

05

Параметрическое усиление электрокалорического эффекта при периодическом изменении внешнего поля

© А.С. Старков, О.В. Пахомов, И.А. Старков

Санкт-Петербургский государственный университет низкотемпературных
и пищевых технологий, Россия
Institute for Microelectronics, Technische Universität Wien, A-1040 Wien,
Austria
E-mail: Oleg.cryogenics@gmail.com

Поступило в Редакцию 19 мая 2011 г.

Исследовано взаимное влияние электрического поля и механических напряжений на электрокалорический эффект. При определенных условиях происходит параметрическое усиление электрокалорического эффекта, что позволяет реализовать цикл Карно в сегнетоэлектрических преобразователях энергии и твердотельных охладителях.

В связи с миниатюризацией и увеличением мощности электронных компонентов проблема их охлаждения и термостатирования является крайне актуальной. Среди разнообразных технологий термостатирования особый интерес у исследователей вызывают магнито- и электрокалорические эффекты (МКЭ и ЭКЭ) [1–7]. Основным преимуществом ЭКЭ является возможность прямого преобразования тепловой энергии в электрическую. Формула для ЭКЭ была выведена в 1878 г. известным физиком У. Томсоном и имеет вид [8]

$$C_E dT = -T \partial P / \partial T dE, \quad dT = \gamma dE, \quad (1)$$

где T — температура, P — поляризация, E — напряженность электрического поля, C_E — теплоемкость при постоянной напряженности, γ — ЭК коэффициент (ЭКК),

$$\gamma = -\frac{T}{C_E} \frac{\partial P}{\partial T}.$$

Из (1) следует, что наибольшее изменение температуры будет в области, где максимален пироккоэффициент $p = \partial P / \partial T$. Для сегнетоэлектриков это температуры, близкие к температуре Кюри T_C , и в этой области применима теория фазовых переходов второго рода Ландау–Гинзбурга, в которой зависимость поляризации от напряженности задается уравнением

$$E = aP + bP^3, \quad (2)$$

где $a = a_0(T - T_C)$, a_0 — постоянная Кюри–Вейсса, b — коэффициент нелинейности. Наибольшая величина изменения температуры при однократном приложении или снятии поля $\Delta T = 40$ К достигнута для пленки $\text{Pb}_{0.88}\text{La}_{0.08}\text{Zr}_{0.65}\text{Ti}_{0.35}\text{O}_3$ толщиной 450 нм при напряженности поля 1250 кВ/см [6]. Сравнение левой и правой частей в формуле Томпсона (1), полученных на основе экспериментальных данных, показывает превышение правой части на 10–15% [5,7]. Объяснение этого факта дано в [9]. Измерение величины P происходит на основе гистерезисной кривой, полученной при периодическом изменении напряженности. В этом случае следует принять во внимание динамические эффекты и заменить (2) на уравнение Ландау–Халатникова

$$r \frac{\partial P}{\partial t} = E - aP - bP^3, \quad (3)$$

r — эффективное „внутреннее“ сопротивление. При этом поляризация при малых r может быть представлена в виде [10]

$$P = P_{st} + P_{dyn}, \quad P_{dyn} = -\frac{r}{a + 3bP_{st}^2} \frac{\partial P_{st}}{\partial t}, \quad (4)$$

где P_{st} — квазистатическая часть поляризации, определяемая уравнением (2), а P_{dyn} — динамическая добавка к поляризации, которая и приводит к увеличению ΔT при косвенных измерениях. Уравнение адиабаты в теории Ландау–Гинзбурга имеет вид [3]

$$T - T_0 = \frac{a_0}{\kappa} (P^2 - P_0^2), \quad (5)$$

где κ — некоторая постоянная, а T_0 и P_0 — начальная температура и поляризация соответственно. Экспериментально зависимость (5) подтверждалась различными авторами [3–7]. Таким образом, уравнение (2) пригодно для описания квазистатических процессов, а для динамических процессов следует использовать (3). В непосредственной близости

от точки Кюри в левую часть этого уравнения следует добавить еще слагаемые, учитывающие пироток и пьезоток [10].

Основной проблемой при создании охладителей является организация термодинамического цикла. В адиабатических условиях итоговое изменение температуры при наложении и снятии электрического поля равно 0. Следовательно, нужно реализовать неадиабатические процессы (изотермический, с постоянной E или P). Адиабатичность будет нарушаться, например, если использовать тепловые ключи или учесть теплообмен с окружающей средой и неоднородность распределения температуры в образце [1,2,11,12]. Для BaSrTiO_3 (BST) проведенные численные расчеты [11,12] показали, что после 1000 циклов переключений система переходит в установившийся температурный режим, когда температура колеблется около своего среднего значения, меньше исходного на 20 К. Измерения температуры при периодическом изменении электрического поля были проведены Г. Вайсманом [3]. В первом цикле при приложении электрического поля температура образца увеличивалась на 0.043 К, при снятии — уменьшалась на 0.046 К, т.е. итоговое изменение температуры за цикл составляло $\delta T = 0.003$ К. Качественно подобная зависимость предсказана в [4]. Величину ЭКЭ позволяет повысить использование многослойных структур. Так, согласно [13], при частоте 1 Нз второй слой ЭК-материала увеличивает ЭКЭ для керамики BST на 2.5 К.

В данной работе используется дополнительная зависимость поляризации P от вспомогательного параметра, в качестве которого может выступать или магнитное поле (магнитоэлектрический эффект), или механическое напряжение. Рассмотрим свободную энергию вида

$$F = F_0(T) + \frac{aP^2}{2} + \frac{bP^4}{4} - EP + \alpha\eta P^2 + \frac{B\eta^2}{2} - \eta\sigma. \quad (6)$$

Здесь $F_0(T)$ — функция T , η — второй (после P) параметр порядка, σ — внешнее поле, α , β — постоянные. В дальнейшем под η будем подразумевать деформацию, под σ — упругое напряжение, тогда β — модуль упругости, α — пьезоэлектрический модуль. Для кристаллов α , β , η , σ являются тензорными величинами [14]. Свободная энергия (6) описывает квадратичный по P пьезоэффект. Условия минимальности (6) позволяет выписать систему уравнений

$$(2\alpha\eta + a)P + bP^3 = E, \quad \alpha P^2 + \beta\eta = \sigma \quad (7)$$

для определения параметров порядка P и η через известные величины E и σ . При $\alpha = 0$ второе уравнение (7) описывает обычный закон Гука. Исключив η из второго уравнения (7), получаем

$$\left(2\frac{\alpha}{\beta}\sigma + a\right)P + \left(b - \frac{2\alpha^2}{\beta}\right)P^3 = E, \quad (8)$$

которое определяет зависимость поляризации от E , η и σ . Найдем энтропию $S = -\frac{\partial F}{\partial T}$, теплоемкость $C_E = -T\left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2}\right)_E$. Обозначив $F_0''(T) = \kappa$, получим выражение для ЭКК:

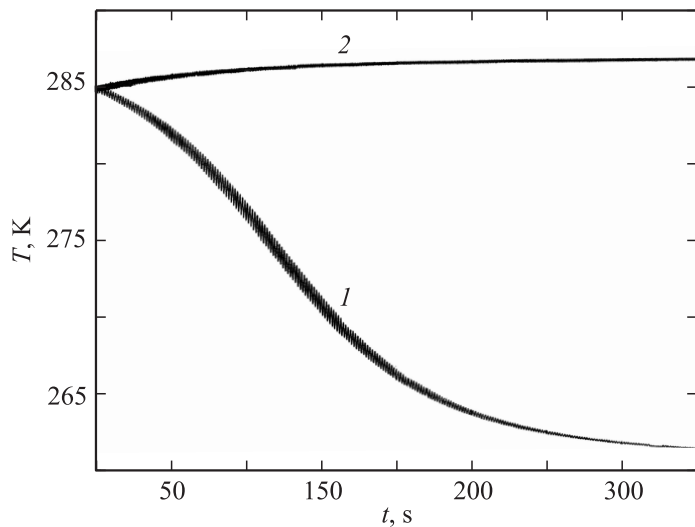
$$\gamma(T, \sigma) = \frac{pP(T, \sigma)}{k + a_0 pP(T, \sigma)}. \quad (9)$$

Из приведенных формул вытекает зависимость ЭКК γ от σ . Согласно расчетам [15] для сжатой керамики BST, $\gamma_c \approx 0.6_{free}$, где γ_{cl} и γ_{free} — ЭКК для сжатой и свободной керамики. Для BaTiO₃ — $\gamma_c \approx 0.8_{free}$ [5]. Важно отметить, что процесс изменения внешнего поля может происходить изотермически (барокалорическим эффектом пренебрегаем), что позволяет организовать наиболее эффективный из термодинамических циклов — цикл Карно. На предварительно сжатый образец подается электрическое поле, и он адиабатически нагревается. На втором этапе внешнее давление изотермически уменьшается до 0, на третьем — электрическое поле снимается, на четвертом — образец изотермически сжимается. Изменение температуры образца за цикл δT можно точно вычислить по приведенным формулам (8), (5), (1), а качественно можно оценить через ΔT . Выбрав $\gamma_{cl}/\gamma_{free} = 0.8$, находим $\delta T = 0.2\Delta T$, что существенно превышает соответствующую величину в отсутствие управляющего механического напряжения ($\delta T = 0.01 - 0.02\Delta T$ для численных расчетов [11–13], $\delta T = 0.05\Delta T$ для экспериментальных данных [3]).

Так как с технологической точки зрения организация цикла Карно является трудной задачей, то рассмотрим более простой случай периодического изменения электрического поля и внешних сил. $E = E_0 \sin \omega t$, $\sigma = \sigma_0 \sin(\omega t + \varphi)$, где E_0 , σ_0 — амплитуды, ω — частота, φ — сдвиг фаз. Тогда ЭКК может быть представлен в виде

$$\gamma \approx \gamma_0(1 + \gamma_1 \sin(\omega t + \varphi)), \quad (10)$$

где γ_0 , γ_1 , ψ — некоторые не зависящие от времени параметры. Результаты численного решения уравнений (1), (10) для керамики



Зависимость температуры керамики PMN–PT от времени при периодическом изменении электрического поля и внешних сил: 1 — при фазовом сдвиге $\varphi = \pi$, 2 — при фазовом сдвиге $\varphi = 0$.

PMN–PT (магнониобат–титанат свинца) приведены на рисунке, из которого видно, что разность между начальной и установившейся температурами сильно зависит от сдвига фаз и может происходить либо нагрев, либо охлаждение образца.

Таким образом, при согласованном изменении электрического поля и внешнего давления можно добиться увеличения ЭКЭ в 5–10 раз. Аналогично можно использовать давление для воздействия на МКЭ. Как показано в [16], в монокристаллах $\text{La}_{0.69}\text{Ca}_{0.31}\text{MnO}_3$ давление 1 GPa повышает температуру фазового перехода на 25 K, что приводит к уменьшению магнитокалорического коэффициента более чем в 2 раза. Существуют различные варианты выбора параметра η и внешней силы σ . В пьезомагнетике можно создавать давление при приложении магнитного поля. Давление можно получать и за счет второго слоя пьезоэлектрика при подаче на него напряжения E_2 , согласованного с E . Возможен вариант, когда барокалорический эффект управляется электрическим полем. Также можно использовать мультиферроики, для которых калорический эффект зависит не только от основных

параметров (температуры и напряженности), но и от какого-либо другого параметра.

Данная работа выполнена при поддержке государственной аналитической программы „Развитие потенциала высшей школы 2009–2011“. Регистрационный номер 2.1.2/5063.

Список литературы

- [1] *Tishin A.M., Spichkin Y.J.* The Magnetocaloric Effect and its Applications. IOP Publishing Ltd., Bristol, UK, 2003.
- [2] *Syryavsky Y.V., Brodyansky V.M.* // *Ferroelectrics*. 1992. V. 131. P. 321.
- [3] *Wiseman C.G.* // *IEEE Trans. Electron. Devices*. 1969. V. ED-16. P. 588.
- [4] *Lawless W.N.* // *Phys. Rev.* 1977. V. 16. N 1. P. 433.
- [5] *Akcaay G., Alpay S.P., Matese J.V., Rossetti G.A.* // *Appl. Phys. Lett.* 2007. V. 90. P. 252909.
- [6] *Lu S.G., Rozic B., Zhang Q.M.* // *Appl. Phys. Lett.* 2010. V. 97. P. 162904.
- [7] *Neese B., Chu B., Lu S.G., Wang Y., Furman E., Zhang Q.M.* // *Science*. 2008. V. 321. P. 821.
- [8] *Thomson W.* // *Phil. Mag. Ser. 5*. 1878. V. 5. Issue 28. P. 4.
- [9] *Старков А.С., Пахомов О.В.* // *Письма в ЖТФ*. 2010. Т. 36. В. 2. С. 3.
- [10] *Старков А.С., Пахомов О.В., Старков И.А.* // *Письма в ЖЭТФ*. 2010. Т. 91. С. 556.
- [11] *Karmanenko S.F., Pakhomov O.V., Prudan A.M., Starkov A.S., Es'kov A.V.* // *J. Europ. Ceramic Society*. 2007. V. 27. P. 310920.
- [12] *Khodayari A., Mohammadi S.* // *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control*. 2011. V. 58(3). P. 503.
- [13] *Еськов А.В., Карманенко С.Ф., Пахомов О.В., Старков А.С.* // *ФТТ*. 2009. Т. 51. С. 1483.
- [14] *Гинзбург В.Л.* // *УФН*. 1949. Т. 38. С. 490.
- [15] *Prosandeev S., Ponomareva I., Bellaiche L.* // *Phys. Rev.* 2008. V. B78. P. 052103.
- [16] *Sun Y., Kamarad J., Arnold Z., Kou Z., Cheng Z.* // *Appl. Phys. Lett.* 2006. V. 88. P. 102505.