

06,19

## Мультикалорический эффект в пьезоэлектрическом слое

© А.С. Старков<sup>1</sup>, И.А. Старков<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> Санкт-Петербургский академический университет, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: ferroelectrics@ya.ru

(Поступила в Редакцию 24 декабря 2015 г.)

В окончательной редакции 10 февраля 2016 г.)

Исследовано изменение температуры и энтропии в пьезоэлектрическом слое в результате приложения электрического поля и напряжений к его границам (мультикалорический эффект). Показано, что это изменение состоит из трех слагаемых, которые описывают электрокалорический, эластокалорический и пьезоэлектрокалорический эффекты. Если учесть влияние градиента деформации на поляризацию, то в изменении энтропии возникает еще одно слагаемое, описывающее флексоэлектрокалорический эффект. Обсуждается влияние мультикалорического эффекта на потери и движение доменных стенок в сегнетоэлектриках.

Работа выполнена при государственной финансовой поддержке ведущих университетов РФ (проект 074-U01).

### 1. Введение

Калорические эффекты (КЭ) заключаются в изменении температуры или энтропии образца при приложении или снятии внешнего поля. В настоящее время известно три КЭ: эластокалорический (ЭлКЭ) [1], магнитокалорический [2] и электрокалорический (ЭКЭ) [3], которые связаны соответственно с упругим, магнитным и электрическим полем. Перечисленные эффекты считаются весьма перспективными для практических приложений, в особенности для твердотельного охлаждения, так как удовлетворяют всем требованиям экологии. К сожалению, в последние годы не наблюдается положительных сдвигов в создании устройств, основанных на КЭ. Так, построенный в 1991 г. твердотельный охладитель на основе ЭКЭ [4] позволял получать разность температур в 5°С (по данным [5], еще бóльшую — 10°С), а для аналогичного прототипа 2013 г. [6], т.е. спустя более двадцати лет исследований и разработок, эта разность составляла всего 6°С. Аналогичным образом обстоят дела и в случае магнитного охлаждения. Технические характеристики бытового холодильника мощностью 600 W, построенного в 2002 г. [7], не удалось превзойти до сих пор. Следовательно, новые подходы к моделированию устройств, основанных на КЭ, являются весьма актуальными. К одному из таких подходов следует отнести использование не одного КЭ, а нескольких одновременно [8,9], т.е. мультикалорического эффекта ( $\mu$ КЭ). Основные положения термодинамики  $\mu$ КЭ были разработаны в [10–12], а при учете градиентов обобщенных координат — в [13]. Помимо перечисленных основных калорических эффектов существуют еще три КЭ, которые описывают результат попарного взаимодействия электрического, магнитного и упругого полей.

Эти эффекты называются пьезоэлектрокалорическим, пьезомагнитокалорическим и магнитоэлектрокалорическим. По причине наиболее сильного взаимодействия упругого и электрического полей пьезоэлектрический эффект, как правило, превосходит пьезомагнитный и, тем более, магнитоэлектрический. Пьезомагнетики, а также магнитострикционные и магнитоэлектрические материалы, во-первых, встречаются гораздо реже пьезоэлектриков, а во-вторых, обладают более слабым взаимодействием. Кроме того, управление магнитным полем в малых объемах является весьма трудной задачей. Значит, использование магнитного поля для охлаждения элементов электронной техники — наиболее перспективного направления твердотельного охлаждения — в настоящий момент нецелесообразно. Вследствие этого ограничимся рассмотрением только пьезоэлектрических материалов. Более того, будем рассматривать только линейные уравнения пьезоэлектричества [10], т.е. будем пренебрегать эффектом электрострикции. Нелинейная теория  $\mu$ КЭ в мультиферроиках рассмотрена в [14–16]. В работах [10–13]  $\mu$ КЭ рассматривался в неограниченном теле. Основная цель настоящей работы — исследование  $\mu$ КЭ в слое.

Каждый пьезоэлектрик характеризуется тензором диэлектрической восприимчивости  $\chi_{ij}$ , упругими податливостями  $s_{ijkl}$  и пьезоэлектрическими модулями  $d_{ijk}$  [10]. Зависимость перечисленных коэффициентов от температуры  $T$  и приводит к существованию КЭ в пьезоэлектрике: ЭКЭ, ЭлКЭ и пьезоэлектрокалорического эффекта (ПЭКЭ). Последний из перечисленных эффектов обусловлен зависимостью взаимодействия электрического и упругого полей от температуры, т.е. зависимостью  $d_{ijk}(T)$ . Помимо пьезоэлектрического эффекта возможно существование эффекта более высокого порядка —

флексозлектрического. Этот эффект представляет собой появление поляризации, пропорциональной градиенту деформации. Напомним, что пьезоэлектрический эффект — это появление поляризации, пропорциональной самой деформации. В отличие от пьезоэлектричества флексозлектричество существует в кристаллах произвольной симметрии. Еще одной важной особенностью флексозлектрического эффекта является его усиление при уменьшении размеров образца. Зависимость флексозлектрических коэффициентов  $f_{ijkl}$  от температуры приводит к существованию еще одного КЭ — флексозлектрокалорического (ФЭКЭ) [17]. К сожалению, имеющиеся экспериментальные результаты измерения флексозлектрических коэффициентов не являются точными и позволяют определить  $f_{ijkl}$  с точностью до порядка [18–22]. Добавим также, что наличие производных более высокого порядка в дифференциальных уравнениях, описывающих слой флексозлектрика, требует дополнительных условий на границе слоя [23]. Из-за сложности уравнений и граничных условий строгое решение задачи о флексозлектрическом слое пока не получено. Ввиду этого в настоящей работе используется приближенное решение, и построенная на основе экспериментальных данных [20–22] зависимость ФЭКЭ от температуры является только оценкой указанного эффекта.

## 2. Пьезоэлектрокалорический эффект в слое

Уравнения электроупругости для пьезоэлектрика имеют вид

$$u_{ij} = s_{ijkl}\sigma_{kl} + d_{ijk}E_k, \quad P = \chi_{ij}E_j + d_{ijk}\sigma_{jk}, \quad (1)$$

где  $\sigma_{kl}$  — тензор напряжений,  $E_k$  и  $P_k$  — векторы напряженности электрического поля и поляризации. Тензор деформации  $u_{ij}$  обычным образом связан с вектором смещений  $u_i$ :  $u_{ij} = (u_{i,j} + u_{j,i})/2$ . Здесь и далее используется соглашение Эйнштейна: по повторяющимся индексам производится суммирование; индекс после запятой означает дифференцирование по соответствующей переменной ( $u_{i,j} = \partial u_i / \partial x_j$ ). В качестве независимых переменных выбрано электрическое поле  $E_i$ , температура  $T$  и напряжения  $\sigma_{ij}$ . Из системы (1) определяются тензор деформации  $u_{ij}$  и поляризация  $P_i$ . Будем рассматривать трансверсально-изотропную (аксиально-симметричную) среду, которая характеризуется двумя диэлектрическими восприимчивостями ( $\chi_{11}, \chi_{33}$ ), пятью коэффициентами податливости ( $s_{11}, s_{12}, s_{13}, s_{33}, s_{44}$ ) и тремя пьезоэлектрическими модулями ( $d_{31}, d_{33}, d_{15}$ ) [10].

В рассматриваемом случае основные уравнения для  $\mu$ КЭ имеют вид [10]

$$dS = p_i dE_i + p_{ij} d\sigma_{ij}, \quad dT = -\frac{T}{C} (p_i dE_i + p_{ij} d\sigma_{ij}). \quad (2)$$

Здесь  $S$  — энтропия,  $p_i = \partial P_i / \partial T$  — пьезоэлектрические коэффициенты, а  $p_{ij} = \partial u_{ij} / \partial T$  коэффициенты

теплового расширения (пироэластические коэффициенты),  $C$  — теплоемкость. Все перечисленные выше коэффициенты вычисляются при постоянных  $E_i$  и  $\sigma_{ij}$ . Уравнения (2) описывают два основных термодинамических процесса: изотермическое изменение энтропии и адиабатическое изменение температуры. Отметим, что  $dS$  и  $dT$  имеют разные знаки. В дальнейшем формулы для  $dT$ , отличающиеся от формул для  $dS$  только множителем  $T/C$ , будем опускать.

Вычисляя пирокоэффициенты из равенств (1), приходим к следующей формуле для дифференциала энтропии:

$$dS = dS_{\text{electro}} + dS_{\text{elasto}} + dS_{\text{piezo}}, \quad (3)$$

где

$$dS_{\text{electro}} = \frac{1}{2} \frac{\partial \chi_{11}}{\partial T} d(E_1^2 + E_2^2) + \frac{1}{2} \frac{\partial \chi_{33}}{\partial T} dE_3^2, \quad (4)$$

$$\begin{aligned} dS_{\text{elasto}} = & \frac{1}{2} \frac{\partial s_{11}}{\partial T} d(\sigma_{11}^2 + \sigma_{22}^2) + \frac{1}{2} \frac{\partial s_{33}}{\partial T} d\sigma_{33}^2 \\ & + \frac{\partial s_{12}}{\partial T} d\sigma_{11}\sigma_{22} + \frac{\partial s_{13}}{\partial T} d\sigma_{33}(\sigma_{11} + \sigma_{22}) \\ & + \frac{\partial s_{44}}{\partial T} d(\sigma_{13}^2 + \sigma_{23}^2) + \frac{\partial(s_{11} - s_{12})}{\partial T} d\sigma_{12}^2, \quad (5) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} dS_{\text{piezo}} = & \frac{\partial d_{31}}{\partial T} d(\sigma_{11} + \sigma_{12})E_3 + \frac{\partial d_{33}}{\partial T} d\sigma_{33}E_3 \\ & + \frac{\partial d_{15}}{\partial T} d(E_2\sigma_{23} + E_1\sigma_{13}). \quad (6) \end{aligned}$$

В формулы (4)–(6) вошли производные по температуре от материальных констант, которые могут быть измерены экспериментально [20–22]. Первые два слагаемых в (3) описывают хорошо известные ЭКЭ и ЭлКЭ, последнее — ПЭКЭ [13]. Первая часть в (3) квадратична по электрическому полю, вторая — по напряжениям, а третья линейна как по электрическому полю, так и по упругим напряжениям. Естественно, что квадратичная зависимость справедлива только при малых полях. При значительных полях следует принимать во внимание изменения диэлектрической проницаемости  $\chi_{ij}$  с ростом  $E_j$ . Кроме того, при наличии спонтанных поляризации и деформации в пирокоэффициенты следует добавить производные от этих величин по температуре. Все три эффекта обладают в общем случае анизотропией [24]. Заметим, что деление на три части в (3) весьма условное, так как в нелинейном случае все три эффекта сливаются в один —  $\mu$ КЭ.

Формулы (3)–(6) описывают  $\mu$ КЭ и его составные части в неограниченном пьезоэлектрике. Перейдем к рассмотрению пьезоэлектрического слоя. В этом случае все физические свойства зависят только от одной координаты —  $x_3$ , которую будем считать направленной перпендикулярно слою. В рамках принятой модели зависимость  $\mu$ КЭ от толщины слоя отсутствует, поэтому рассмотрим разные способы возбуждения полей в

слое пьезоэлектрика: электрическим, упругим и двумя полями одновременно. Соответствующее изменение энтропии будем обозначать  $dS_E, dS_\sigma, dS_{E\sigma}$ . Вначале рассмотрим пьезоэлектрическое поле, создаваемое электрическим, направленным по оси пьезоэлектрика:  $E_3 = E, E_1 = E_2 = 0$ . Границы слоя считаем свободными от напряжений, т.е.  $\sigma_{i3} = 0$  на границе. Отсюда и из уравнений (1) следует, что  $\sigma_{i3} = 0$  всюду, и единственными отличными от нуля компонентами тензоров деформации и напряжений будут

$$u_{33} = \left( d_{33} - \frac{s_{13}d_{31}}{s_{11} + s_{12}} \right) E_3, \\ \sigma_{11} = \sigma_{22} = \frac{-d_{31}}{s_{12} + s_{11}} E_3. \quad (7)$$

Подставляя найденные значения (7) в (3)–(6), получаем

$$dS_E = \left( \frac{1}{2} \frac{\partial \chi_{33}}{\partial T} + \frac{\partial(s_{11} - s_{12})}{\partial T} \frac{d_{33}^2}{s_{12} + s_{11}} \right) dE_3^2. \quad (8)$$

По сравнению с ЭКЭ (4) в формуле (8) появилось дополнительное слагаемое, связанное с температурной зависимостью упругих податливостей и пьезомодулей.

Следующим рассмотрим случай, когда поля создаются одноосным напряжением  $\sigma_{33} = \sigma$ , заданным на границе слоя. Потенциал электрического поля на границах считаем равным нулю. Тогда решение (1) с учетом указанных граничных условий приводит к следующим значениям ненулевых компонент тензоров деформации и напряжений:

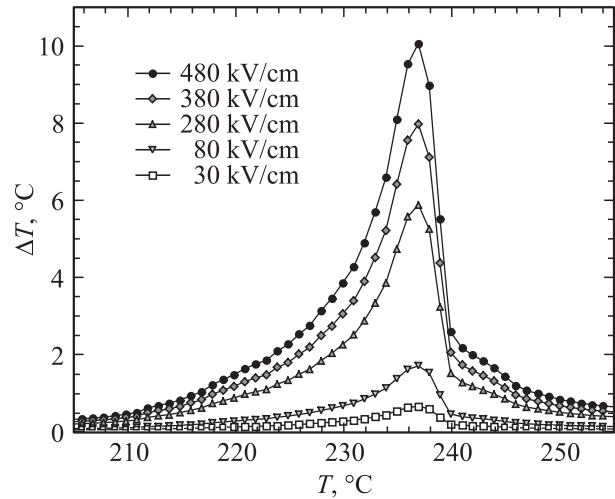
$$\sigma_{33} = \sigma, \quad \sigma_{11} = \sigma_{22} = \frac{-s_{13}\sigma}{2(s_{11} + s_{12})}, \\ u_{33} = \left( s_{33} - \frac{s_{13}^2}{s_{11} + s_{12}} \right) \sigma, \quad P_3 = \left( d_{33} - \frac{d_{31}s_{13}}{s_{11} + s_{12}} \right) \sigma. \quad (9)$$

В результате подстановки (9) в (5) имеем

$$dS_\sigma = \left[ \frac{\partial(s_{11} + s_{12})}{\partial T} \frac{s_{13}^2}{u(s_{11} + s_{12})^2} + \frac{1}{2} \frac{\partial s_{33}}{\partial T} - \frac{1}{2} \frac{\partial s_{13}}{\partial T} \frac{s_{13}}{(s_{11} + s_{12})} \right] d\sigma^2. \quad (10)$$

Последним рассмотрим случай, когда одновременно имеется электрическое поле  $E_3 = E$  и одноосное напряжение  $\sigma_{33} = \sigma$ . В этом случае формулы для электрического и упругого полей получаются простым суммированием (7) и (9), а изменение энтропии, которое квадратично по полям, записывается в виде

$$dS_{E\sigma} = dS_E + dS_\sigma + \left( \frac{\partial d_{33}}{\partial T} - \frac{\partial d_{31}}{\partial T} \frac{s_{13}}{s_{11} + s_{12}} \right) d\sigma E \\ - \frac{\partial d_{31}}{\partial T} \frac{d_{31}}{s_{11} + s_{12}} dE^2. \quad (11)$$



**Рис. 1.** Изменение температуры при пьезоэлектрокалорическом эффекте в PZT-керамике для различных значений электрического поля. Данные для расчетов взяты из [25].

Таким образом, при одновременном приложении электрического и упругого полей происходит усиление КЭ, которое описывается двумя последними слагаемыми в (11), существующими благодаря взаимодействию электрического и упругого полей. На основе формул (2) и (11) по экспериментальным зависимостям входящих в эту формулу коэффициентов [25] был произведен расчет зависимости ПЭКЭ от температуры, представленной на рис. 1. Величина ПЭКЭ для PZT-керамики (PZT — цирконат-титанат свинца) оказывается сравнимой с величиной гигантского ЭКЭ [26]. К сожалению, температурный диапазон, в котором ПЭКЭ достигает гигантских значений и который близок к температуре фазового перехода, является весьма малым — порядка 20 °C. Отметим также, что температуры максимумов ЭКЭ и ПЭКЭ различны, хотя и не сильно отличаются друг от друга.

### 3. Флексоэлектрокалорический эффект

На физические характеристики пьезоэлектрических слоев влияют не только сами физические поля, но и их градиенты [27]. Например, наличие градиента температуры ведет к необратимости тепловых процессов, а его влияние на поляризацию приводит к появлению термополяризационного эффекта [28]. Учет градиента температуры при описании самого температурного поля ведет к замене уравнений (2) на уравнение теплопроводности [14,29]. Градиент деформации в поликристаллах оказывает заметное влияние на их упругие параметры [30] и приводит к появлению флексоэлектрического эффекта [17,18], т.е. к возникновению поляризации, вызванной этим градиентом. Для описания КЭ, связанных с флексоэлектрическим, введем в рассмотрение свобод-

ную энергию Гиббса [17,31]

$$F = \frac{a_{ij}}{2} P_i P_j + \frac{C_{ijkl}}{2} u_{ij} u_{kl} - \theta_{ijk} P_i u_{jk} - f_{ijkl} (P_k u_{jk,l} - u_{ij} P_{k,l}) - P_i \varphi_i - \frac{\varepsilon_0 \varphi_i \varphi_i}{2}. \quad (12)$$

Здесь  $C_{ijkl}$  — модули упругости;  $a_{ij}$  — тензор, обратный  $\chi_{ij}$ ;  $\theta_{ijk}$  — тензор, описывающий связь поляризации и деформации;  $f_{ijkl}$  — флексоэлектрические коэффициенты;  $\varepsilon_0$  — диэлектрическая проницаемость вакуума. В качестве независимых переменных выбран электрический потенциал  $\varphi$  и вектор смещений  $u_i$ . Заметим, что для неоднородных полей ни тензор деформаций, ни тензор напряжений не являются независимыми величинами [32].

Варьирование (12) приводит к обычным уравнениям электростатики и теории упругости

$$D_{i,i} = 0, \quad \sigma_{ij,j} = 0, \quad (13)$$

в которых электрическая индукция  $D_i$  и электрическое поле  $E_i$  определяются обычным образом

$$D_i = P_i + \varepsilon_0 E_i, \quad E_i = -\varphi_{,i}, \quad (14)$$

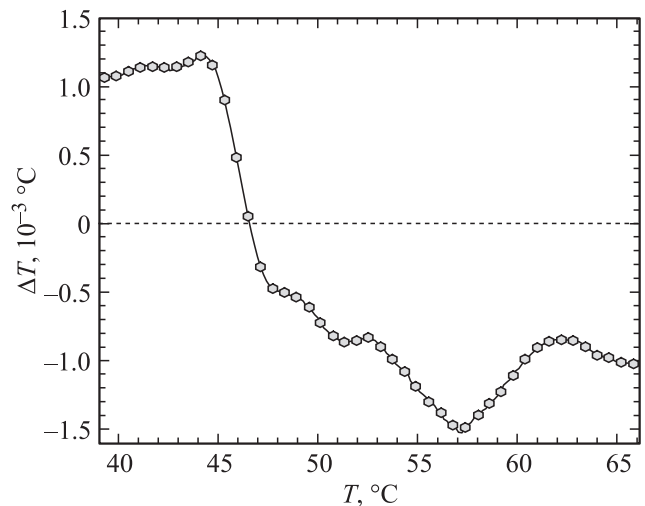
а тензор напряжений  $\sigma_{ij}$  и поляризация  $P_i$  задаются равенствами

$$E_i = a_{ij} P_j - \theta_{ijk} u_{jk} - f_{klj} u_{kl,j}, \\ \sigma_{ij} = C_{ijkl} u_{kl} - \theta_{ijk} f_k + f_{ijkl} P_{k,l}. \quad (15)$$

Первое из соотношений (15) определяет отклик поляризации на электрическое поле, а также пьезоэлектрический и флексоэлектрический эффекты (второе и третье слагаемое в правой части). Второе соотношение (15) описывает обобщенный закон Гука, включающий обратные пьезо- и флексоэлектрический эффекты. Система уравнений (13)–(15) полностью описывает электроупругое поле при наличии флексоэлектрического эффекта. В общей ситуации ее решение является весьма трудной задачей, но при малых флексоэлектрических коэффициентах  $f_{ijkl}$  их можно рассматривать как возмущение обычной задачи электроупругости. В этом случае из уравнений (15) можно исключить поляризацию и тензор деформации

$$P_i = \chi_{ij} E_j + d_{ijk} \sigma_{jk} + \mu_{kli} u_{kl,j}, \\ u_{ij} = s_{ijkl} \sigma_{kl} + d_{ijk} E_k - v_{ijkl} P_{k,l}. \quad (16)$$

Уравнения (16) отличаются от исходных уравнений (1) только последними малыми слагаемыми, в которые входят флексоэлектрический тензор  $\mu_{kli}$  и флексоэластический тензор  $v_{ijkl}$ . Эти уравнения дают возможность выписать вклад флексоэлектрических слагаемых на основе формулы (2). Более точные формулы для флексоэлектрокалорического эффекта могут быть получены



**Рис. 2.** Изменение температуры при флексоэлектрокалорическом эффекте для пленки поливинилиденфторида (PVDF) при внешнем электрическом поле 480 кВ/см и градиенте деформации  $1 \text{ см}^{-1}$ . Данные для расчетов взяты из [33].

непосредственно из свободной энергии (12). При варьировании (12) по температуре с учетом равенств (15) получаем энтропию

$$S = - \frac{\partial a_{ij}}{\partial T} \frac{P_i P_j}{2} - \frac{\partial C_{ijkl}}{\partial T} \frac{u_{ij} u_{kl}}{2} - \frac{\partial \theta_{ijk}}{\partial T} P_i u_{jk} - \frac{\partial f_{ijkl}}{\partial T} (P_k u_{ij,l} - u_{ij} P_{k,l}). \quad (17)$$

Отметим, что в правую часть (17) входят только производные от материальных констант по температуре. Первые три слагаемых отвечают за ЭКЭ, ЭлКЭ и ПЭКЭ. Если считать влияние флексоэлектрического эффекта малым  $f_{ijkl} = 0$ , то приходим к полученным выше формулам (3)–(6), (8), (10), (11). Новым в (17) является только последнее слагаемое. При его варьировании получаем формулу, описывающую флексоэлектрическую часть  $\mu$ КЭ (ФЭКЭ):

$$dS_{\text{флексо}} = - \frac{\partial f_{ijkl}}{\partial T} \left[ (u_{ij,l} \chi_{km} - P_{k,l} d_{ijm}) dE_m + (u_{ij,l} d_{knm} - s_{ijnm} P_{k,l}) d\sigma_{nm} \right]. \quad (18)$$

На основе формул (2) и (18) по данным работы [33] была построена температурная зависимость ФЭКЭ (рис. 2). В отличие от ЭКЭ знак ФЭКЭ меняется в зависимости от температуры. Также типичным для ФЭКЭ является наличие двух экстремумов выше и ниже температуры фазового перехода. Данный эффект является малым и на три-четыре порядка меньше ЭКЭ для тех же значений электрического поля. Однако можно указать две области, где ФЭКЭ может быть весьма значительным. Во-первых, на границе слоя и подложки существуют деформации, вызванные рассогласованием постоянных решетки (misfit strain). Эти

деформации приводят к существованию градиента порядка  $2 \cdot 10^6 \text{ m}^{-1}$  [34]. Если предположить, что линейный характер зависимости ФЭКЭ от деформации сохраняется и для таких градиентов, то можно сделать вывод, что в приповерхностном слое толщиной несколько нанометров изменение температуры при мгновенном изменении электрического поля достигает  $60^\circ\text{C}$  [35]. Отсюда следует, что для таких громадных градиентов линейная теория флексоэлектрического эффекта непригодна, но при этом выделение тепла в указанном слое может быть весьма существенным. Заметим, что тепловыделение при КЭ происходит не мгновенно, а в течение  $\sim 10^{-7} \text{ s}$ . Характерное время тепловой релаксации для слоя толщиной несколько нанометров составляет десятки пикосекунд. Значит, процесс тепловыделения можно считать квазистатическим. Следовательно, практически все выделяемое в слое тепло за счет процессов теплопереноса успевает перейти в окружающую среду или в глубь слоя. Изменение температуры при учете конечности времени выделения тепла будет на несколько порядков меньше указанного выше значения  $60^\circ\text{C}$ . Во-вторых, значительные градиенты деформации и поляризации возникают вблизи доменных стенок. Иными словами, при описании доменных стенок наряду с ЭКЭ [36] следует учитывать и ФЭКЭ. Поскольку движение доменной стенки сопровождается выделением или поглощением тепла, для описания формы домена, возможно, следует использовать задачу Стефана для уравнения теплопроводности. Укажем также еще одну область, где влияние ФЭКЭ может быть заметным. Это расчет потерь в диэлектрике. В настоящий момент существует две гипотезы, подтвержденные экспериментально. Согласно первой, потери вызываются преобразованием электрического поля в акустические волны и их последующим излучением в окружающее пространство [37], а согласно второй — ЭКЭ [36]. С нашей точки зрения, ФЭКЭ также может вносить вклад в потери, особенно при наличии доменных стенок.

#### 4. Заключение

В настоящей работе рассмотрено обобщение теории калорических эффектов для случая свободной энергии, зависящей от градиента деформации. Показано, что зависимость от температуры любых коэффициентов в свободной энергии вносит вклад в мультикалорический эффект. Подробно рассмотрены два эффекта: пьезоэлектрокалорический и флексоэлектрокалорический. Первый эффект является гигантским и определяется температурной зависимостью пьезомодулей. Он может быть использован при создании твердотельного охладителя. Второй эффект обусловлен зависимостью от температуры флексоэлектрического коэффициента и на три-четыре порядка меньше первого. Его преимуществами являются существование в кристаллах произвольной симметрии, а также его увеличение при уменьшении размеров образца. Учет этого эффекта также необходим при описании движения доменных стенок и поглощения в диэлектриках.

#### Список литературы

- [1] J.P. Joule. *Phil. Trans.* **49**, 91 (1859).
- [2] P. Weiss, A.Piccard. *C. R. Acad. Sci. (Paris)* **166**, 352 (1918).
- [3] P. Kobeco, I.V. Kurtchatov. *Z. Phys.* **66**, 192 (1930).
- [4] Y.V. Sinyavsky, V.M. Brodyansky. *Ferroelectrics* **131**, 321 (1992).
- [5] L.P. Bulat. *J. Thermoelectr.* **3**, 15 (2007).
- [6] H. Gu, X. Qian, X. Li, B. Craven, W. Zhu, A. Cheng, S.C. Yao, Q. Zhang. *Appl. Phys. Lett.* **102**, 122904 (2013).
- [7] A. Tishin, Y. Spichkin. *The magnetocaloric effect and its applications*. Institute of Physics Publ., Bristol (2003). 479 p.
- [8] А.С. Старков, О.В. Пахомов, И.А. Старков. *Письма в ЖТФ* **37**, 23, 105 (2011).
- [9] A. Starkov, O. Pakhomov, I. Starkov. *Ferroelectrics* **430**, 108 (2012).
- [10] J.F. Nye. *Physical properties of crystals*. Oxford University Press, London (1957). 389 p.
- [11] И.Н. Флёрков. *Изв. СПбГУНИИПТ* **1**, 41 (2008).
- [12] И.Н. Флёрков, Е.А. Михалёва, М.В. Горев, А.В. Карташев. *ФТТ* **57**, 421 (2015).
- [13] А.С. Старков, И.А. Старков. *ЖЭТФ* **146**, 297 (2014).
- [14] I. Starkov, A. Starkov. *Int. J. Refrig.* **37**, 249 (2014).
- [15] A. Planes, T. Castan, A. Saxena. *Phil. Mag.* **94**, 1893 (2014).
- [16] I. Starkov, A. Starkov. *IEEE T. Ultrason. Ferr.* **61**, 1357 (2014).
- [17] P. Zubko, G. Catalan, A.K. Tagantsev. *Ann. Rev. Mater. Phys.* **43**, 387 (2013).
- [18] P.V. Yudin, A.K. Tagantsev. *Nanotechnology* **24**, 432001 (2013).
- [19] W. Ma, L.E. Cross. *Appl. Phys. Lett.* **82**, 3293 (2003).
- [20] W. Ma, L.E. Cross. *Appl. Phys. Lett.* **86**, 072905 (2005).
- [21] L.E. Cross. *J. Mater. Sci.* **41**, 53 (2006).
- [22] P. Zubko, G. Catalan, A. Buckley, P.R.L. Welche, J.F. Scott. *Phys. Rev. Lett.* **99**, 167601 (2007).
- [23] А.С. Юрков. *Письма в ЖЭТФ* **94**, 490 (2011).
- [24] R. Chukka, S. Vandrangi, Z. Chen, L. You, J. Wang, P. Yang, L. Chen. *AIP Advances* **3**, 072118 (2014).
- [25] E.M. Anton, W. Jo, D. Damjanovic, J. Rödel. *J. Appl. Phys.* **110**, 094108 (2011).
- [26] A.S. Mischenko, Q. Zhang, J.F. Scott, R.W. Whatmore, N.D. Mathur. *Science* **311**, 1270 (2006).
- [27] A.S. Starkov, O.V. Pakhomov, I.A. Starkov. *Ferroelectrics* **442**, 10 (2013).
- [28] А.Л. Холкин, В.А. Трепаков, Г.А. Смоленский. *Письма в ЖЭТФ* **35**, 103 (1982).
- [29] S.F. Karmanenko, O.V. Pakhomov, A.M. Prudan, A.S. Starkov, A. Eskov. *J. Eur. Ceram. Soc.* **27**, 3109 (2007).
- [30] V.P. Smyshlyaev, N.A. Fleck. *J. Mech. Phys. Solids* **44**, 465 (1996).
- [31] А.С. Старков, О.В. Пахомов, И.А. Старков. *ЖЭТФ* **143**, 1144 (2013).
- [32] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. *Теоретическая физика. Т. 7. Теория упругости*. Наука, М. (1987). 248 с.
- [33] S. Poddar, S. Ducharme. *J. Appl. Phys.* **116**, 114105 (2014).
- [34] D. Lee, A. Yoon, S.Y. Jang, J.-G. Yoon, J.-S. Chung, M. Kim, J.F. Scott, T.W. Noh. *Phys. Rev. Lett.* **107**, 057602 (2011).
- [35] A.S. Starkov, I.A. Starkov. *Int. J. Solids Struct.* **82**, 65 (2016).
- [36] M. Marvan, A.K. Jonscher, J. Fähnrich. *J. Eur. Ceram. Soc.* **21**, 1345 (2001).
- [37] О.Г. Вендик, А.Н. Рогачев. *Письма ЖТФ* **25**, 17, 62 (1999).