Электрокалорический отклик сегнетоэлектрика на воздействие периодического электрического поля

© А.С. Старков, С.Ф. Карманенко*, О.В. Пахомов, А.В. Еськов*, Д. Семикин*, J. Hagberg**

Санкт-Петербургский государственный университет низкотемпературных и пищевых технологий,
Санкт-Петербург, Россия
* Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет (ЛЭТИ),
Санкт-Петербург, Россия
** University of Oulu,
Oulu, Finland

E-mail: SFKarm@mail.ru

Электрокалорический (ЭК) отклик, сегнетоэлектрического конденсатора на воздействие периодического электрического поля проанализирован с помощью нестационарного уравнения теплопроводности. Рассмотрена линейная физическая модель ЭК-элемента, в которой один конец $(x = 0)$ являлся теплоизолированным, а на границе $x = l$ поддерживалась постоянная температура T_0. Воздействие периодического электрического поля на конденсатор приводит к колебаниям температуры относительно понижающегося среднего значения, достигающего насыщения. Получено сравнительно простое аналитическое выражение для распределения температуры вдоль ЭК-элемента и плотности теплового потока в установившемся режиме. В расчетах применялись результаты измерений релаксорного сегнетоэлектрика PMN–PT в области температуры фазового перехода. При частоте электрического поля 10 Hz и напряженности $2.4\,V/\mu$m формируется градиент температуры и тепловой поток ~ 150 W/cm^2.

PACS: 77.70.+a, 44.10.+i

1. Введение

В последние годы электрокалорический (ЭК) эффект в сегнетоэлектрических материалах активно исследуется в ряде лабораторий [1–7]. Вместе с этим различия в экспериментальных подходах и объектах исследований не позволяют определить реальные возможности ЭК-эффекта. Поэтому построение физической и математической модели ЭК-элемента представляется весьма актуальной задачей.

Взаимосвязь ЭК-эффекта с остаточной и индуцированной поляризацией диэлектрика исследовалось в работе [8], в которой рассматривалось решение упрощенной линеаризованной задачи теплопроводности. ЭК-эффект рассматривался как дополнительный источник диэлектрических потерь на высоких частотах. Авторы пришли к выводу, что периодическое изменение температуры, обусловленного ЭК-эффектом при гармоническом воздействии поля, вызывает появление динамической поляризации и дополнительные диэлектрические потери. Результат получен для малых вариаций температуры, когда изменением ЭК-коэффициента при воздействии электрического поля можно пренебречь.

В работе [9], посвященной теоретическому описанию термополяризационного эффекта, т.е. появлению поляризации, пропорциональной градиенту температуры, высказывается предположение о существовании обратного эффекта, приводящего к появлению в диэлектрике теплового потока, пропорционального скорости изменения поляризации. Данная гипотеза следует из принципа симметрии для кинетических коэффициентов в феноменологических соотношениях Онзагера, которые описывают термополяризационный эффект. По мнению А.К. Таганцева [9], одним из проявлений обратного эффекта является возникновение осциллирующей во времени разности температур на гранях кристалла при переменном поле.

В настоящей работе рассматривается физическая модель одиночного сегнетоэлектрического конденсатора, проявляющего ЭК-эффект, при воздействии периодического электрического поля. Представлено аналитическое решение нестационарного уравнения теплопроводности с учетом ЭК-эффекта.

2. Нестационарное уравнение для ЭК-эффекта в диэлектриках

Для исследования процессов в диэлектриках, связывающих тепловые и электрические явления, в качестве независимых переменных выбирают температуру T и напряженность электрического поля E. Тогда, согласно второму началу термодинамики $-dQ = T dS$, можем записать

$$dQ = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_E dT + T\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_T dE, \qquad (1)$$

где S — энтропия единицы объема диэлектрика, dQ — малое изменение количества тепла. Коэффициент при dT в правой части (1) можно выразить как ρC_ε, где ρ — плотность, а C_E — теплоемкость при постоянной напряженности. При вычислении изменения свободной энергии dF можно пренебречь изменением объема диэлектрика [10]. Предполагая поляризацию P известной

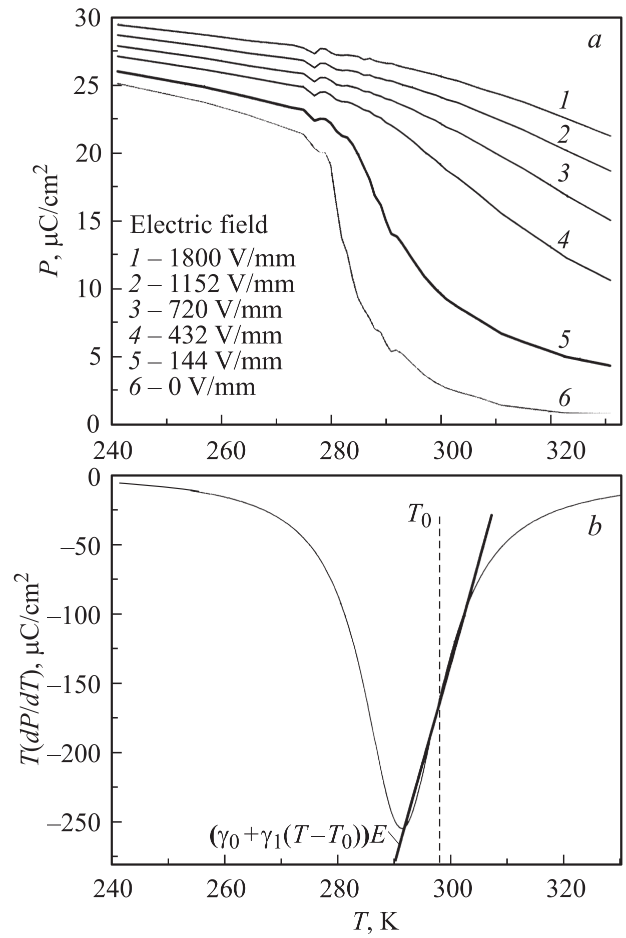

Рис. 1. Экспериментальная зависимость поляризации сегнетоэлектрика от температуры для различных значений электрического поля (a) и линеаризация зависимости производной dP/dT, построенная для линии *5* (144 V/mm) (b).

из эксперимента функцией напряженности E и температуры T, можно записать для dF [11]

$$dF = -SdT - PdE. \tag{2}$$

Из условия полного дифференциала (2) следует равенство Максвелла

$$\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_E. \tag{3}$$

С учетом равенства (3) выражение (1) примет следующий вид:

$$dQ = \rho C_E dT + T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_E dE. \tag{4}$$

Для вывода уравнения, описывающего зависимость тепловой мощности $\frac{dQ}{dt}$ от времени и температуры, приведем соотношения, связывающие $\frac{dQ}{dt}$, тепловой поток $\mathbf{J}$ и температуру T,

$$\frac{dQ}{dt} = -\mathrm{div}\mathbf{J}, \qquad \mathbf{J} = -\lambda \mathrm{grad} T, \tag{5}$$

где λ — коэффициент теплопроводности. Подставляя выражения (5) в уравнение (4), получим искомое уравнение

$$\rho C_E \frac{\partial T}{\partial t} = \mathrm{div}\,\lambda\,\mathrm{grad}\,T - T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_E \frac{dE}{dt}. \tag{6}$$

Уравнение (6) отличается от обычного уравнения теплопроводности вторым слагаемым в правой части, которое можно рассматривать как ЭК-тепловой источник, подобно работе [12]. Для малых значений напряженности поля $E \leq 3\,\mathrm{V}/\mu\mathrm{m}$ зависимость $P(E)$ является линейной $P = \frac{1}{4\pi}(\varepsilon(T) - 1)E$. Зависимость $P(T)$ также можно принять линейной, поскольку изменения температуры малы. Линейная зависимость поляризации от электрического поля выражается следующим образом:

$$T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_E = [\gamma_0 + \gamma_1(T - T_0)]\,E, \tag{7}$$

где коэффициент $\gamma = [\gamma_0 + \gamma_1(T - T_0)]$ имеет постоянную и температурно-зависимую части. На рис. 1, a приведена зависимость поляризации сегнетоэлектрика $0.87\mathrm{Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3}$–$0.13\mathrm{PbTiO_3}$ (PMN–PT) от температуры для различных значений электрического поля по результатам работы [13]. На рис. 1, b показана температурная зависимость производной, умноженная на температуру, $T(\partial P/\partial T)$ для линии *5*, а также линейная аппроксимация зависимости, которая далее применяется для построения физической модели ЭК-элемента. На рис. 1, a линия *5* соответствовала значению электрического поля 144 V/mm.

3. Физическая модель

Взаимосвязь температуры, приложенного электрического поля и поляризации диэлектрика, приведенная в (7), может исследоваться с помощью простой физической модели, изображенной на рис. 2. Диэлектрик имеет длину l и характеризуется физическими коэффициентами λ, ρ, C_E. Функция приложенного электрического поля $E(t)$ имеет период изменения A: $E(t + A) = E(t)$.

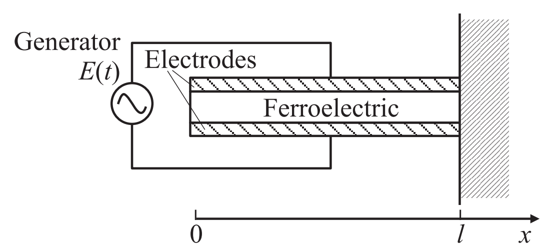

Рис. 2. Физическая модель электрокалорического элемента при действии периодического электрического поля.

Зависимость температуры от координаты x и времени t определяется следующим уравнением:

$$\rho C_E \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} - [\gamma_0 + \gamma_1 (T - T_0)] E(t) \frac{dE(t)}{dt}, \tag{8}$$

имеющим начальное и граничные условия

$$T\Big|_{t=0} = T_0, \quad \frac{\partial T}{\partial x}\Big|_{x=0}, \quad T\Big|_{x=l} = T_0. \tag{9}$$

Таким образом, принимается, что граница $x = 0$ является теплоизолированной, а на границе $x = l$ поддерживается постоянная температура T_0, совпадающая с начальной температурой. Решение уравнения (8) с условиями (9) может быть найдено в виде тригонометрического ряда Фурье по координате x

$$T(x, t) = T_0 + \sum_{n=0}^{\infty} T_n(t) \cos \mu_n x,$$

$$\mu_n = \frac{\pi(n + 1/2)}{l}, \quad n = 0,\ 1,\ 2 \dots . \tag{10}$$

Граничные условия (9) при таком выборе базисных функций выполняются автоматически, а подстановка (10) в (7) и (8) приводит к серии обыкновенных дифференциальных уравнений для нахождения коэффициентов Фурье $T_n(t)$

$$\rho C_E \frac{dT_n}{dt} = -\left(\lambda \mu_n^2 + \frac{\gamma_1}{2} \frac{dE^2}{dt}\right) T_n - c_n \gamma_0 E(t) \frac{dE(t)}{dt} \tag{11}$$

с начальным условиями $T_n(0) = 0$, $n = 0,\ 1,\ 2, \dots$.

В уравнении (11) коэффициенты c_n определяются следующим образом: $c_n = \frac{2(-1)^n}{\pi(n+1/2)}$. Решение задачи Коши (11) имеет вид

$$T_n(t) = b_n e^{-\lambda_n^2 t - a(t)} \int_0^t \frac{\gamma_1}{2\rho C_E} \frac{dE^2}{dt} e^{\lambda_n^2 \tau + a(\tau)} d\tau, \tag{12}$$

где

$$a(t) = \frac{\gamma_1}{2} \frac{E^2(t)}{\rho C_E}, \quad \lambda_n^2 = \frac{\lambda}{\rho C_E} \mu_n^2, \quad b_n = \frac{c_n \gamma_0}{2\rho C_E}.$$

Выражение для коэффициентов Фурье имеет вид

$$T_n(t) = d_n \left(1 - 2^{-\lambda_n^2 t - a(t)} - e^{-\lambda_n^2 t - a(t)^t} \int_0^t \lambda_n^2 e^{\lambda_n^2 \tau + a(\tau)} d\tau\right), \tag{13}$$

где $d_n = b_n \frac{2\rho C_E}{\gamma_1} = -\frac{C_n \gamma_0}{\gamma_1}$.

Для вычисления коэффициентов $T_n(t)$ разложим $e^{\pm a(t)}$ в ряд Фурье по времени

$$e^{\pm a(t)} = \sum_{k=-\infty}^{\infty} e^{i\omega k t} a_k^{\pm}, \quad \omega = \frac{2\pi}{A}. \tag{14}$$

Подставив ряд (14) в уравнение (13) и вычислив получившиеся элементарные интегралы, получим коэффициент T_n в виде ряда

$$T_n(t) = d_n \left[1 - e^{-a(t)} \left(\sum_{k=-\infty}^{\infty} \frac{a_k^+ \lambda_n^2}{\lambda_n^2 + i\omega k} \left(e^{j\omega k t} - e^{-\lambda_n^2 t}\right)\right) + e^{-\lambda_n^2 t}\right]. \tag{15}$$

Обозначим через τ характерное время протекания тепловых процессов в рассматриваемом отрезке: $\tau = \rho C_E l^2/\lambda$. Тогда при $t \gg \tau$ убывающими экспонентами в ряде (15) можно пренебречь и, воспользовавшись разложением (14), получить формулу для предельных значений T_n^{∞} коэффициентов T_n.

$$T_n^{\infty} = \lim_{t \to \infty} T_n(t) = d_n \left(1 - \sum_{k,m=-\infty}^{\infty} \frac{a_k^- a_{m-k}^+}{\lambda_n^2 + i\omega k} e^{i\omega m t}\right).$$

Предельные значения $T_m(t)$ являются периодическими функциями, т. е. установившийся режим является периодическим с периодом A. Не зависящая от времени часть коэффициента $T_n^{\infty}(t)$, которую обозначим через $T_{n0}^{\infty}(t)$, имеет вид

$$T_{n0}^{\infty} = d_n \left(1 - \sum_{k=-\infty}^{\infty} \frac{a_k^+ a_{-k}^- \lambda_n^2}{\lambda_n^2 + i\omega k}\right). \tag{16}$$

Соответствующий ряд Фурье для распределения стационарной температуры $T_0^{\infty}(x)$ по координате выражается следующим образом:

$$T_0^{\infty}(x) = \sum_{n=0}^{\infty} d_n \left(1 - \sum_{k=-\infty}^{\infty} \frac{a_k^- a_{-k}^+}{\lambda_n^2 + i\omega k}\right) \cos \mu_n x. \tag{17}$$

Выражение (17) описывает стационарную часть предельного решения, относительно которой температура колеблется в каждой точке диэлектрика. Если изменение электрического поля имеет гармонический закон $E(t) = E_0 \sin \omega t$, где E_0 — амплитуда электрического поля, то коэффициенты a_k^+ и a_k^- могут быть найдены при помощи следующего разложения [14]:

$$e^{\pm z \cos y} = I_0(z) + 2 \sum_{k=1}^{\infty} (\pm 1)^k \cos ky I_k(z), \tag{18}$$

в котором используются $I_k(z)$ — модифицированные функции Бесселя.

Параметр z имеет следующий физический смысл. Пусть $E_{\text{eff}}^2 = E_0^2/2$ — квадратичное среднее напряжение электрического поля, изменяющегося по гармоническому закону. Обозначим через ΔT изменение температуры образца в адиабатических условиях, вызванное изменением электрического поля до E_{eff}. Эта функция зависит от температуры $\Delta T = \Delta T(T) = -\frac{T}{\rho C_E}\frac{\partial P}{\partial T}E_{\text{eff}}$. Тогда параметр

$$z = \frac{\partial \Delta T}{\partial T}\bigg|_E = \frac{\gamma_0 + \gamma_1(T - T_0)}{\rho C_E}E_{\text{eff}}^2.$$

Таким образом, параметр z — это производная по температуре от ΔT при заданной напряженности электрического поля. При гармоническом изменении напряженности поля уравнение (16) с учетом $I_{-k}(z) = I_k(z)$ (см. функцию Бесселя в левой части) может быть переписано

$$T_{n0}^{\infty} = d_0\left(1 - I_0^2(z) - 2\sum_{k=1}^{\infty}(-1)^k\,\frac{I_k^2(z)\lambda_n^4}{\lambda_n^4 + 4\omega^2k^2}\right). \quad (19)$$

В результате суммирования ряда в (19) получаем окончательное выражение для стационарной части предельного разложения температуры по координате

$$T_0^{\infty}(x) = \sum_{n=0}^{\infty} d_n\left(1 - \frac{\pi b}{\text{sh}\pi b}I_{ib}(z)I_{-ib}(z)\right)\cos\mu_n x, \quad (20)$$

где для индексов введены обозначения: i — мнимая единица, $b = \lambda_n^2/(2\omega)$. Вычисленный параметр z является малой величиной, $z \sim 0.1{-}0.5$. Поэтому исследуется асимптотика $T_0^{\infty}(x)$ при малых z. В результате подстановок и вычислений получаем уравнение четвертого порядка для остаточного члена суммы в формуле (20)

$$T_s^{IV}(x)\,\frac{\lambda^2}{\rho C_E} + 4\omega^2 T_s = 4\,\frac{\omega^2 z^2\gamma_0}{\gamma_1}, \quad (21)$$

в котором $T_s(x)$ описывает главную часть при малых z для не зависящей от времени составляющей температуры и для установившегося режима, т.е. при $t \to \infty$. Решение уравнения (21) может быть представлено в следующем виде:

$$T_s(x) = \frac{z^2\gamma_0}{\gamma_1}\left(1 - \frac{\text{ch}\sqrt{\frac{2\omega\rho C_E}{\lambda}}\,x + \cos\sqrt{\frac{2\omega\rho C_E}{\lambda}}\,x}{\text{ch}\sqrt{\frac{2\omega\rho C_E}{\lambda}}\,l + \cos\sqrt{\frac{2\omega\rho C_E}{\lambda}}\,l}\right). \quad (22)$$

Если γ не зависит от температуры, т.е. $\gamma_1 = 0$, то температура не изменяется.

Выражение (22) описывает зависимость изменения температуры конденсатора от частоты сигнала f, графики которой представлены на рис. 3, *a*. Длина элемента l имела кратные характерным тепловым длинам значения $\Lambda_t = \sqrt{\frac{\lambda}{\rho\omega C}}$ для выбранного материала (0.87PMN–0.13PT) [13]. Изменение $\Delta T(\omega, l) = T_s(\omega, l)\big|_{x=0}$ составляет малые доли градуса, однако значения ΔT не столь важны по сравнению с тем выводом, что при совершении работы переключения поляризации происходит поглощение тепла и создается тепловой поток $q(x) = -\lambda\,\frac{dT_s(x)}{dx} \approx \frac{dE}{dt}$ [15]. Выражение для теплового потока может быть представлено в виде суммы двух частей — не зависящей от времени (q_s) и периодической. График зависимости плотности теплового потока q_s от частоты для различной длины ЭК-элемента приведен на рис. 3, *b*. Вычисления плотности теплового потока дают значения до 150 W/cm^2 при частоте электрического поля 10 Hz и напряженности $2.4\,V/\mu$m, что соответствует условиям эксперимента [13].

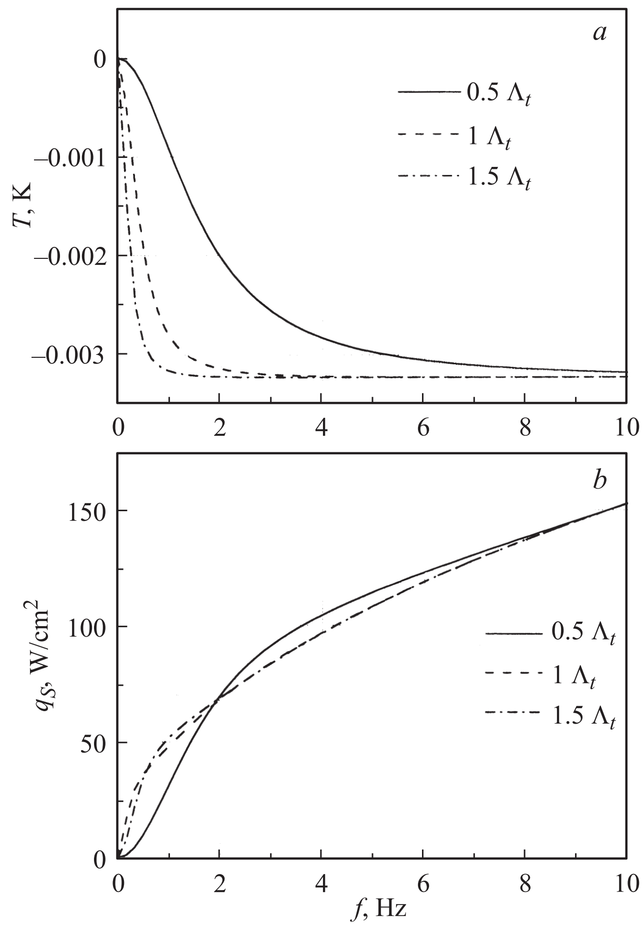

Рис. 3. Зависимость изменения установившейся температуры свободного конца ЭК-элемента от частоты приложенного электрического поля для различной длины сегнетоэлектрика (*a*) и зависимость плотности теплового потока, формирующегося в ЭК-элементе, от частоты электрического поля для различной длины ЭК-элемента (*b*).

4. Заключение

Периодическое воздействие электрического поля на ЭК-элемент приводит к постепенному понижению температуры, которая стремится к своему предельному значению. В установившемся режиме в каждой точке диэлектрика температура осциллирует относительно среднего значения $T_0^{\infty}(x)$, определяемого по формуле (22). Аналитически строго показано, что в отдельном ЭК-элементе формируется градиент температуры, создающий тепловой поток. В случае каскадного включения ЭК- и теплопроводящих элементов тепловой поток может многократно усиливаться, что обеспечит эффективную работу твердотельного охладителя.

Авторы выражают благодарность проф. О.Г. Вендику за внимание к работе и ценные замечения.

Список литературы

[1] A.S. Mischenko, Q. Zhang, J.F. Scott, R.W. Whatmore, N.D. Marhur. Science **311**, 1270 (2006).
[2] D. Guyomar, G. Sebald, B. Guiffard, I. Seveyrat. J. Phys. D: Appl. Phys. **39**, 4491 (2006).
[3] И.Н. Флеров, Е.А. Михалева. ФТТ **50**, 461 (2008).
[4] Liu Shaobo, Li Yanqiu. Mater. Sci. Eng. B **113**, 46 (2004).
[5] G. Akcay, S.P. Alpay, J.V. Mantese, G.A. Rossetti. Appl. Phys. Lett. **90**, 252 909 (2007).
[6] S.F. Karmanenko, O.V. Pakhomov, A.M. Prudan, A.S. Starkov, A.V. Es'kov. J. Eur. Cer. Soc. **27**, 3109 (2007).
[7] О.В. Пахомов, А.С. Старков, С.Ф. Карманенко, А.В. Еськов. Вестн. Междунар. акад. холода *2*, 31 (2007).
[8] M. Marvan, A.K. Jonscher, J. Fahnrich. J. Eur. Cer. Soc. **21**, 1345 (2001).
[9] А.К. Таганцев. УФН **152**, 423 (1987).
[10] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. Электродинамика сплошных сред. Физматлит, М. (2001). 320 с.
[11] М.А. Леонтович. Введение в термодинамику. Статистическая физика. Наука, М. (1982). 280 с.
[12] M. Fally, W. Schranz, D. Havlik. Phys. Rev. B **53**, 14 769 (1996).
[13] J. Hagberg, A. Uusimäki, H. Jantunen. Appl. Phys. Lett. **92**, 132 909 (2008).
[14] А.П. Прудников, Ю.А. Брычков, О.И. Маричев. Интегралы и ряды. Специальные функции. Наука, М. (1983). 752 с.
[15] В.В. Сычев. Сложные термодинамические системы. Энергия, М. (1977). 240 с.