

05

Влияние динамической поляризации сегнетоэлектрика на величину изменения температуры при электрокалорическом эффекте

© А.С. Старков, О.В. Пахомов

Санкт-Петербургский государственный университет низкотемпературных и пищевых технологий
E-mail: Oleg.cryogenics@gmail.com

Поступило в Редакцию 9 июня 2009 г.

Исследования электрокалорического (ЭК) эффекта в сегнетоэлектриках представляют интерес не только для технических приложений, но также важны и для адекватного описания электрофизических свойств сегнетоэлектрических пленок, и для анализа динамики их переключения. В данной работе разработан теоретический подход, основанный на модели Ландау–Халатникова, который позволяет описать не только наличие динамической спонтанной поляризации, но и влияние динамической поляризации на характер температурной зависимости ЭК-эффекта.

В последние годы электрокалорический (ЭК) эффект в сегнетоэлектрических материалах активно исследуется в ряде ведущих лабораторий [1–5]. Различия в экспериментальных способах, методиках измерений и объектах исследования не позволяют в настоящее время определить реальные возможности использования ЭК-эффекта для создания твердотельных охлаждающих устройств. Построение теоретического подхода для описания изменения температуры при ЭК-эффекте в

случае периодического изменения напряженности электрического поля является, на наш взгляд, актуальной задачей.

Классическая формула для расчета электрокалорического эффекта имеет вид

$$\Delta T = -T \int_{E_I}^{E_F} \frac{1}{\rho C_E} \frac{dP}{dT} dE, \quad (1)$$

где ΔT — изменение температуры образца относительно T , C_E — теплоемкость при постоянной напряженности, ρ — плотность, $P = P(T, E)$ — поляризация, E_I и E_F — начальная и конечная напряженность соответственно.

Формула (1) написана в адиабатическом приближении и позволяет достаточно точно описать ЭКЭ образца при квазистатическом изменении напряженности электрического поля E [6]. В случае теплообмена образца с окружающей средой в нем возникает неоднородное распределение температуры и уравнение (1) для ЭК-элемента должно быть заменено на более сложное выражение [4,7–9], в котором учитываются тепловые релаксационные процессы.

В данной работе мы исследуем влияние на электрокалорический эффект поляризационной релаксации для случая периодического изменения электрического поля, причем характерное время релаксации поляризации мы будем считать малой величиной по сравнению с периодом колебаний напряженности электрического поля.

Динамическое уравнение, связывающее E и P для сегнетоэлектриков, было написано в 1953 г. Л.Д. Ландау и И.М. Халатниковым [10] и имеет вид

$$\alpha \frac{dP}{dt} = E(t) - aP - bP^3, \quad (2)$$

где $a = a_0(T - T_C)$, α , a_0 , b — постоянные, T_C — температура Кюри. С физической точки зрения изменение поляризации эквивалентно наличию тока $J = \frac{\partial P}{\partial t}$, который в свою очередь вызывает появление динамической напряженности $E_{D_{\text{dyn}}} = \alpha J$, где α — эффективное „внутреннее сопротивление“. Зависимость напряженности электрического поля от времени будем считать гармонической — $E(t) = E_0 \sin(\omega t)$, где E_0 — амплитуда, а ω — частота. Для дальнейшего анализа введем характерное время релаксации — t_R , которое определим как — $t_R = \frac{\alpha}{|a|}$. Введем также малый параметр s из соотношения $s = \omega \cdot t_R$, причем

будем полагать что $s \ll 1$. Тогда, используя принятые обозначения, перепишем уравнение (2) в безразмерном виде

$$s \cdot \frac{dy}{dx} = -\text{sign}(a)y - y^3 + e_0 \cdot \sin(x), \quad (3)$$

причем параметры данного уравнения $y = \sqrt{\frac{b}{|a|}} \cdot P$, $e_0 = \frac{E_0}{|a|} \sqrt{\frac{b}{|a|}}$ и $x = \omega \cdot t$ являются безразмерными величинами.

Будем искать решение уравнения (3) для случая установившегося режима, когда неважны начальные условия [11], в виде ряда по степеням малого параметра s ,

$$y = \sum_{n=0}^{\infty} y_n(x) \cdot s^n. \quad (4)$$

Тогда при подстановке ряда (4) в уравнение (3) и приравнении коэффициентов при одинаковых степенях s получим рекуррентную последовательность уравнений для определения коэффициентов $y_n(x)$. Самое старшее уравнение, полученное при объединении членов, не содержащих s , имеет вид

$$\text{sign}(a)y_0 + y_0^3 - e_0 \cdot \sin(x) = 0 \quad (5)$$

и совпадает со стационарным уравнением Ландау–Гинзбурга. В качестве y_0 при $T > T_C$ выбираем любой из трех корней уравнения (5), обладающих свойством устойчивости, или единственный корень при $T > T_C$.

Из последующего уравнения, которое получено при приравнении коэффициентов при s , находим член ряда (4) с номером 1 из выражения — $y_1 = -\frac{y_0'}{\text{sign}(a)+3y_0^2}$. Члены ряда (4) с номером больше единицы легко находятся из последующих уравнений. Ограничиваясь первыми двумя членами ряда (4), получаем следующую приближенную формулу для поляризации:

$$P(t) \approx P_0(t) + P_1(t), \quad (6)$$

где P_0 — квазистатическая поляризация, определяемая из уравнения Гинзбурга–Ландау, а P_1 — динамическая поправка к P_0 , имеющая вид

$$P_1(t) = -\frac{\omega a E_0 \cos(\omega \cdot t)}{(a + 3bP_0^3)^2}. \quad (7)$$

Здесь следует отметить, что формулы (6) и (8) остаются справедливыми в окрестности точки Кюри, но неприменимы вблизи точки

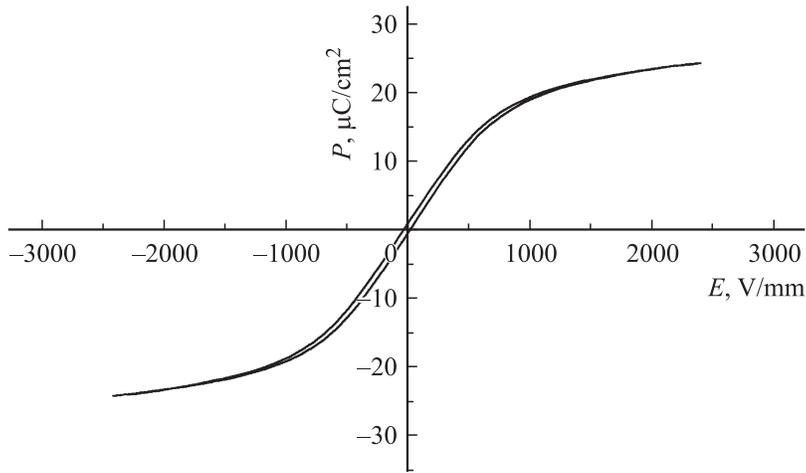


Рис. 1. Гистерезис для керамики в парафазе для керамики $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{PbTiO}_3$ по данным работы [12].

переключения, где $P_0^2 = -\frac{a}{3b}$. Данные формулы легко обобщаются на случай произвольной зависимости P от напряженности поля E . А именно для уравнения вида

$$s \frac{dP}{dt} = F(P, E(t), t), \quad (8)$$

где $F(P, E(t), t)$ — произвольная функция, например, $F(P, E(t), t)$ — многочлен более высокой степени, чем в уравнении (2). Асимптотика решения уравнения (8) в установившемся режиме будет иметь вид

$$P(t) = P_0(t) + s \frac{P_0'(t)}{\frac{\partial F(P, E(t), t)}{\partial P}} + O(s^2). \quad (9)$$

Проанализируем полученный результат. Во-первых, формулы (6) и (7) позволяют описать наличие гистерезиса в парафазе (при $T > T_C$). В этом случае при $T > T_C$ решение уравнения (5) будет единственным и наблюдаемый в экспериментальной работе [12] гистерезис, изображенный на рис. 1, легко объясняется поправкой (7). При заданном значении

$E(t) \sim \sin(x)$ поправка (7) может принимать два значения, которые отличаются знаком входящего в формулу $\cos(x)$, что и приводит к наличию двух ветвей графика зависимости $P(E)$ или к петле гистерезиса. Полученные в работе [12] экспериментальные данные позволяют определить параметр релаксации α для исследуемого сегнетоэлектрика.

Если ввести обозначения для поляризации при $E = 0$, как P_U и P_D , $P_U > P_D$, то находим $P_0|_{E=0} = 0$ и $\alpha = \frac{a^2(P_U - P_D)}{2\omega E_0}$.

Во-вторых, наличие полученной нами поправки (7) приводит к дополнительной зависимости диэлектрической проницаемости от частоты.

В-третьих, динамическая спонтанная поляризация может быть определена как $P_{SDyn} = P(E = 0)$, т.е. через значение поляризации в точке пересечения гистерезисной кривой $P(E)$ с осью P . Тогда по формуле (7) получим

$$P_{SDyn} - P_S = \frac{\alpha\omega E_0}{a^2},$$

где P_S — статическая спонтанная поляризация, причем $P_S = \sqrt{\frac{-a}{b}}$ при $a < 0$, $T < T_C$ и $P_S = 0$ при $T > T_C$.

Таким образом, динамическая спонтанная поляризация всегда больше статической. В частном случае, для парафазы, когда $P_S = 0$, будет существовать динамическая поляризация P_{SDyn} , обусловленная периодическим изменением электрического поля.

В-четвертых, поскольку формула (1) для расчета электрокалорического эффекта получена в квазистатическом приближении, в ней используется статическая поляризация P_0 . Следовательно, при подстановке в формулу (1) вместо P_0 , динамической поляризации $P_1 = P_{Dyn}$, будет получено завышенное значение величины электрокалорического эффекта, как, например, в работе [2], причем максимум ЭК-эффекта в этом случае будет смещаться в сторону увеличения температуры.

Этот факт был установлен в работе [1], где разность результатов, полученных расчетным путем через P_{Dyn} и экспериментальным путем, оценивалась в 15–20% в зависимости от температуры. На рис. 2 представлена типичная зависимость изменения температуры ΔT при электрокалорическом эффекте для керамики $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{PbTiO}_3$ от температуры T по данным работы [12], причем кривая 2 получена авторами путем пересчета температурной зависимости спонтанной поляризации, а кривая 1 — из измерения ΔT при электрокалорическом эффекте для данной керамики [12].

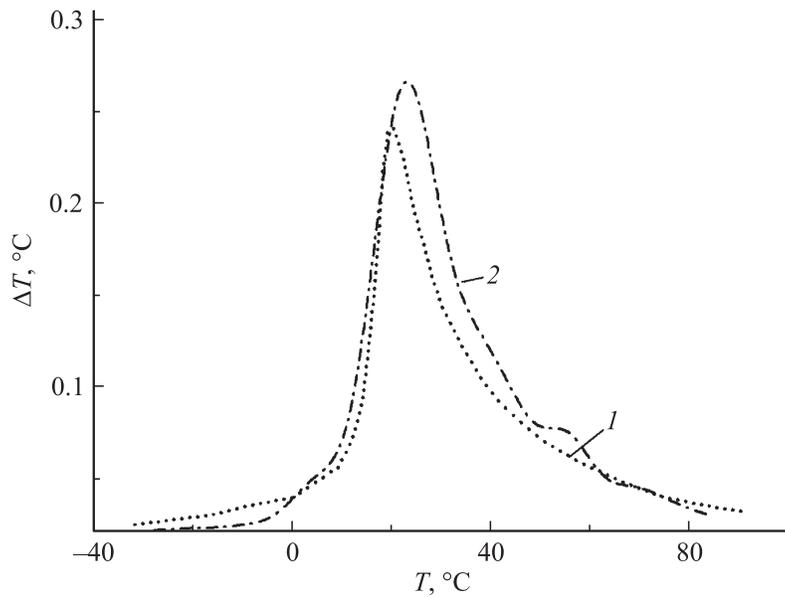


Рис. 2. Температурная зависимость электрокалорического эффекта ΔT для керамики $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{PbTiO}_3$ по данным работы [12].

Представленный в настоящей работе теоретический подход, основанный на модели Ландау–Халатникова, показывает, что для адекватного описания электрокалорического эффекта или изменения температуры сегнетоэлектрика в переменном электрическом поле необходимо, согласно выражению (6), использовать временную зависимость для поляризации. Использование же квазистатической модели в данном случае является, по нашему мнению, некорректным и приводит к ошибочным результатам.

В заключение авторы выражают признательность Ю. Хагебергу (Финляндия) за представленные экспериментальные результаты.

Данная работа выполнена при поддержке государственной аналитической программы „Развитие потенциала высшей школы 2009–2010“. Регистрационный номер 2.1.2/5063.

Список литературы

- [1] Neese B. et al. // Appl. Phys. Lett. 2009. V. 94. P. 042910.
- [2] Mischenko A.S., Zhang Q., Scott J.F., Whatmore R.W., Marhur N.D. // Science. 2006. V. 311. P. 1270.
- [3] Guyomar D., Sebald G., Guiffard B., Seveyrat L. // J. Physics D: Appl. Phys. 2006. V. 39. P. 4491.
- [4] Старков А.С., Карманенко С.Ф., Пахомов О.В., Еськов А.В., Семикин Д., Hagberg J. // ФТТ. 2009. Т. 51. В. 7. С. 1422–1427.
- [5] Qiu J.H., Jiang Q. // J. Appl. Phys. 2009. V. 105. P. 034110.
- [6] Аксау G., Alpay S.P., Mantese J.V., Rossetti G.A. // Appl. Phys. Lett. 2007. V. 90. P. 252909.
- [7] Marvan M., Jonscher A.K., Fahnrich J. // J. Europ. Ceramic Society. 2001. V. 21. P. 1345.
- [8] Karmanenko S.F., Pakhomov O.V., Prudan A.M., Starkov A.S., Es'kov A.V. // J. Europ. Ceramic Society. 2007. V. 27. P. 3109.
- [9] Пахомов О.В., Старков А.С., Карманенко С.Ф., Еськов А.В. // Вестник Международной академии холода. 2007. В. 2. С. 31.
- [10] Ландау Л.Д., Халатников И.М. // ДАН СССР. 1954. Т. 96. С. 469.
- [11] Мищенко Е.Ф., Розов Н.Х. Дифференциальные, уравнения с малым параметром и релаксационные колебания. М.: Наука, 1975. 247 с.
- [12] Hagberg J., Uusimäki A., Jantunen H. // Appl. Phys. Lett. 2008. V. 92. P. 132909.