикладывая одноосное давление вдоль осей с разным знаком ВСЕ. В-четвертых, использование непосредственной связи между параметрами порядка разной физической природы в однофазных мультиферроиках, позволяющей воздействием одного поля реализовать мультикалорические эффекты. В-пятых, создание композиционных магнитоэлектрических материалов, в которых под влиянием одного поля индуцируются калорические эффекты разной физической природы за счет комбинации стрикционных и пьезоэффектов, возникающих вследствие механической связи между компонентами.

Список литературы

- [1] M. Tishin, Y. Spichkin. *The Magnetocaloric Effect and its Application*. Bristol, Philadelphia (2003). 475 p.
- [2] Ю.В. Синявский. *Химическое и нефтяное машиностроение* 6, 5 (1995).
- [3] A. Smith, C.R.H. Bahl, R. Björk, K. Engelbrecht, K.K. Nielsen, N. Pryds. *Adv. Energy Mater.* **2**, 1288 (2012).
- [4] V.K. Pecharsky, K.A. Gschneidner Jr. *J. Magn. Magn. Mater.* **200**, 44 (1999).
- [5] V.K. Pecharsky, K.A. Gschneidner Jr. *Adv. Mater.* **13**, 683 (2001).
- [6] M. Valant. *Progress Mater. Sci.* **57**, 980 (2012).
- [7] J.F. Scott. *Ann. Rev. Mater. Res.* **41**, 229 (2011).
- [8] K.A. Gschneidner Jr., V.K. Pecharsky, A.O. Tsokol. *Rep. Prog. Phys.* **68**, 1479 (2005).
- [9] A. Planes, L. Manosa, M. Acet. *J. Phys.: Cond. Matter* **21**, 233 201 (1–29) (2009).
- [10] Zhong Wei, Au Chak-Tong, Du You-Wie. *Chin. Phys. B* **22**, 057 501 (2013).
- [11] Sheng-Guo Lu, Qiming Zhang. *J. Adv. Dielectrics* **2**, 1 230 011 (2012).
- [12] Th. Strässle, A. Furrer, Z. Hossain, Ch. Geibel. *Phys. Rev. B* **67**, 054 407 (2003).
- [13] И.Н. Флёрв, М.В. Горев, А. Треcco, Н.М. Лапгаш. *Кристаллография* **56**, 13 (2011).
- [14] L. Mañosa, D. González-Alonso, A. Planes, E. Bonnot, M. Barrio, J.-L. Tamarit, S. Aksoy, M. Acet. *Nature Mater.* **9**, 478 (2010).
- [15] A.V. Kartashev, E.A. Mikhaleva, M.V. Gorev, E.V. Bogdanov, A.V. Cherepakhin, K.A. Sablina, N.V. Mikhashonok, I.N. Flerov, N.V. Volkov. *J. Appl. Phys.* **113**, 073 901 (2013).
- [16] P. Lampen, N.S. Bingham, M.H. Phan, H. Kim, M. Osofsky, A. Pique, T.L. Phan, S.C. Yu, H. Srikanth. *Appl. Phys. Lett.* **102**, 062 414 (2013).
- [17] L. Shaobo, L. Yanqiu. *Mater. Sci. Eng. B* **113**, 46 (2004).
- [18] J. Peräntie, J. Hagberg, A. Uusimäki, H. Jantunen. *Phys. Rev. B* **82**, 134 119 (2010).
- [19] B. Rožič, M. Kosec, H. Uršič, J. Holc, B. Malič, Q.M. Zhang, R. Blinc, R. Pirc, Z. Kutnjak. *J. Appl. Phys.* **110**, 064 118 (2011).
- [20] Z. Feng, D. Shi, S. Dou. *Solid State Commun.* **151**, 123 (2011).
- [21] G.C. Lin, X.M. Xiong, J.X. Zhang, Q. Wei. *J. Therm. Anal. Calor.* **81**, 41 (2005).
- [22] Е.А. Михалёва, И.Н. Флёрв, В.С. Бондарев, М.В. Горев, А.Д. Васильев, Т.Н. Давыдова. *ФТТ* **53**, 478 (2011).
- [23] М.В. Горев, И.Н. Флёрв, Е.В. Богданов, В.Н. Воронов, Н.М. Лапгаш. *ФТТ* **52**, 351 (2010).
- [24] H.Y. Lee, K.H. Cho, H.-D. Nam. *Ferroelectrics* **334**, 165 (2006).
- [25] E.P. Gorzkowski, M.-J. Pan, B. Bender, C.C.M. Wu. *J. Electroceram.* **18**, 269 (2007).
- [26] I. Ponomareva, S. Lisenkov. *Phys. Rev. Lett.* **108**, 167 604 (2012).
- [27] R. Pirc, Z. Kutnjak, R. Blinc, Q.M. Zhang. *Appl. Phys. Lett.* **98**, 021 909 (2011).
- [28] S.G. Lu, B. Rožič, Q.M. Zhang, Z. Kutnjak, R. Pirc, M. Lin, X. Li, L. Gornj. *Appl. Phys. Lett.* **97**, 202 901 (2010).
- [29] А.Г. Гамзатов, А.Б. Батдалов, А.М. Алиев, Р. Amirzadeh, P. Kameli, H. Ahmadvand, H. Salamati. *ФТТ* **55**, 455 (2013).
- [30] T. Kinoshita, S. Seino, H. Maruyama, Y. Otome, K. Okitsu, T. Nakayama, K. Niihara, T. Nakagawa, T.A. Yamamoto. *J. Alloys Comp.* **365** 281 (2004).
- [31] K.A. Gschneidner Jr., V.K. Pecharsky. *Ann. Rev. Mater. Sci.* **30**, 387 (2000).
- [32] E. Mikhaleva, I. Flerov, A. Kartashev, M. Gorev, A. Cherepakhin, K. Sablina, N. Mikhashenok, N. Volkov, A. Shabanov. *J. Mater. Res.* **28**, 3322 (2013).
- [33] Л.Н. Джавадов, Ю.И. Кротов. *ПТЭ* 3, 168 (1985).
- [34] I.N. Flerov, M.V. Gorev, Ph. Sciau. *J. Phys.: Cond. Matter* **12**, 1 (2000).
- [35] L. Shebanovs, K. Borman, W.N. Lawless, A. Kalvane. *Ferroelectrics* **273**, 137 (2002).
- [36] R. Zhang, D. Peng, D. Xiao, Y. Wang, B. Yang, J. Zhu, P. Yu, W. Zhang. *Crys. Res. Technol.* **33**, 827 (1998).
- [37] N.S. Akulov, L.W. Kirensky. *J. Phys.* **3**, 31 (1940).
- [38] M.D. Kuz'min, A.M. Tishin. *J. Phys. D* **24**, 2039 (1991).
- [39] J.-L. Jin, X.-Q. Zhang, G.-K. Li, Zh.-H. Cheng, L. Zheng, Y. Lu. *Phys. Rev. B* **83**, 184 431 (2011).
- [40] J.-L. Jin, X.-Q. Zhang, H. Ge, Zh.-H. Cheng. *Phys. Rev. B* **85**, 214 426 (2012).
- [41] M. Balli, S. Jandl, P. Fournier, M.M. Gospodinov. *Appl. Phys. Lett.* **104**, 232 402 (2014).
- [42] М.В. Горев, Е.В. Богданов, И.Н. Флёрв, А.Г. Кочарова, Н.М. Лапгаш. *ФТТ* **52**, 156 (2010).
- [43] L.G. Medeiros, N.A. Oliveira, A. Troper. *J. Appl. Phys.* **103**, 113 909 (2008).
- [44] Е.А. Михалёва, И.Н. Флёрв, М.В. Горев, М.С. Молокеев, А.В. Черепяхин, А.В. Карташев, Н.В. Михашенко, А.К. Саблина. *ФТТ* **54**, 1719 (2012).
- [45] S. Lisenkov, B.K. Mani, C.-M. Chang, J. Almand, I. Ponomareva. *Phys. Rev. B* **87**, 224 101 (2013).
- [46] H. Schmid. *Ferroelectrics* **162**, 317 (1994).
- [47] C.-W. Nan, L. Liu, N. Cai, J. Zhai, Y. Ye, Y.H. Lin, L.J. Dong, C.X. Xiong. *Appl. Phys. Lett.* **81**, 3831 (2002).
- [48] W. Eerenstein, N.D. Mathur, J.F. Scott. *Nature* **442**, 759 (2006).
- [49] K. Zvezdin, A.P. Pyatakov. *Phys.-Uspekhi* **47**, 416 (2004).
- [50] M.M. Vopson. *Solid State Commun.* **152**, 2067 (2012).
- [51] M.I. Bichurin, V.M. Petrov. *Low Temp. Phys.* **36**, 544 (2010).
- [52] Ch. Binek, V. Burobina. *Appl. Phys. Lett.* **102**, 031 915 (2013).
- [53] M.H. Phan, Sh.B. Tian, S.C. Yu, A.N. Ulyanov. *J. Magn. Magn. Mater.* **256**, 306 (2003).