

УДК 537.226.4 : 536.483

ЭЛЕКТРОКАЛОРИЧЕСКИЕ КОЭФФИЦИЕНТЫ
ТИТАНАТА СТРОНЦИЯ
ПРИ КРИОГЕННЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

К. Е. Борисовский, А. М. Прудан

Проведено экспериментальное исследование полевой зависимости электрокалорического охлаждения плоскопараллельных структур на основе монокристаллического SrTiO_3 при $T=20$ К. Проанализирована адекватность предложенной аналитической зависимости изменения температуры от напряженности электрического поля экспериментальным результатам. Определены значения дифференциального электрокалорического коэффициента титаната стронция при криогенных температурах в широком интервале напряженности электрического поля.

Изменение энтропии диэлектрического образца при внесении его в электрическое поле составляет основу электрокалорического эффекта. Термодинамическая теория описывает электрокалорическое изменение температуры диэлектрика, находящегося в адиабатических условиях, дифференциальным соотношением

$$dT = -Tc_{VE}^{-1} (\partial P / \partial T)_E dE, \quad (1)$$

в котором P — поляризация; E — напряженность электрического поля; c_{VE} — теплоемкость единицы объема вещества, измеренная в условиях, при которых напряженность поля является внешним параметром. Прогноз электрокалорического охлаждения титаната стронция при криогенных температурах с помощью (1) или аналогичного интегрального соотношения осложняется тем, что поляризация нелинейно зависит от напряженности поля. С этим связано отсутствие в литературе информации о значениях дифференциального электрокалорического коэффициента ($\alpha_{ET} = dT/dE$) в полях разной напряженности. В то же время для SrTiO_3 подробно изучено температурное поведение интегрального охлаждения ΔT в интервале 4—50 К [1°K]; исследования полевой зависимости $\Delta T(E)$ не обладают полнотой, достаточной для определения коэффициента α_{ET} [3].

В настоящей работе представлены результаты исследования электрокалорического охлаждения монокристаллического титаната стронция в сильных электрических полях. Экспериментально исследовалась полевая зависимость интегрального охлаждения образцов в виде плоскопараллельных структур металл—пластина SrTiO_3 (ориентация $[110]$)—металл. В эксперименте использовались только те образцы, тестовый контроль которых обнаруживал высокую однородность поля по толщине пластины и однозначность зависимости емкости структуры от управляющего напряжения. Образцы с неоднородным распределением поля и с гистерезисом проявляли более слабое охлаждение. Для повышения чистоты эксперимента, кроме того, выполнялось условие медленного изменения напряженности поля при его выключении. Этим обеспечивалось снижение нагрева образца за счет диссипации энергии электрического поля. Изменение температуры контролировалось термпарой медь—золото, работавшей в режиме незначительного отличия температур спаев.

Погрешность измерения ΔT не превышала 30 %; значительная часть ее связана с систематической составляющей.

Результаты исследования трех образцов одинаковых геометрических размеров $8.5 \times 8.5 \times 2.0$ мм при $T \approx 20$ К представлены на рис. 1 (точки 1—3). Там же приведен известный ранее результат для монокристаллического SrTiO_3 при $T=20$ К [2] (точка 4). Совокупность экспериментальных значений дает гладкую зависимость $\Delta T(E)$, асимптотически приближающуюся при $E \approx 10^6$ В/м к степенной функции $\Delta T \sim E^{2/3}$ (на рис. 1 график асимптоты представлен прямой).

Теоретически зависимость $\Delta T(E)$ может быть описана соотношением, полученным в результате интегрирования (1) по напряженности электрического поля. Существуют и опробованы два приема, позволяющие

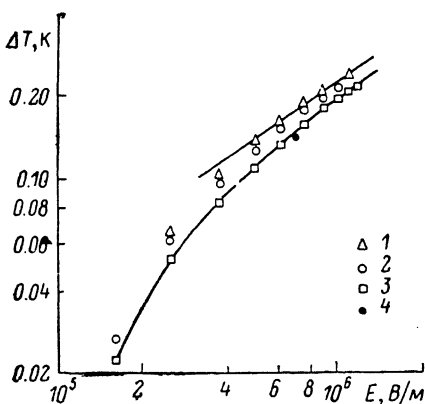


Рис. 1. Изменение температуры образцов на основе монокристаллического SrTiO_3 при $T=21 \pm 1$ К в электрическом поле разной напряженности.

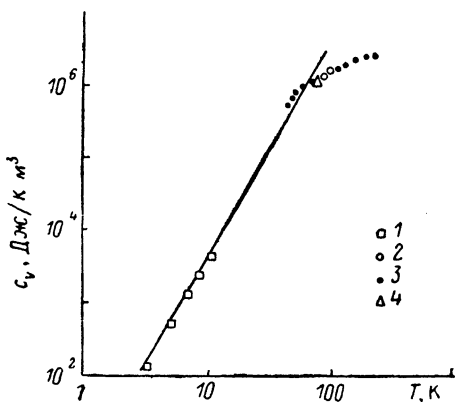


Рис. 2. Температурная зависимость теплоемкости титаната стронция. 1 — [8], 2 — [8], 3 — [9], 4 — [10].

конкретизировать функцию $P(E, T)$ для сегнетоэлектрика, находящегося в параэлектрической фазе. Первый основан на разложении Гинзбурга—Девоншира. Такой подход использован в [4] для вывода соотношения $\Delta T(E)$, которое имеет вид оборванного ряда по степеням напряженности поля. Второй подход, предложенный в [5], позволяет избежать зависимости в виде ряда

$$p = (e + (e^2 + \eta^3)^{1/2})^{1/2} - ((e^2 + \eta^3)^{1/2} - e)^{1/2}, \quad (2)$$

где $p = P/P_n$, $e = E/E_n$ — нормированные поляризация и напряженность поля. Зависимым от температуры в (2) является только параметр η , который отражает температурное поведение малосигнальной диэлектрической проницаемости $\varepsilon(0, T)$ нелинейного диэлектрика

$$\varepsilon(0, T) \eta(T) = \varepsilon_{00}, \quad (3)$$

где ε_{00} — некоторая константа. Температурное поведение диэлектрической проницаемости $\varepsilon(0, T)$ титаната стронция детально изучено. В частности, в интервале 20—100 К хорошее совпадение с экспериментом дает формула Баретта [6]. С учетом принятых допущений (2), (3) электрокалорическое охлаждение титаната стронция для $T=20 \div 100$ К может быть описано выражением

$$\Delta T = \frac{9P_n E_n}{8c_{VE}} \frac{T}{T_0} \left(\frac{2T_1}{T} \right)^2 \text{csch}^2 \left(\frac{T_1}{2T} \right) p^2, \quad (4)$$

в котором T_0 , T_1 — параметры модели Баретта; P_n , E_n — параметры модели Вендика [5], значения которых для SrTiO_3 определены по результатам экспериментального исследования диэлектрической нелинейности [7]. Анализ функций (2), (4) показывает, что в слабом поле

($e \ll \eta^{1/2}$) изменение температуры пропорционально квадрату напряженности поля; в сильном поле ($e^2 \gg \eta^3$) зависимость $\Delta T(E)$ ослабевает и приближается к степенной с дробным показателем: $\Delta T \sim E^{2/3}$. График функции (4), рассчитанной для SrTiO_3 при $T=20$ К, $E_n=1.4 \cdot 10^6$ В/м, $P_n = \epsilon_0 \epsilon_{00} E_n$, $\epsilon_0 = 8.85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м, $\epsilon_{00} = 2300$ [7], $c_{TE} = 3 \cdot 10^4$ Дж/К·м³, представлен на рис. 1 сплошной кривой. Указанное выше значение теплоемкости получено из расчета по интерполяционной формуле Дебая, дающей хорошее совпадение с экспериментальными данными (рис. 2).

Расчет хорошо согласуется с экспериментом (рис. 1) как по абсолютным значениям, так и по характеру зависимости: для SrTiO_3 при $T=20$ К параметр η принимает значение $\eta=0.15$ и напряженности поля $E \approx 10^6$ В/м удовлетворяют условию сильного поля. В полях такой величины $\Delta T \sim E^{2/3}$, что подтверждается экспериментально. Анализ функции $\Delta T(E)$ в виде степенного ряда [4], проведенный с использованием констант разложения Девоншира [7], показал, что при $T=20$ К и $E \approx 10^5$ В/м слагаемые ряда с большими показате-

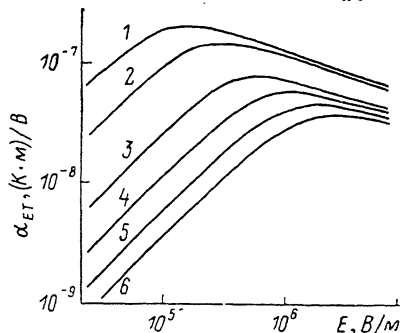


Рис. 3. Зависимость дифференциального электрокалорического коэффициента титаната стронция от напряженности электрического поля.

$T, \text{ К: } 1 - 20, 2 - 30, 3 - 40, 4 - 50, 5 - 60, 6 - 70.$

лями сравнимы или превышают слагаемые с меньшими показателями. Таким образом, соотношения (2), (4) более адекватно описывают экспериментальные результаты, чем существовавшее ранее [4].

Динамику температурного и полевого поведения дифференциального электрокалорического коэффициента α_{ET} можно проследить с помощью выражения, полученного подстановкой (2) в (1)

$$\alpha_{ET} = \frac{3}{4} T c_{TE}^{-1} P_n \frac{d\eta}{dT} (e^2 + \eta^3)^{-1/2} \{ [e + (e^2 + \eta^3)^{1/2}]^{3/2} - [(e^2 + \eta^3)^{1/2} - e]^{3/2} \}. \quad (5)$$

Представленное здесь определение коэффициента α_{ET} в явной форме задает его зависимость от напряженности поля. Температурная зависимость $\alpha_{ET}(T)$ в (5) связана с температурным поведением параметра η его производной $d\eta/dT$ и теплоемкости c_{TE} . На рис. 3 приведены рассчитанные для SrTiO_3 значения коэффициента α_{ET} в широком интервале напряженностей электрического поля. При вычислении использованы значения ϵ_{00} , E_n , указанные ранее ($T_1=90$, $T_0=40$ К), а также интерполяционная формула для теплоемкости $c_{TE}=4.10 T^3$ (Дж/К·м³). Наибольшее значение коэффициента α_{ET} принимает вблизи $T=20$ К и уменьшается с ростом температуры. Последнее связано не только с ослаблением температурной зависимости диэлектрических свойств, но и, что более существенно, с увеличением теплоемкости. Представляется, что информация, отображенная на рис. 3, дополняет набор количественно определенных свойств титаната стронция при криогенных температурах и может быть использована для прогнозирования изменения температуры образцов на его основе за счет электрокалорического эффекта.

Список литературы

- [1] Radebaugh R., Lawless W. N., Siegwarth J. D., Morrow A. J. // *Ferroelectrics*. 1980. V. 27. P. 205—211.
- [2] Kikuchi A., Sawaguchi E. // *J. Phys. Soc. Jap.* 1964. V. 19. P. 1497—1498.
- [3] Radebaugh R., Lawless W. N., Siegwarth J. D., Morrow A. J. // *Criogenics*. 1979. V. 19. P. 187—205.

- [4] Lawless W. N. // Phys. Rev. B. 1977. V. 16. N 1. P. 433—439.
[5] Вендик О. Г. // ФТТ. 1972. Т. 14. № 6. С. 986—993.
[6] Varet J. H. // Phys. Rev. 1952. V. 86. N 1. P. 118—120.
[7] Сегнетоэлектрики в технике СВЧ / Под ред. О. Г. Вендика. М.: Сов. Радио, 1979. С. 272.
[8] Franke V., Hegenbarth E. // Phys. St. Sol. (a). 1974. V. 25. N 1. P. K17.
[9] Todd S. S., Lorensen R. E. // J. Amer. Chem. Soc. 1952. V. 74. P. 2043—2045.
[10] Garnier P. R. // Phys. Lett. 1971. V. 35. N 6. P. 413—414.

Ленинградский электротехнический
институт им. В. И. Ульянова (Ленина)
Ленинград

Поступило в Редакцию
5 января 1989 г.
