

Моделирование тепловых процессов при электрокалорическом эффекте методом двухмасштабных разложений

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

¹Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ»

²Университет ИТМО

Аннотация: Разработана математическая модель изменения температуры в сегнетоэлектрическом материале на электрокалорическом эффекте. Исследована зависимость величины охлаждения от приложенного электрического поля. Показано, что для достижения наибольшего охлаждения форма электрического импульса должна быть прямоугольной. Получен закон изменения амплитуды оптимального электрического поля от температуры. Результаты расчётов проиллюстрированы на примере керамики титаната бария BaTiO₃.

Ключевые слова: сегнетоэлектрики, электрокалорический эффект, метод двухмасштабных разложений, твёрдотельный охладитель, цикл Карно, титанат бария

1. Введение

Под калорическими эффектами понимают изменение температуры или энтропии при приложении или снятии внешнего поля. Так как с технической точки зрения наиболее просто реализуется электрическое поле, и им легко можно управлять, то наиболее перспективным среди возможных, на наш взгляд, является электрокалорический эффект (ЭКЭ). При приложении электрического поля изменение температуры в сегнетоэлектрических материалах может составлять десятки градусов [1]. Достигнутых величин понижения температуры достаточно для создания современных твёрдотельных охладителей. Эффективность работы холодильника на ЭКЭ может достигать 60 % [2], что существенно превосходит аналогичные значения для парокомпрессионных и термоэлектрических холодильников. К сожалению, рабочие показатели одного из первых прототипов электрокалорического охладителя, построенного 30 лет назад [3], на сегодняшний день превзойти не удалось. Ввиду этого следует уделить основное внимание теоретической проработке основ работы твёрдотельных охладителей на ЭКЭ. В настоящее время имеется немало публикаций, где проведён численный расчёт изменения температуры под действием периодического внешнего поля [4-7]. Однако, численные результаты не дают возможности получения аналитических зависимостей. Поскольку получение точных формул для распределения температуры также невозможно в силу нелинейности тепловой задачи, то важную роль играют асимптотические методы, которые позволяют получить приближённое решение. В данной задаче имеется несколько малых параметров. Во-первых, малым является сам ЭКЭ. Во-вторых, из результатов численных расчётов следует, что изменение температуры представляет собой осцилляционное движение относительно медленно меняющегося среднего значения. Следовательно, имеется два характерных времени: медленное время τ , которое характеризует плавность изменения среднего значения температуры, и быстрое время t , связанное с осцилляциями электрического поля. Ввиду наличия двух времён естественно для получения асимптотики температуры использовать метод двухмасштабных разложений [8, 9]. В настоящей работе этот метод используется для

нахождения асимптотики температуры в простейшей модели твёрдотельного охладителя и определение зависимости изменения температуры от электрического поля.

2. Изменение температуры сегнетоэлектрика при периодическом воздействии электрического поля.

2.1. Постановка задачи

Электрокалорический эффект обусловлен взаимодействием теплового и электрического полей. Таким образом, его описание будем проводить в терминах электрического поля E , поляризации P и температуры T . Основное уравнение ЭКЭ имеет вид [1]

$$dT = -\gamma dE, \quad (1)$$

т.е. изменение температуры в адиабатическом процессе пропорционально электрическому полю. Коэффициент γ называется электрокалорическим коэффициентом (ЭКК) и является функцией поляризации и температуры $\gamma = \gamma(P, T) = \frac{T}{C} \frac{\partial P}{\partial T}$, где C – теплоёмкость. Наибольшим ЭКЭ обладают сегнетоэлектрики, поляризация в которых сильно зависит от температуры. Для нахождения явного вида $\gamma(P, T)$ и его связи с электрическим полем E обычно используют свободную энергию F в виде, предложенном Л.Д. Ландау,

$$F = F_0(T) + a_0(T - T_C) \frac{P^2}{2} + b \frac{P^4}{4} + c \frac{P^6}{6} - EP. \quad (2)$$

Здесь $F_0(T)$ – часть свободной энергии, которая не зависит от электрического поля E , a, b, c – коэффициенты Гинзбурга-Ландау, из которых только коэффициент a зависит от температуры, $a = a_0(T - T_C)$, где T_C – температура Кюри, а постоянная a_0 обратна постоянной Кюри. Из условия экстремальности свободной энергии F находится уравнение, связывающее напряжённость электрического поля и поляризацию для сегнетоэлектриков в стационарном случае

$$E = a_0(T - T_C)P + bP^3 + cP^5. \quad (3)$$

Энтродия S обычным образом определяется через свободную энергию $S = -\frac{\partial F}{\partial T}$ и представляется в виде суммы двух слагаемых $S = S_0 + S_f$, где S_0 зависит только от температуры. Вторая часть энтропии S_f , которая зависит от электрического поля, в модели Ландау имеет вид

$$S_f = -a_0 P^2 / 2. \quad (4)$$

Аналогичным образом представим теплоёмкость $C \equiv T \frac{\partial S}{\partial T}$ в виде суммы двух слагаемых $C = C_0 + C_f$, где

$$C_0 = -T \frac{\partial^2 F_0}{\partial T^2}, \quad C_f = -a_0 P \frac{\partial P}{\partial T}. \quad (5)$$

Производная поляризации по температуре называется пирозлектрическим

коэффициентом $p = \partial P / \partial T$ и может быть выражена через поляризацию следующим образом

$$p = -\frac{a_0 P}{a(T - T_C) + 3bP^2 + 5cP^4}. \quad (6)$$

Из формулы (6) следует, что пирозлектрический коэффициент p связан с абсолютной диэлектрической восприимчивостью $\chi = \partial P / \partial E$ простым линейным соотношением $p = -a_0 P \chi$. Отсюда вытекает пропорция

$$\frac{C_f}{p} = \frac{p}{\chi} = -a_0 P. \quad (7)$$

Данные равенства могут быть использованы при нахождении значений четырёх величин p, P, χ, C_f , если имеются любые две из них, полученные из экспериментальных данных.

В подходе Ландау производную $\partial^2 F_0 / \partial T^2$ в формуле (5) следует считать постоянной, и, следовательно, теплоёмкость C_0 можно представить в виде $C_0 = c_0 T$ с некоторой постоянной c_0 . Данное приближение практически не используется, так как для теплоёмкости есть более точные формулы Дебая и Эйнштейна [10]. В данной работе теплоёмкость C_0 будем считать постоянной, так как изменение C_0 с изменением температуры значительно меньше, чем C_f [11]. Таким образом, формулы (5), (6) дают явное выражение для ЭКК. Полученные соотношения позволяют также найти зависимость от P и T частных производных от ЭКК: $\gamma_1(P, T) \equiv \partial \gamma / \partial T$ и $\gamma_2(P, T) \equiv \partial^2 \gamma / \partial T^2$. Пример зависимости электрокалорического коэффициента от электрического поля приведён на Рисунке 1. При расчёте использовались материальные постоянные керамики титаната бария BaTiO_3 [12].

При учёте зависимости поляризации от времени, т.е. в неравновесной термодинамике, уравнение (3) заменяется на уравнение Ландау-Халатникова

$$\varepsilon \alpha \frac{dP}{dt} = E - aP - bP^3 - cP^5. \quad (8)$$

Здесь $\varepsilon \alpha$ – коэффициент релаксации, ε – малый параметр. Характерное время релаксации в сегнетоэлектрике много меньше, чем время тепловой релаксации, что и объясняет наличие малого параметра ε в коэффициенте релаксации. Аналитическое решение системы (1,8) при произвольной зависимости электрического поля E от времени найти не удаётся, а численное решение даже для одного набора параметров задачи занимает немало машинного времени. Ввиду этого введём «медленное» время $\tau = \varepsilon t$. При наличии двух временных масштабов производная по времени от некоторой функции X в уравнениях должна быть заменена на сумму производных по t и τ согласно правилу дифференцирования сложной функции

$$\frac{dX}{dt} = \frac{\partial X}{\partial t} + \varepsilon \frac{\partial X}{\partial \tau}. \quad (9)$$

Для более точного описания ЭКЭ учтём термическое сопротивление R между сегнетоэлектриком и окружающей средой. В результате система (1), (8) примет вид

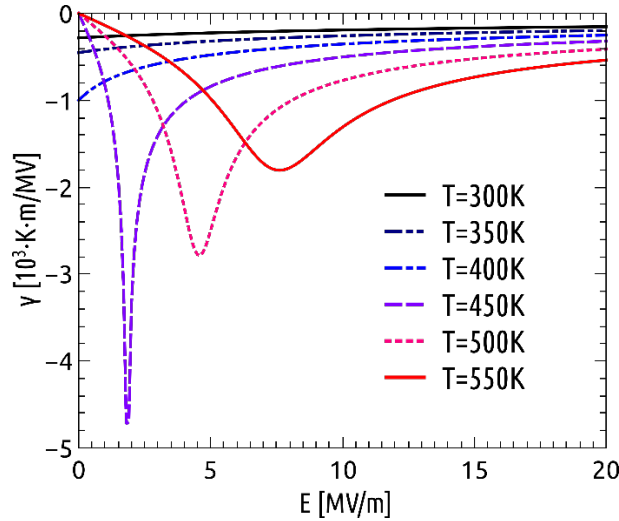


Рисунок 1. Зависимость электрокалорического коэффициента γ от величины внешнего электрического поля для керамики титаната бария при различных температурах.

$$\begin{aligned} \frac{\partial T}{\partial t} + \varepsilon \frac{\partial T}{\partial \tau} &= -\gamma(P, T) \left(\frac{\partial E}{\partial t} + \varepsilon \frac{\partial E}{\partial \tau} \right) - R(T - T_r), \\ \alpha \varepsilon \left(\frac{\partial P}{\partial t} + \varepsilon \frac{\partial P}{\partial \tau} \right) &= E - aP - bP^3 - cP^5, \end{aligned} \quad (10)$$

где T_r – температура окружающей среды. Зависимость электрического поля от времени выберем в виде

$$E(t, \tau) = E_0(\tau) + \varepsilon E_1(t), \quad (11)$$

т.е. электрическое поле представляется в виде суммы медленноменяющейся части $E_0(\tau)$ и малой быстроменяющейся добавки $E_1(t)$, которую будем считать периодической дифференцируемой функцией с единичным периодом $E_1(t+1) = E_1(t)$. Работа любого охлаждающего устройства основана на термодинамическом цикле, наиболее известным из которых является цикл Карно, который состоит из двух изотерм и двух адиабат. В настоящей работе также будем рассматривать этот цикл. Для его описания уравнение адиабаты в (1) следует дополнить уравнением изотермы, которое имеет очень простой вид $dT = 0$. Будем предполагать, что в промежуток времени от 0 до $t_1 < 1$ выполняется условие изотермичности, а при $t_1 < t < 1$ – адиабатичности ЭКЭ (1). Переключение с одного условия на другое может осуществляться использованием тепловых ключей [13]. В дальнейшем эти условия периодически повторяются. В качестве начального значения температуры возьмём температуру окружающей среды T_r , а начальное значение поляризации зададим как решение стационарного уравнения (3) при $E = E_0$. Основная цель данной работы – найти асимптотическое решение системы (10), работающее при больших временах.

2.2. Метод двухмасштабных разложений

Будем отыскивать решение системы (10) в виде асимптотических рядов по степеням малого параметра

$$P = P_0 + \varepsilon P_1 + \varepsilon^2 P_2 + \dots, \quad T = T_0 + \varepsilon T_1 + \varepsilon^2 T_2 + \dots \quad (12)$$

в котором коэффициенты могут зависеть от медленного и быстрого времени

$P_i = P_i(t, \tau), T_i = T_i(t, \tau)$. Преимуществом метода двухмасштабных разложений является применимость разложений (12) на большем временном интервале. Обычные асимптотические методы, которые используют только одно время, применимы только при конечном значении t , в то же время метод двухмасштабных разложений применим при $\varepsilon t < const$ [9]. При подстановке (12) в (10) и приравнении коэффициентов при одинаковых степенях ε для коэффициентов ряда получаем рекуррентную последовательность систем уравнений

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial T_0}{\partial t} + R(T_0 - T_r) = 0, \quad E_0(\tau) = a(T_0)P + bP^3 + cP^5, \\ \frac{\partial T_0}{\partial \tau} + \frac{\partial T_1}{\partial t} = -\gamma(P_0, T_0) \frac{dE_1}{dt} \mathcal{G}(t) - RT, \\ E_1(t) = a_0 T_1 P_0 + [a(T_0) + 3bP_0^2] P_1, \\ \dots \end{array} \right. \quad (13)$$

Здесь для единой записи уравнений при адиабатических и изотермических условиях введена периодическая функция $\mathcal{G}(t) = 1$ при $t_1 < t < 1$ и $\mathcal{G} = 0$ при $t < t_1$. Из первого уравнения (13) следует, что начальный член ряда (12) не зависит от времени t , $T_0 = T_0(\tau)$, причём $T_0(\tau = 0) = T_r$. Именно эта функция описывает эволюцию среднего значения температуры от времени. Важным преимуществом используемого метода является возможность получить решение второго уравнения для температуры в (13) в явном виде

$$T_1(\tau, t) = -T_0(\tau)e^{-Rt} - \gamma(P_0, T_0) \int_0^t \frac{dE(s)}{ds} \mathcal{G}(s) e^{-R(t-s)} ds - \frac{1}{R} \frac{\partial T_0(\tau)}{\partial \tau}. \quad (14)$$

Потребуем равенства 0 среднего за период значения $T_1(\tau, t)$. Отсюда получаем дифференциальное уравнение для нахождения $T_0(\tau)$,

$$\frac{\partial T_0}{\partial \tau} = \gamma(P_0, T_0) \int_0^1 \frac{dE(s)}{ds} \mathcal{G}(s) (1 - e^{R(s-1)}) ds - T_0(\tau)(1 - e^{-R}). \quad (15)$$

Дифференциальное уравнение (15) не содержит осциллирующих слагаемых, что позволяет его численное решение при любых временах τ . Последующие члены рядов (12) могут быть найдены по описанной выше схеме. В результате её применения решение системы двух нелинейных дифференциальных уравнений удаётся заменить на решение последовательности дифференциальных уравнений с медленно меняющимися коэффициентами. Сравнение численного решения начальной системы (10) и двухмасштабного разложения (15) приведено на Рисунке 2.

Величина эффекта охлаждения, т.е. изменения температуры, как следует из формулы (15), определяется как моментом времени t_1 переключения процессов с изотермического на адиабатический, так и производной от электрического поля. Величина постоянной части электрического поля влияет на ЭКЭ заметно слабее, чем влияние производной от переменной части. Для достижения наибольшей скорости охлаждения эта производная должна быть максимальна. При этом наибольшего значения у производной непрерывных функций не существует. Отсюда следует, что наиболее оптимальным является импульс прямоугольной формы [14]. Действительно,

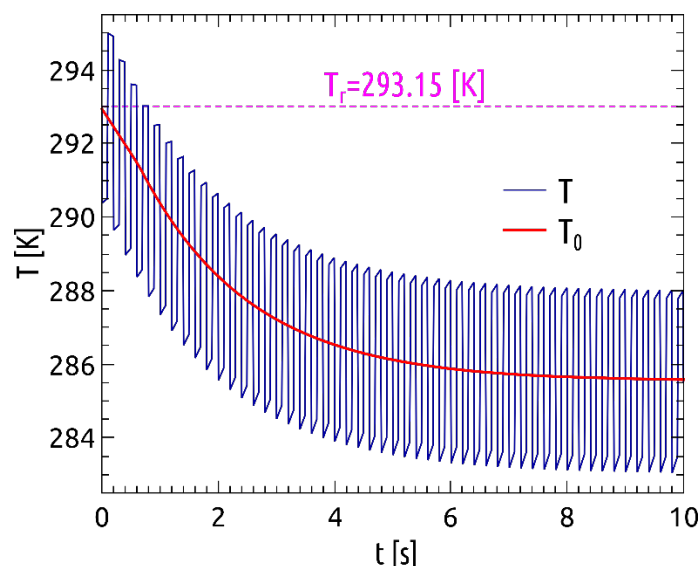


Рисунок 2. Сравнение численного решения начальной системы (10) – T и двухмасштабного разложения (15) – T_0 для керамики титаната бария при приложении прямоугольного импульса электрического поля амплитудой 0.1 МВ/м, $t_1 = 0.1$ с и $T_r = 293.15$ К.

для импульса такой формы величина производной от электрического dE_1/dt обращается в бесконечность. При этом условие дифференцируемости $E_1(t)$ нарушается и прямоугольный поля импульс не может быть исследован в рамках предложенной схемы. Возможно рассмотреть последовательность трапецеидальных импульсов со всё более увеличивающимся наклоном боковых сторон. Для импульсов такой формы величина $T_0(\tau)$ также увеличивается с увеличением крутизны фронта.

3. Выводы и результаты

В данной работе использовался обобщённый вариант метода двухмасштабных разложений. Его особенностью является несимметричное вхождение основных переменных в рекуррентную последовательность уравнений. Если для коэффициентов ряда поляризации (12) получались явные выражения, то для аналогичных температурных коэффициентов вытекали дифференциальные уравнения. И стандартное условие периодичности по быстрому времени t использовалось только при нахождении T_i . Были найдены только первые члены асимптотического ряда, так как задаваемой ими точности оказалось достаточно для описания ЭКЭ при выбранных значениях параметров. Нахождение последующих членов ряда (15) в вышеописанной схеме никаких трудностей не вызывает.

Согласно полученным формулам (14), (15) изменение температуры $T_0(\tau)$ на порядок превышает величину осцилляций температуры $T_1(t)$. Этот эффект объясняется наличием тепловых ключей, которые обеспечивают переключение тепловых режимов с адиабатического на изотермический и обратно. Если же ключи отсутствуют, то, как следует из уравнений: (13), (15), $T_0 = \text{const}$, т.е. самым старшим слагаемым, определяющим изменение температуры, будет являться $T_{10}(\tau)$. Значит, при отсутствующих ключах изменение температуры за много циклов будет мало и сравнимо с амплитудой колебаний температуры за один цикл.

Работа выполнена при финансовой поддержке **Российского научного фонда (проект № 19-79-10074)**.

Список литературы

1. Mischenko A. S. et al. Giant electrocaloric effect in thin-film $\text{PbZr}_{0.95}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_3$ //Science. – 2006. – Т. 311. – №. 5765. – С. 1270-1271.
2. Пахомов О. В. и др. Термодинамическая оценка эффективности охлаждения посредством электрокалорической твердотельной линии //Журнал технической физики. – 2010. – Т. 80. – №. 8. – С. 80-85.
3. Sinyavsky Y. V., Brodyansky V. M. Experimental testing of electrocaloric cooling with transparent ferroelectric ceramic as a working body //Ferroelectrics. – 1992. – Т. 131. – №. 1. – С. 321-325.
4. Starkov A., Pakhomov O., Starkov I. Solid-state cooler: New opportunities //Ferroelectrics. – 2012. – Т. 430. – №. 1. – С. 108-114.
5. 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.
6. Khodayari A., Mohammadi S. Solid-state cooling line based on the electrocaloric effect //IEEE transactions on ultrasonics, ferroelectrics, and frequency control. – 2011. – Т. 58. – №. 3. – С. 503-508.
7. Karmanenko S. et al. New approaches to electrocaloric-based multilayer cooling //Electrocaloric Materials. – Springer, Berlin, Heidelberg, 2014. – С. 183-223.
8. Найфэ А. Методы возмущений. – М.: Мир, 1976. – Т. 456.
9. Старков А. С. Асимптотическое решение двухмасштабных задач распространения волн при наличии точки локального вырождения //Записки научных семинаров ПОМИ. – 1979. – Т. 89. – №. 0. – С. 275-285.
10. Starkov I. A., Starkov A. S. Effective parameters of multilayered thermo-electro-magneto-elastic solids //Solid State Communications. – 2016. – Т. 226. – С. 5-7.1
11. Novak N., Kutnjak Z., Pirc R. High-resolution electrocaloric and heat capacity measurements in barium titanate //EPL (Europhysics Letters). – 2013. – Т. 103. – №. 4. – С. 47001.
12. Li Y. L., Cross L. E., Chen L. Q. A phenomenological thermodynamic potential for BaTiO_3 single crystals //Journal of Applied Physics. – 2005. – Т. 98. – №. 6. – С. 064101.
13. Almanza M. et al. Electrostatically actuated thermal switch device for caloric film //Applied Physics Letters. – 2018. – Т. 112. – №. 8. – С. 083901.
14. 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.