

УДК 537.226.4 : 536.483

© 1992

РАЗМЕРНЫЙ ЭФФЕКТ ЭЛЕКТРОКАЛОРИЧЕСКОГО ОХЛАЖДЕНИЯ СТРУКТУР НА ОСНОВЕ ТИТАНАТА СТРОНЦИЯ

К. Е. Борисовский, А. И. Дедык, А. М. Прудан

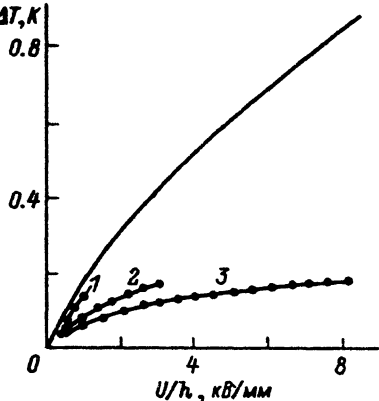
Проведено экспериментальное исследование электрокалорического изменения температуры образцов различной толщины на основе титаната стронция. Обнаружено снижение эффекта охлаждения при переходе к структурам меньшей толщины. Предложена и проанализирована феноменологическая модель элемента, учитывающая формируемый в пластине внешним источником объемный заряд. Определены характерные черты распределения объемного заряда, остаточного поля и зависимость энергетической характеристики поля от воздействовавшего напряжения.

Реакция сегнетоэлектриков на воздействие электрического поля представляет сложное сочетание откликов разной физической природы, в том числе возникает изменение энтропии материала. Вариация электрического поля в сегнетоэлектрике, находящемся в адиабатических условиях, сопровождается его электрокалорическим (ЭК) нагревом или охлаждением. Зависимость ЭК изменения температуры ΔT_0 титаната стронция от разности потенциалов внешнего поля теоретически обоснована в [1]. Там же проведена экспериментальная проверка результатов расчета, показавшая их адекватность только для плоскопараллельных структур толщиной $h \gg 2$ мм. Для более тонких структур величина ΔT отличается от расчетной.

Электрокалорический эффект имеет экстенсивный характер и количественное его проявление не зависит от геометрических размеров образца. Экспериментальные данные [1] свидетельствуют о чувствительности ΔT к толщине структуры. В процессе эксперимента образец отключается от источника и его электроды закорачиваются. После коммутации внешняя цепь обеспечивает нулевую разность потенциалов ($U = 0$) между электродами. Анализ возможных причин расхождения теории и эксперимента показывает, что при интерпретации результатов измерений использовалось предположение, не соответствующее действительности. Оно заключалось в том, что условие $U = 0$ отождествлялось с отсутствием макроскопического электрического поля (остаточного поля) в материале пластины.

Остаточная поляризация в монокристаллическом титанате стронция обнаружена экспериментально [2]. Еще существование связано с присутствием в материале объемного заряда (ОЗ). Представление об образовании ОЗ под действием источника используется для объяснения гистерезиса вольт-фарадных характеристик [3] и токов термостимулированной деполяризации [4]. Потеря локальной электронейтральности титанатом стронция в результате перераспределения или накопления заряда является специфической формой отклика реальных кристаллов на воздействие электрического поля. Закономерности отклика в настоящее время мало изучены. В частности, отсутствуют данные о взаимосвязи характеристик остаточного и воздействовавшего полей, о величине заряда. Гипотезы о пространстве объемного заряда в SrTiO_3 предполагают как однородное [5], так и

Рис. 1. Зависимость ЭК изменения температуры плоскопараллельных структур на основе титаната стронция от напряжения внешнего поля при $T = 18$ К. $h = 2$ (1), 0.59 (2), 0.25 мм (3).



неоднородное [6] его распределение. Неоднозначность представлений о распределении поля исключает возможность точного прогнозирования ЭК изменения температуры структур. Необходимы дополнительные данные, устраняющие эту неопределенность. В работе представлены результаты исследования ЭК охлаждения структур на основе пластин SrTiO_3 разной толщины, которые, как нам представляется, уточняют картину распределения поля.

1. Электрокалорическое охлаждение пластин титаната стронция

Объектом исследования служила плоскопараллельная структура металл—пластина монокристаллического SrTiO_3 —металл с геометрией $8.5 \times 8.5 \times h$ мм. С помощью термопары, один спай которой размещался на теплоизолированной структуре, а другой—на изотермическом экране, фиксировалось изменение температуры элемента относительно окружающей среды. Оно возникало как при подключении электродов структуры к внешнему источнику (ЭК нагрев), так и после отключения от источника с последующим закорачиванием электродов (ЭК охлаждение). Изменения температуры при нагреве и охлаждении отличались незначительно, что подтверждало их электрокалорическую природу.

Неидеальность теплового контакта спай термопары—образец и конечная теплопроводность токовыводов структуры и проводников термопары приводили к тому, что начиная с момента времени окончания переключений сигнал с термопары нарастал и далее медленно уменьшался до нуля. После каждой коммутации фиксировалась полная зависимость от времени сигнала термопары. Последующая ее аппроксимация функцией, полученной из решения задачи теплообмена между структурой и окружающей средой, обеспечивала получение численного значения искомой величины (ΔT).

Экспериментально исследовались зависимость изменения температуры образца от разности потенциалов внешнего поля U между электродами. Результаты исследования структур с толщиной пластин $h = 2—0.25$ мм при $T = 18$ К приведены на рис. 1. Для сопоставимости характеристик здесь в качестве аргумента использовано отношение разности потенциалов к толщине структуры. Сплошной кривой на рис. 1 представлен график функции $\Delta T_0 (U/h)$ [1], описывающей ЭК охлаждение структур с однородным распределением поля в SrTiO_3 . Отличие экспериментальных характеристик от расчетной состоит в том, что при переходе к структурам меньшей толщины зависимость $\Delta T (U/h)$ выполаживается и отношение $\Delta T_0 / \Delta T$ возрастает.

Монотонное уменьшение величины ΔT при утоньшении пластины можно рассматривать как проявление размерного эффекта ЭК охлаждения реальных образцов. Причина размерного эффекта, вероятно, состоит в том, что замыкание электродов не сопровождается быстрым исчезновением макроскопического поля в пластине. Электрический заряд, распределенный по толщине пластины с плотностью $\rho(x)$, возникает в присутствии внеш-

него источника. В одномерном случае индукция поля в SrTiO_3 имеет однородную и неоднородную составляющие

$$D(x) = D(0) + \int_0^x \rho(x) dx. \quad (1)$$

После коммутации возникнут локальные изменения температуры материала пластины

$$\Delta T(x) = \frac{T}{2c_V} \frac{\partial a}{\partial T} (D_H^2(x) - D_K^2(x)), \quad (2)$$

где T — исходная температура образца; c_V — теплоемкость единицы объема SrTiO_3 ; a — малосигнальная диэлектрическая восприимчивость; $D_H(x)$, $D_K(x)$ — локальные значения индукции поля соответственно перед коммутацией и после нее. Состояние образца в тепловом и электрическом отношении становится неравновесным. Теплообмен между частями пластины закончится раньше, чем произойдет выравнивание температур образца и окружающей среды. Термопара зарегистрирует среднее по пластине изменение температуры ($\overline{\Delta T}$)

$$(\overline{\Delta T}) = h^{-1} \int_0^h \Delta T(x) dx. \quad (3)$$

Подстановка (2) в (3) и несложные преобразования допускают следующее определение для искомой величины:

$$\overline{\Delta T} = \frac{T}{2c_V} \frac{\partial a}{\partial T} (d_H^2 - d_K^2), \quad (4)$$

где d_H , d_K — усредненные по толщине пластины значения индукции соответственно до и после коммутации.

Переход структуры в новое состояние (без поля) сопровождается релаксацией зарядов, находящихся внутри пластины (OЗ) и на электродах. Отметим, что заряды на электродах обеспечивают нулевое поле во внешней цепи короткозамкнутой структуры. Миграция зарядов вызывает изменение усредненной индукции остаточного поля d_K . Измеренные значения $\overline{\Delta T}$ зависят от того, как соотносятся длительности процессов выравнивания температуры в системе образец—окружающая среда Δt_1 релаксации зарядов Δt_2 . При $\Delta t_1/\Delta t_2 \gg 1$ величина $\overline{\Delta T}$ максимальна и близка к ΔT_0 ; при $\Delta t_1/\Delta t_2 \ll 1$ измерения покажут заниженные значения $\overline{\Delta T} < \Delta T_0$.

Экспериментальная установка, на которой проведены измерения, обеспечивала $\Delta t_1 \approx 10$ с. Релаксация заряда в высокоомных кристаллах SrTiO_3 при низких температурах представляет собой более длительный процесс [3]. Для исследовавшихся образцов отношение $\Delta t_1/\Delta t_2$, по-видимому, соответствует случаю $\Delta t_1/\Delta t_2 \ll 1$ и измеренные значения должны находиться в области $\overline{\Delta T} < \Delta T_0$. Последнее согласуется с экспериментальными данными.

Отсутствие информации о величине заряда и его распределении исключает возможность определения индукции остаточного поля d_K с помощью соотношения (4) и данных рис. 1. Предварительно можно лишь заключить, что индукция d_K возрастает при уменьшении толщины пластины и значения d_H и d_K совпадают по порядку величины.

Зададим взаимосвязь между локальными значениями напряженности и индукции макроскопического поля в сегнетоэлектрике, находящемся в параэлектрической фазе, в виде ограниченного степенного ряда

$$E(x) = aD(x) + bD^3(x), \quad (5)$$

где b — константа диэлектрической нелинейности. Интегрирование (5) по толщине пластины для структуры, подключенной к внешнему источнику, и структуры с замкнутыми электродами позволяет получить уравнения, связывающие приложенную разность потенциалов U с усредненными значениями индукции

$$d_n^3 + [ab^{-1} + 3(\overline{g - \bar{g}})^2] d_n + (\overline{g - \bar{g}})^3 - (bh)^{-1}U = 0, \quad (6)$$

$$d_k^3 + [ab^{-1} + 3(\overline{g - \bar{g}})^2] d_k + (\overline{g - \bar{g}})^3 = 0, \quad (7)$$

где $g(x) = \int_0^x \rho dx$ — неоднородная составляющая индукции поля в пластине; $\bar{g} = h^{-1} \int_0^h g dx$ — ее среднее значение; $(\overline{g - \bar{g}})^n$ — среднее значение разности между локальной индукцией ($D(x)$) и ее средним значением d в степени n ($n=2,3$). При выводе соотношений (6), (7) использовано приближение квазистационарности остаточного поля ($g = \text{const}(t)$).

Система из уравнений (4), (6), (7) является неполной. Приближение сильного внешнего и остаточного электрического полей

$$[(\overline{g - \bar{g}})^3]^2, [(\overline{g - \bar{g}})^3 - (bh)^{-1}U]^2 \gg [ab^{-1} + 3(\overline{g - \bar{g}})^2]^3 \quad (8)$$

позволяет сократить число неизвестных до трех и представить ее решение в виде

$$\frac{\Delta T}{\Delta T_0} \left(\frac{U}{bh} \right)^{2/3} = \left[\frac{U}{bh} - (\overline{g - \bar{g}})^3 \right]^{2/3} - [(\overline{g - \bar{g}})^3]^{2/3}, \quad (9)$$

где ΔT_0 — изменение температуры образца при однородном распределении поля в пластине. Уравнение (9) и экспериментальные данные $\Delta T(U/h)$ вскрывают взаимосвязь между характеристиками остаточного $(\overline{g - \bar{g}})^3$ и воздействовавшего U электрических полей. Отметим, что величина $(\overline{g - \bar{g}})^3$ с точностью до множителя bh характеризует эффективную разность потенциалов между электродами структуры, при которой индукция поля в пластине равна ее среднему значению d_k .

На рис. 2 представлены результаты решения уравнения (9). Для образцов с $h = 250$ мкм в сильных полях ($U/h > 2 \cdot 10^6$ В/м) зависимость $(\overline{g - \bar{g}})^3$ от напряжения линейна. Для структур большей толщины ограниченные возможности установки ($U < 2$ кВ) не позволили в достаточной мере реализовать условие (8). Однако и для образцов с $h = 590$ мкм просматривается тенденция асимптотического выхода зависимости на линейный участок. Представляется, что в сильных полях утверждение вида

$$h^{-1} \int_0^h (\overline{g - \bar{g}})^3 dx \sim U \quad (10)$$

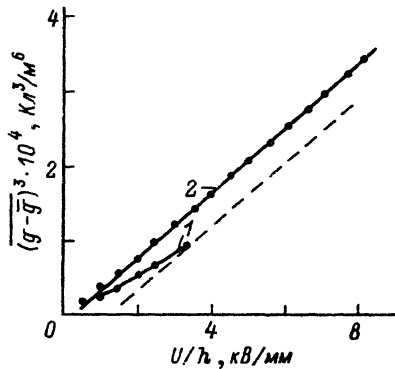


Рис. 2. Зависимость среднего значения куба нерегулярной составляющей индукции поля в SrTiO_3 от внешнего напряжения при $T = 18 \text{ К}$. $h = 0.59$ (1), 0.25 мм (2).

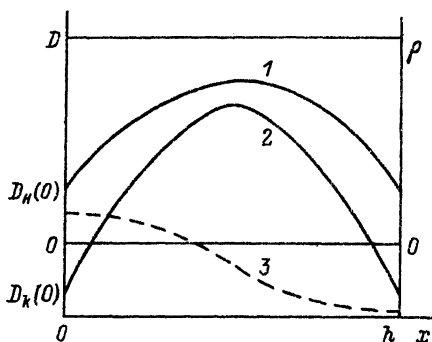


Рис. 3. Характерные черты распределения электрического поля по толщине пластины.

1 — $D_n(x)$ в структуре, подключенной к источнику; 2 — $D_k(x)$ в структуре с замкнутыми электродами; 3 — $\rho(x)$.

обладает необходимой достоверностью. Оно свидетельствует о линейной связи между энергетическими характеристиками остаточного и воздействовавшего электрического полей.

Информация, представленная на рис. 2, позволяет конкретизировать общие черты распределения поля в пластине структуры, электроды которой подключены к внешнему источнику. При однородном распределении заряда в материале пластины величина $(g - \bar{g})^3$ тождественно равна нулю. Экспериментальные данные (рис. 2) противоречат этому и дают основание исключить из рассмотрения случай однородного распределения ОЗ и соответственно заряженности пластины в целом. Для дальнейшего используем приближение в следующей формулировке:

$$\left| D^{-1}(0) \int_0^h \rho dx \right| \ll 1. \quad (11)$$

Из него, в частности, следует близость значений индукций ($D(0) \approx D(h)$) и знаковой одинаковости разностей $(D(0) - d)$, $(D(h) - d)$ на границах пластины.

Подынтегральная функция в левой части (10) знакопеременна на интервале $x \in [0 \dots h]$ и при выполнении условия

$$(D(0) - d) / (D(h) - d) > 0 \quad (12)$$

четное количество раз проходит через нуль. Последнее означает, что функция $(g - \bar{g})^3$ имеет экстремумы, положение которых, как следует из анализа, совпадает с точками, вблизи которых титанат стронция электронейтрален ($\rho = 0$).

Ограничимся рассмотрением простейшего варианта функции $(g - \bar{g})^3$ с одним экстремумом. Для разрешения вопроса о максимуме или минимуме ее значения в этой точке используем информацию о сквозной электропроводности структур на основе SrTiO_3 [7]: сопротивление приконтактных областей составляет незначительную часть от сопротивления внутренней области пластины. Из нее и условия непрерывности тока сквозной проводимости следует, что напряженности и индукции поля на границах не превышают их значения во внутренних частях пластины. Точка экстремума соответствует положению максимума индукции электрического поля.

Распределение поля в тонких пластинах SrTiO_3 имеет следующий вид: напряженность (индукция) поля возрастает при удалении от поверхностей, достигая максимума в глубине пластины. Объемный заряд, обеспечивающий такое поле,

распределен по пластине неоднородно. Знак заряда в приэлектродной части соответствует знаку заряда на электроде («прорастание» электрода), а модуль объемной плотности его ρ уменьшается при переходе в более глубинные области. Наиболее вероятным типом функции $\rho(x)$ является знакопеременная на интервале $(0 \dots h)$ функция.

Рис. 3 иллюстрирует характерные черты распределения индукции поля в SrTiO_3 при подключенном к структуре источнике D_n и в короткозамкнутой структуре D_k . Подчеркнем, что масштабы по осям нелинейны. Предлагаемый вариант распределения поля способен обосновать и тот экспериментальный факт, что стационарное распределение ОЗ формируется под действием источника быстрее, чем релаксирует заряд в короткозамкнутой структуре. В присутствии источника заряды накапливаются в результате дрейфа носителей в электрическом поле, напряженность которого отлична от нуля во всех частях пластины. В короткозамкнутой структуре существуют области с нулевым макроскопическим полем. Транспорт заряда через эти области может осуществляться только в результате диффузии носителей.

В заключение отметим наиболее существенные, на наш взгляд, результаты исследования. При утоньшении пластины SrTiO_3 наблюдается устойчивое снижение ЭК охлаждения плоскопараллельных структур. Размерный эффект ЭК охлаждения вызван медленной по сравнению с теплообменом в системе «образец—окружающая среда» релаксацией макроскопического поля. Среднее значение индукции остаточного поля возрастает при уменьшении толщины пластины. Эффективная разность потенциалов остаточного поля в SrTiO_3 при $T=18$ К пропорциональна разности потенциалов воздействовавшего поля. При подключенном к структуре источнике сторонний заряд локализован не только на электродах. Часть его проникает во внутренние области пластины («прорастание» электрода), где он распределяется существенно неоднородно. Координатная зависимость $\rho(x)$ относится к классу знакопеременных функций.

Список литературы

- [1] Борисовский К. Е., Прудан А. М. // ФТТ. 1989. Т. 31. № 8. С. 456—459.
- [2] Lawless W. N., Radebaugh R., Siegarth J. D., Marrow A. J. // *Ferroelectrics*. 1980. V. 27. P. 205—211.
- [3] Вендик О. Г., Дедык А. И., Дмитриева Р. В. // ФТТ. 1984. Т. 26. № 3. С. 684—689.
- [4] Кунин В. Я., Цикин А. М., Штурбина П. А. // ФТТ. 1973. Т. 15. № 11. С. 3417—3419.
- [5] Вендик О. Г., Дедык А. И., Зайончковский А. Я., Смурова Н. А. // Изв. вузов. Физика. 1982. № 3. С. 68—71.
- [6] Hochli H. T., Boatner L. A. // *J. Phys. C: Sol. St. Phys.* 1977. V. 10. P. 4319—4333.
- [7] Дедык А. И., Прудан А. М., Тер-Мартirosян Л. Т. // ФТТ. 1985. Т. 27. № 6. С. 1615—1619.

Электротехнический институт
им. В. И. Ульянова (Ленина)
Санкт-Петербург

Поступило в Редакцию
26 сентября 1991 г.