

Учет электрокалорического эффекта в модели Ландау-Гинзбурга сегнетоэлектрика

А.С.Старков, О.В.Пахомов

Санкт-Петербургский государственный университет
низкотемпературных и пищевых технологий, факультет
криогенной техники и кондиционирования, кафедра математики,
кафедра криогенной техники

Исследуется зависимость поляризации в массивном сегнетоэлектрике от температуры. Для того чтобы значение пирозлектрического коэффициента оставалось конечным при температуре Кюри, в уравнение Ландау-Гинзбурга вводится дополнительный член, и оно превращается в дифференциальное. Решение этого нового дифференциального уравнения более точно описывает имеющиеся экспериментальные данные.

Ключевые слова: электрокалорический эффект, температурный гистерезис, теплофизические свойства.

В последние десятилетия существенно вырос интерес к новым охлаждающим технологиям. Во-первых, это связано с требованиями экологов уменьшить выброс газов в атмосферу от промышленных и домашних холодильников. Во-вторых, интенсивное развитие электронной техники привело к значительному увеличению тепловых потоков во вновь создаваемых электронных устройствах, и дальнейшее увеличение быстродействия ЭВМ невозможно без дополнительного охлаждения ее элементов. В-третьих, увеличение потоков информации, передающихся по световодам при помощи лазерного излучения, ведет к разогреву волноведущих систем и необходимости их охлаждения. Особый интерес исследователей привлекают электрические и магнитные эффекты в твердотельных слоистых структурах.

Эти эффекты близки по своей природе — воздействие электрического или магнитного полей на твердое тело вызывает изменение его температуры, и мы будем исследовать электрокалорический эффект (ЭКЭ) как наиболее просто реализуемый на практике. Сильнее всего ЭКЭ проявляется у тех диэлектриков, у которых возможно получение больших значений поляризации, а диэлектрические свойства сильно зависят от температуры. Этим требованиям наиболее полно удовлетворяют сегнетоэлектрические материалы.

Попытки построить охлаждающее устройство на основе ЭКЭ в сегнетоэлектриках предпринимались неоднократно, начиная с 1950-х годов [1], но только с появлением новых материалов, способных обеспечить понижение температуры на 12° за один цикл, создание твердотельного охладителя на ЭКЭ — эффекте стало реальностью.

Проведенные многочисленные эксперименты показали, что классическая теория Ландау-Гинзбурга (ЛГ) не позволяет с нужной точностью описывать поведение сегнетоэлектриков в широком температурном интервале, и, следовательно, нуждается в модификации. Отметим, что модель ЛГ применима только в некоторой окрестности точки Кюри, а вне этой окрестности более точные результаты могут быть получены в рамках модели Изинга-Девоншира (ИД) [2]. Основной целью данной работы является внесение дополнительного поправочного члена в модели ЛГ и ИД, который позволяет более точно описывать имеющиеся экспериментальные зависимости.

Согласно классической теории Ландау-Гинзбурга свободная энергия для сегнетоэлектрика вблизи температуры Кюри T_C имеет вид:

$$F = F_0(T) + a(T - T_C) \frac{P^2}{2} + b \frac{P^4}{4} - EP. \quad (1)$$

Здесь T — температура, E — напряженность электрического поля, P — поляризация, a и b — некоторые постоянные, $F_0(T)$ — не зависящая от поля часть свободной энергии. Зависимость поляризации от напряженности находится из условия минимальности F и имеет вид:

$$a(T - T_C)P + bP^3 = E. \quad (2)$$

Разделим свободную энергию F на две части: тепловую $F_0(T)$ и электрическую. Влияние температуры на электрическую часть описывается множителем $T - T_C$. В то же время обратное влияние поляризации на температуру (электрокалорический эффект) модель ЛГ не учитывает. Поэтому разумно дополнить (1) слагаемым, учитывающим изменение тепловой энергии при изменении поляризации. Для отыскания указанного слагаемого выпишем энтропию S

$$S = -\frac{dF_0}{dT} - a \frac{P^2}{2}$$

и теплоемкость C

$$C = -T \frac{d^2 F_0}{dT^2} - aTPP_T. \quad (3)$$

Таким образом, в модели ЛГ теплоемкость оказывается зависящей от поляризации P и ее производной по температуре P_T (пироэлектрического коэффициента). Поскольку при изменении теплоемкости меняется и внутренняя энергия, естественно добавить в свободную энергию слагаемое $\beta(T) \frac{(P^2)_T}{2}$, в котором $\beta(T)$ есть некоторый коэффициент, зависящий только от температуры, причем эту зависимость следует учитывать только при некотором удалении от точки Кюри. Строго говоря, для учета зависимости тепловой части свободной энергии от поляризации следует добавить более сложное слагаемое, которое, как нетрудно проверить, сводится к вышеуказанному, если пренебречь производными от поляризации по температуре порядка выше первого. Дополнительным аргументом в пользу введения слагаемого $\beta(T) \frac{(P^2)_T}{2}$ служит

наличие температурного гистерезиса, обнаруженного в ряде экспериментальных работ [3,4].

В результате получаем следующее выражение для свободной энергии:

$$F = F_0(T) + \beta \frac{(P^2)_T}{2} + a(T - T_C) \frac{P^2}{2} + b \frac{P^4}{4} - EP. \quad (4)$$

Отметим, что добавленное слагаемое, ввиду малости пирозлектрического коэффициента P_T [..., ...], является малым и оказывает заметное влияние только вблизи точки Кюри, где производная спонтанной поляризации P_S по температуре в модели ЛГ имеет особенность.

Для нахождения поляризации получаем уравнение:

$$\beta P_T + a(T - T_C)P + bP^3 = E. \quad (5)$$

В отличие от (2) уравнение (5) является дифференциальным и позволяет более точно описать зависимости, полученные экспериментально. Заметим, что если поляризация, температура и напряженность связаны алгебраическим соотношением, то каждому значению напряженности отвечает определенный набор значений поляризации, каждое из которых не зависит от того, каким образом мы его получили. В то же время экспериментальные данные однозначно указывают на зависимость поляризации не только от значения температуры в данный момент, но и от характера ее изменения. В частности, при нагревании и при охлаждении для данных значений температуры и напряженности получаем различные значения поляризации.

Решение уравнения (5) в аналитическом виде удастся получить только при $E = 0$. Спонтанная поляризация (поляризация при $E = 0$) при $\beta = const$ согласно уравнению (5) имеет вид:

$$P_S(T) = \frac{E \frac{a_0(T-T_C)^2}{2\beta}}{\sqrt{b \sqrt{\frac{\pi}{a\beta}} \left(1 + \operatorname{erf} \left(\sqrt{\frac{\beta}{a}} (T - T_C) \right) \right)}} \quad \text{при } T > T_C,$$

$$P_S(T) \cong \sqrt{-\frac{a(T - T_C)}{b}} \quad \text{при } T < T_C, \quad (6)$$

где $\operatorname{erf}(z)$ – интеграл вероятности.

Вдали от точки Кюри асимптотика $P_S(T)$ имеет вид:

$$P_S(T) \cong e^{-\frac{a_0(T-T_C)}{2\beta}} \sqrt[4]{\frac{a\beta}{\pi b^2}},$$

т.е. совпадает со значениями в модели ЛГ. Для более точного соответствия экспериментальным данным, как уже говорилось выше, следует заменить свободную энергию модели ЛГ на свободную энергию для модели ИД, т.е. заменить уравнение (5) на следующее:

$$\beta P_T + AP + B \operatorname{th}[D(T)P] = E, \quad (7)$$

имеющее более широкую область применимости.

Обсудим следствия, вытекающие из замены уравнения ГЛ (2) на (5) или (7).

Во-первых, в отличие от (2) пирозлектрический коэффициент P_T , рассчитанный по формуле (6), является ограниченным при $T=T_C$. Ограниченной также будет и диэлектрическая проницаемость. Во-вторых, спонтанная поляризация в парафазе при $T>T_C$ отлична от 0, хотя и является малой величиной. В-третьих, дифференциальное уравнение (5) позволяет описать наличие температурного гистерезиса. При положительном коэффициенте β поляризация при нагревании больше, чем поляризация при охлаждении.

Таким образом, наличие дополнительного слагаемого $\beta(T)\frac{(P^2)_T}{2}$ в свободной энергии позволяет более точно описывать зависимость физических величин от температуры.

Список литературы

1. Автономные криорефрижераторы малой мощности./Под. ред. В. М. Бродянского. - М.: Энергоиздат, 1984. - 208 с.
2. Ferroelectric Phenomena in Crystals. В.А.Strukov, А.Р.Levanuk. Springer Verlag, Berlin,1998.
3. Электрический отклик полидоменного сегнетоэлектрика на циклическое изменение температуры. В.К. Магатаев, В.Ф.Глушков, В.В.Гладкий, Физика твердого тела, 1997, т.39, вып. 2, с.358-362.
4. Особенности сегнетоэлектрических свойств кристаллов. В.В.Гладкий, В.А.Кириков, Т.Р.Волк и др. Физика твердого тела, 2003, т.45, вып. 11, с.2067-2073.