

Электрокалорический эффект в слоистых структурах титаната бария при легировании лантаном

М.А. Мишнёв¹, И.А. Старков¹, А.С. Старков^{2,1}

¹Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ»

²Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет ИТМО

Аннотация: Исследуется электрокалорический эффект (ЭКЭ) в системе слоёв титаната бария, легированного лантаном. Распределение температуры описывается уравнением теплопроводности, учитывающем как ЭКЭ, так и джоулево тепло. Джоулево тепло ведет к уменьшению охлаждающего эффекта и зависит от процента легирования. Для определения физических параметров легированного титаната бария используются формулы усреднения. Ввиду сложности возникающей системы уравнений их решение удаётся получить лишь численно. В программной среде COMSOL произведён расчёт распределения температуры при подаче на образец электрического импульса прямоугольной формы. Получены детальные распределения электрокалорического отклика в одно-, двух- и трёхслойной системе при различной концентрации легирования и вариантах чередования слоёв.

Ключевые слова: электрокалорический эффект, легирование, уравнение теплопроводности, сегнетоэлектрики, титанат бария, лантан, эффективные характеристики

1. Введение

В настоящее время сегнетоэлектрические материалы находят широкое применение в различных областях микро- и наноэлектроники – конденсаторных структурах, электронных компонентах транзисторов, интегральных запоминающих устройствах. Одним из перспективных направлений использования сегнетоэлектриков, наиболее интенсивно разрабатываемыми различными научными группами, является твердотельное охлаждение, основанное на электрокалорическом (ЭК) эффекте. Бесшумность, экологичность, высокая эффективность – лишь основная часть преимуществ охлаждения на ЭК эффекте. Электрокалорический эффект заключается в изменении тепловых свойств (температуры или энтропии) образца при приложении или снятии электрического поля. Для практической реализации твёрдотельного охладителя сегодня требуется разработка новых сегнетоэлектрических материалов, демонстрирующих значительный ЭК эффект в области комнатных температур. Одним из возможных способов решения данной задачи является легирование сегнетоэлектриков различными добавками, а также использование слоистых систем для обеспечения неравномерного профиля легирования.

Для нахождения температурного распределения $T(x,t)$ и величины электрокалорического эффекта в слоистой сегнетоэлектрической системе под воздействием электрического поля E в момент времени t используем уравнение теплопроводности [1]

$$\rho(x)C(x)\frac{\partial T(x,t)}{\partial t} - k(x)\frac{\partial^2 T(x,t)}{\partial x^2} = Q(x,t), \quad (1)$$

в котором тепловой источник задаётся выражением

$$Q(x,t) = T(x,t)a_0(x)D(x,t)\frac{dD(x,t)}{dt} + E(t)^2\sigma_L(x). \quad (2)$$

Здесь ρ – плотность, C – теплоёмкость, k – теплопроводность материала, зависящие от

латеральной координаты x . Последнее слагаемое в правой части (2) описывает Джоулево тепло $R = E^2 \sigma_L$, возникающее под влиянием электрического поля и пропорциональное проводимости материала σ_L .

При описании сегнетоэлектрика в качестве параметра порядка выберем электрическое смещение \mathbf{D} [2]. Будем считать, что вектор \mathbf{D} имеет только одну компоненту, направленную перпендикулярно слоям. Главным преимуществом выбора D в качестве параметра порядка является то, что в отличие от поляризации, электрическое смещение является непрерывной величиной. Вследствие этого величина D одинакова во всех слоях. Уравнение Гинзбурга-Ландау на смещение D имеет вид

$$A_0(T - T_C)D + A_2 D^3 + A_3 D^5 = E, \quad A_1 = A_0(T - T_C), \quad (3)$$

где $A_{0,1,2,3}$ – коэффициенты Гинзбурга-Ландау, T_C – температура фазового перехода или температура Кюри.

Для решения одномерной задачи уравнение (1) необходимо дополнить краевыми условиями. На левой границе образца толщиной L фиксируется условие постоянства теплового потока $\partial T(0,t)/\partial n = 0$ (условие типа Неймана), на правой – постоянство температуры $T(L,t) = T_0$ (условие типа Дирихле). Полученная модель позволяет рассчитывать охлаждающее устройство на ЭК эффекте при периодическом приложении внешнего электрического поля и оптимальном регулировании тепловых потоков.

2. Определение физических параметров легированного титаната бария

В уравнение (1) входят эффективные материальные постоянные, которые возможно определить различными методами усреднения [3-5]. Индексом m будем снабжать величины, относящиеся к матрице (титанату бария – BaTiO_3), а i – включению (легирующему материалу – La). Для объёмной доли включений ν_{La} и объёмной доли титаната бария $\nu_{\text{ВТО}}$ выполняется соотношение $\nu_{\text{La}} + \nu_{\text{ВТО}} = 1$. В этих обозначениях выпишем уравнения, определяющие эффективные характеристики. Эффективная плотность [3]

$$\rho_{\text{ВТО/La}} = \nu_{\text{La}} \rho_{\text{La}} + \nu_{\text{ВТО}} \rho_{\text{ВТО}}. \quad (4)$$

Эффективная теплоёмкость [3]

$$C_{\text{ВТО/La}} = \nu_{\text{La}} C_{\text{La}} + \nu_{\text{ВТО}} C_{\text{ВТО}}. \quad (5)$$

Эффективная теплопроводность [3]

$$\nu_{\text{ВТО}} \frac{k_{\text{ВТО}} - k_{\text{ВТО/La}}}{k_{\text{ВТО}} + 2k_{\text{ВТО/La}}} + \nu_{\text{La}} \frac{k_{\text{La}} - k_{\text{ВТО/La}}}{k_{\text{La}} + 2k_{\text{ВТО/La}}} = 0. \quad (6)$$

Откуда следует, что

$$\begin{aligned} k_{\text{ВТО/La}} &= \sqrt{K_1^2 + K_2} + K_1, \\ K_1 &= [k_{\text{ВТО}}(2\nu_{\text{ВТО}} - \nu_{\text{La}}) + k_{\text{La}}(2\nu_{\text{La}} - \nu_{\text{ВТО}})] / 4, \\ K_2 &= k_{\text{ВТО}} k_{\text{La}} / 2. \end{aligned} \quad (7)$$

Аналогичным образом, эффективная проводимость

$$\nu_{\text{ВТО}} \frac{\sigma_{\text{ВТО}} - \sigma_{\text{ВТО/La}}}{\sigma_{\text{ВТО}} + 2\sigma_{\text{ВТО/La}}} + \nu_{\text{La}} \frac{\sigma_{\text{La}} - \sigma_{\text{ВТО/La}}}{\sigma_{\text{La}} + 2\sigma_{\text{ВТО/La}}} = 0. \quad (8)$$

Откуда следует, что

$$\sigma_{\text{BTO/La}} = \sqrt{S_1^2 + S_2^2} + S_1,$$

$$S_1 = [\sigma_{\text{BTO}}(2\nu_{\text{BTO}} - \nu_{\text{La}}) + \sigma_{\text{La}}(2\nu_{\text{La}} - \nu_{\text{BTO}})]/4,$$

$$S_2 = \sigma_{\text{BTO}}\sigma_{\text{La}}/2.$$
(9)

Усреднённые коэффициенты Ландау и усреднённая температура Кюри [5]

$$A_1 = \sum_{j=1}^N \frac{a_{1j}l_j}{L}, \quad A_0 = \sum_{j=1}^N \frac{a_{0j}l_j}{L}, \quad A_2 = \sum_{j=1}^N \frac{a_{2j}l_j}{L}, \quad A_3 = \sum_{j=1}^N \frac{a_{3j}l_j}{L}, \quad T_C = \frac{1}{A_0} \sum_{j=1}^N \frac{a_{0j}T_{C,j}l_j}{L}.$$
(10)

Коэффициенты Ландау и температура Кюри для легированного титаната бария подчиняются линейному закону изменения [5]

$$a_{0,\text{BTO/La}} = a_{0,\text{BTO}}(1 - \nu_{\text{La}}), \quad a_{2,\text{BTO/La}} = a_{2,\text{BTO}}(1 - 2\nu_{\text{La}}), \quad a_{3,\text{BTO/La}} = a_{3,\text{BTO}}(1 - \nu_{\text{La}}),$$

$$T_{C,\text{BTO/La}} = T_{C,\text{BTO}}(1 - 6.49\nu_{\text{La}}).$$
(11)

Подобные зависимости подтверждаются экспериментальными данными, опубликованными в литературе [6]. На рисунке 1,а приведено изменение температуры Кюри в зависимости от концентрации лантана. Температурная зависимость нормирована на T_C чистого титаната бария. Перечислим параметры, используемые в дальнейших расчётах: титанат бария – $C_m = 527$ Дж/(кг·К), $\rho_m = 6000$ кг/м³, $k_i = 6$ Вт/(м·К), $\sigma_m = 7 \cdot 10^{-8}$ См/м, $a_0 = 4.124 \cdot 10^5$ Дж·м/(Кл²К), $a_2 = -2.097 \cdot 10^8$ Дж·м⁵/Кл⁴, $a_3 = 1.294 \cdot 10^8$ Дж·м⁹/Кл⁶, $T_C = 388$ К [7]; лантан – $C_i = 1013$ Дж/(кг·К), $\rho_i = 1739.6$ кг/м³, $k_i = 156.24$ Вт/(м·К), $\sigma_i = 2.27 \cdot 10^{-6}$ См/м.

3. Результаты численного моделирования

Реализация численных расчётов на основе предложенной модели была произведена в программной среде COMSOL [8]. На сегнетоэлектрик подавался электрический импульс прямоугольной формы с амплитудой $E_0=1$ МВ/м (рис.1,б). Общая толщина образца была фиксирована во всех моделированиях – $L=500$ мкм. Величина ЭК-отклика определялась как максимальное отрицательное отклонение температуры на левом конце образца ($x=0$) при установившемся температурном режиме.

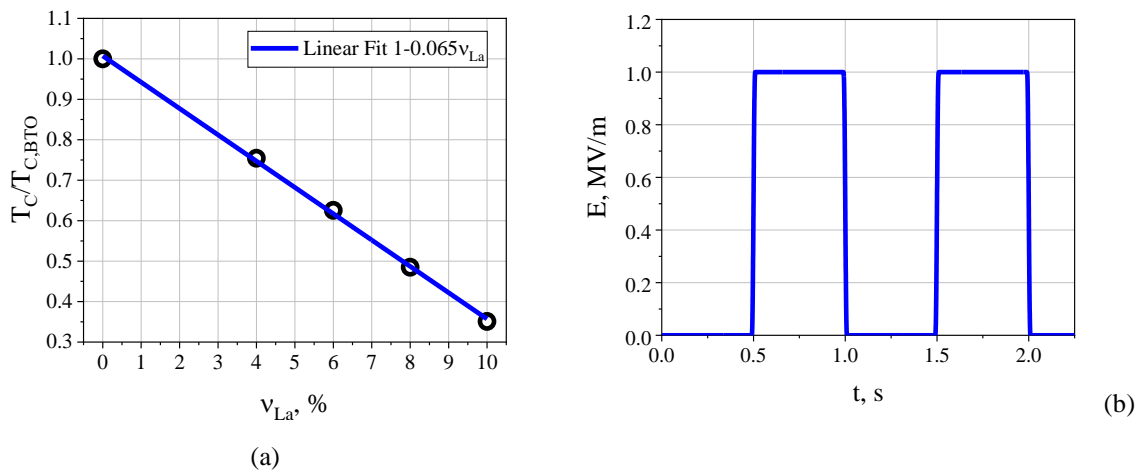


Рисунок 1. (а) Зависимость температуры Кюри титаната бария в зависимости от удельной концентрации лантана. Экспериментальные данные [6] нормированы на температуру Кюри чистого титаната бария. (б) Форма электрического импульса, подаваемого на керамический образец.

3.1. Однослойная система легированного титаната бария

Зависимости величины ЭК-отклика ΔT от концентрации La для равномерно легированного слоя титаната бария при различных частотах приведены на рисунке 2.

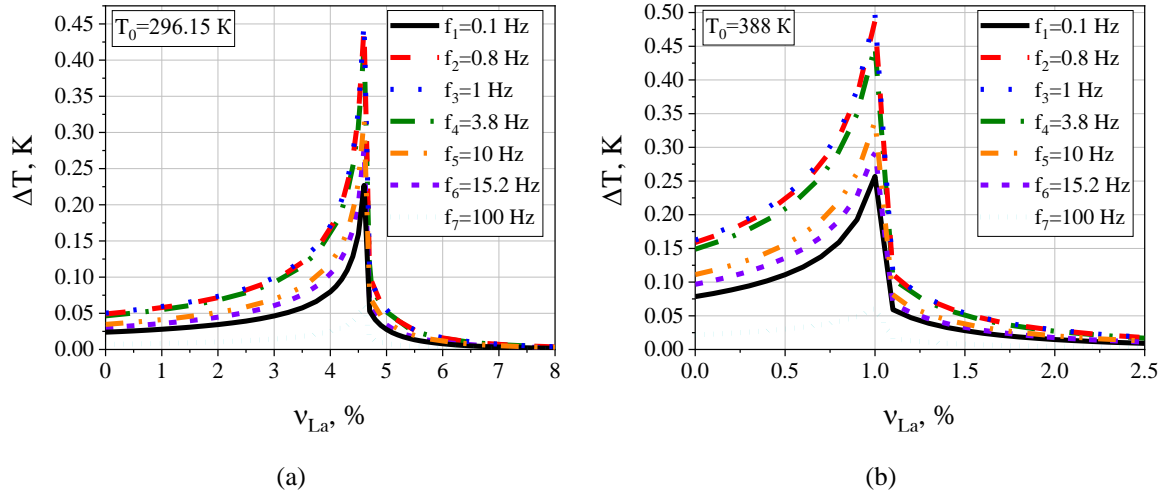


Рисунок 2. Зависимость электрокалорического отклика для слоя титаната бария при различной концентрации легирования. Результаты получены для температуры (a) 296.15 К и (b) 388 К (вблизи фазового перехода).

При различных температурах окружающей среды $T_0=296.15$ К и 388 К максимальное изменение температуры наблюдается при частоте $f = 1$ Гц, что согласуется с оценкой критерия Фурье [9]. По этой причине данная частота использовалась во всех последующих моделированиях. Стоит отметить существование оптимальной концентрации легирования, обеспечивающей наибольший ЭК-отклик.

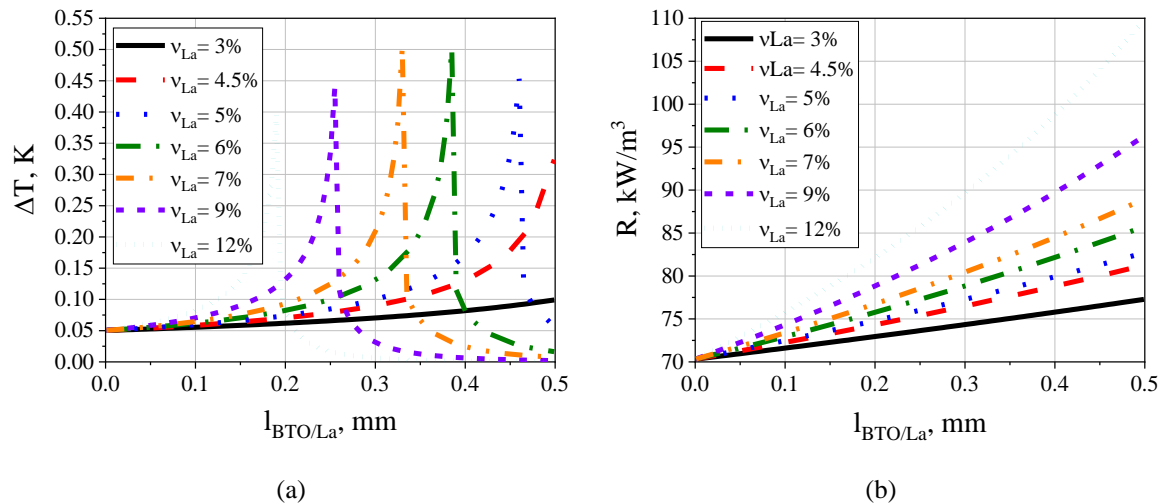


Рисунок 3. Величина (a) ЭК-отклика и (b) джоулева тепла для двухслойной системы титаната бария (BTO) – легированный титанат бария (BTO/La) при различной концентрации легирования в зависимости от толщины легированного слоя.

3.2. Двухслойная система легированного титаната бария

При моделировании двухслойной системы первый слой включал в себя чистый титанат бария, а второй – легированный титанат бария. В результате были получены

зависимость ЭК-отклика и джоулева тепла от толщины второго слоя при различной концентрации легирования (рис. 3). Общая толщина системы была постоянной, то есть $L=l_{ВТО}+l_{ВТО/La}$. Результаты получены для температуры 296.15 К. Оптимальные для охлаждения концентрации легирования в этом случае лежат в области 6-7% и имеют сложную зависимость от толщины слоёв. В свою очередь, джоулево тепло прямо пропорционально толщине легированного слоя и концентрации легирования.

Особое внимание при рассмотрении двухслойной системы было уделено влиянию порядка расположения слоёв. Полученное сравнение ЭК-откликов при различной последовательности слоёв чистого титаната бария и титаната бария с 3% долей лантана представлено на рисунке 4,а. Разница между результатами $\delta=\Delta T(v_{La}=[0\%-3\%])/\Delta T(v_{La}=[3\%-0\%])\cdot 100\%$ при таком сценарии может достигать 1%. При другом объёме включений лантана влияние последовательности слоёв на различие величины ЭК-отклика показано на рисунке 4,б.

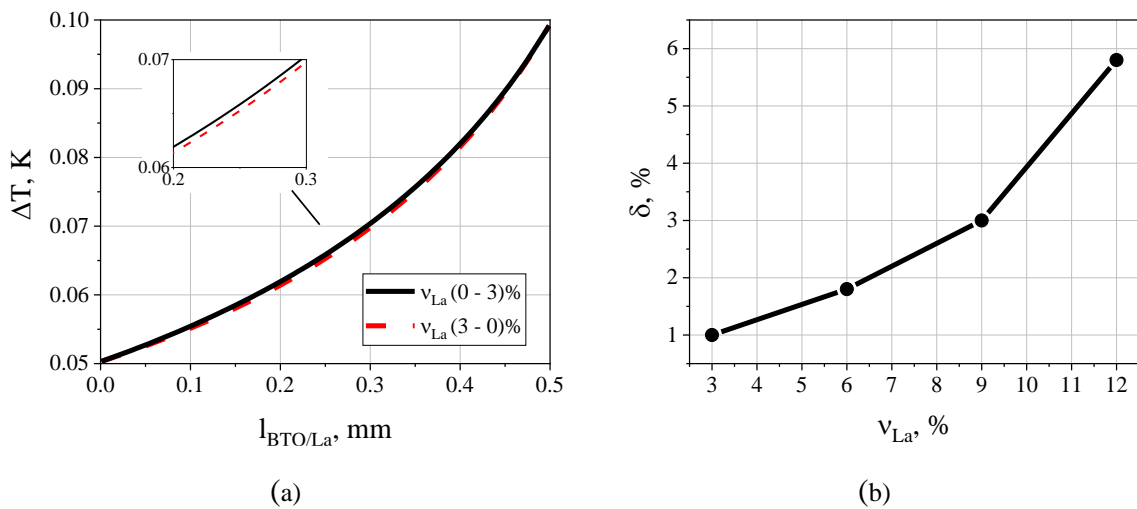


Рисунок 4. (а) Зависимость ЭК-отклика для двухслойной системы титаната бария (ВТО) при различном расположении слоёв. (б) Влияние последовательности слоёв на электрокалорический отклик.

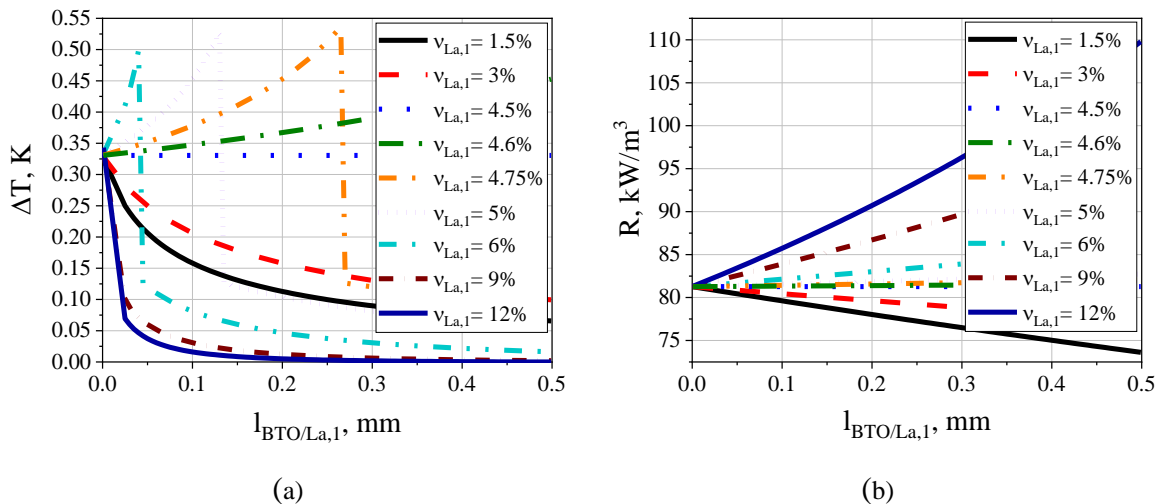


Рисунок 5. Зависимость (а) ЭК-отклика и (б) джоулева тепла для двухслойной системы легированного титаната бария (ВТО/La) при различной концентрации легирования обоих слоёв и варьировании толщины первого слоя.

Для исследования двухслойной системы титаната бария при легировании обоих слоёв концентрация включений лантана была зафиксирована для второго слоя $v_{La,2}=4.5\%$, а концентрация $v_{La,1}$ и толщина первого слоя $l_{\text{второй},1}$ варьировались. Полученные зависимости электрокалорического отклика и джоулева тепла при температуре внешней среды $T_0=296.15$ К представлены на рисунке 5. Оптимальные значения концентрации La для первого слоя, обеспечивающие наибольший ЭК-отклик, лежат в интервале 4.6-5% при приблизительно равной толщине слоёв. В противоположность сложной зависимости ЭК-отклика от параметров системы, кривые джоулева тепла в этом случае демонстрируют простое поведение.

3.3. Трёхслойная система легированного титаната бария

При расчете трёхслойной системы были рассмотрены различные последовательности слоев титаната бария с концентрациями легирования 0, 4.5, и 7%. При этом варьировалась только толщина второго (среднего) слоя l_2 от 0 до 0.5 mm. Толщины остальных слоёв брались равными и определялись как $l_{1,3}=(L-l_2)/2$. Полученные зависимости ЭК-отклика и джоулева тепла от l_2 представлены на рисунке 6. Монотонный профиль легирования даёт самый слабый ЭК-отклик, а наилучшие результаты получаются при среднем слое с минимумом или максимумом легирования.

В заключение отметим, что разработанная теоретическая модель плохо применима для наноразмерных сегнетоэлектрических систем по причине значительного влияния в этом случае механических напряжений (сравнимого с влиянием электрического поля). Для моделирования подобных структур требуется решать дополнительный к (1) набор уравнений [10].

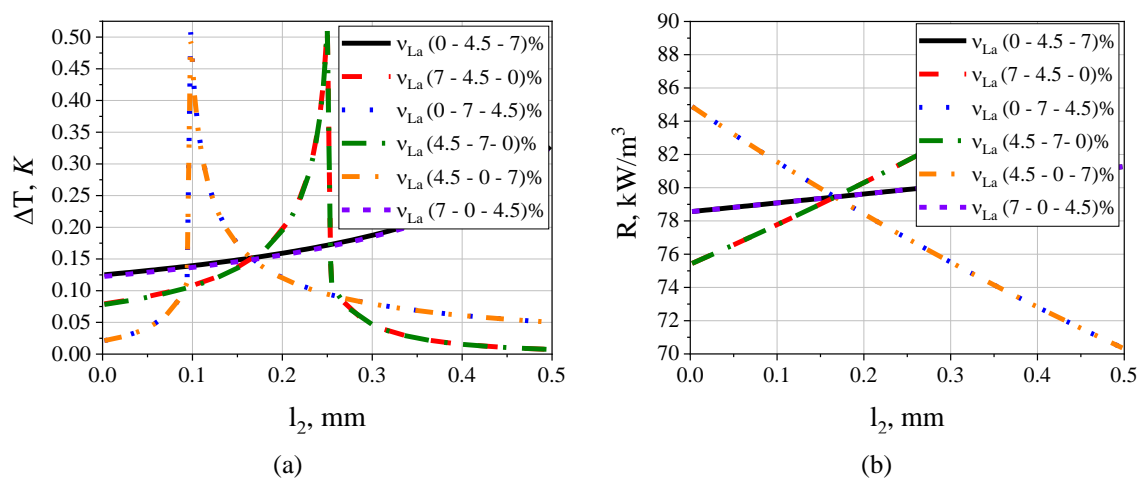


Рисунок 6. Зависимость (а) ЭК-отклика и (б) джоулева тепла для трёхслойной системы легированного титаната бария при $T_0=296.15$ К.

4. Результаты и выводы

На основе уравнения Гинзбурга-Ландау была разработана теоретическая модель, позволяющая учитывать изменение коэффициентов этого уравнения в зависимости от процента легирования лантаном и другими металлами. При помощи предложенной теоретической модели были получены детальные распределения электрокалорического отклика в одно-, двух- и трёхслойной системе титаната бария при различной концентрации легирования и вариантах чередования слоёв. По причине сложности возникающих уравнений численное решение строилось в программной среде COMSOL. Построенные зависимости ЭК-отклика однозначно указывают на необходимость нахождения оптимальных параметров системы, обеспечивающих

наибольшую величину охлаждения.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект No 19-79-10074)

Список литературы

1. Karmanenko S. et al. New approaches to electrocaloric-based multilayer cooling //Electrocaloric Materials. – Springer, Berlin, Heidelberg, 2014. – С. 183-223.
2. Tagantsev A. K. Landau expansion for ferroelectrics: Which variable to use? //Ferroelectrics. – 2008. – Т. 375. – №. 1. – С. 19-27.
3. Эдвабник В. Г. К теории обобщенной проводимости смесей //Современные проблемы науки и образования. – 2015. – №. 1-2. – С. 76-76.
4. Starkov I. A., Starkov A. S. Effective parameters of multilayered thermo-electro-magneto-elastic solids //Solid State Communications. – 2016. – Т. 226. – С. 5-7.
5. Rossetti Jr G. A. et al. Ferroelectric solid solutions with morphotropic boundaries: Vanishing polarization anisotropy, adaptive, polar glass, and two-phase states //Journal of Applied Physics. – 2008. – Т. 103. – №. 11. – С. 114113.
6. Morrison F. D., Sinclair D. C., West A. R. Doping mechanisms and electrical properties of La-doped BaTiO₃ ceramics //International Journal of Inorganic Materials. – 2001. – Т. 3. – №. 8. – С. 1205-1210.
7. Li Y. L., Cross L. E., Chen L. Q. A phenomenological thermodynamic potential for Ba Ti O 3 single crystals //Journal of Applied Physics. – 2005. – Т. 98. – №. 6. – С. 064101.
8. Comsol Multiphysics software, COMSOL (Version 5.3a), Inc., Burlington, MA.
9. Starkov I. A., Anokhin A. S., Starkov A. S. Pulse Shape Effects in Electrocaloric Cooling //IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control. – 2020. – Т. 68. – №. 3. – С. 865-871.
10. Starkov A. S., Pakhomov O. V., Starkov I. A. Parametric enhancement of electrocaloric effect by periodically varying external field //Technical Physics Letters. – 2011. – Т. 37. – №. 12. – С. 1139-1141.