

Динамика адиабатного процесса в электрокалорическом элементе при гармоническом воздействии электрического поля

Канд. техн. наук А. В. ЗАЙЦЕВ, канд. физ.-мат. наук А. С. СТАРКОВ, канд. техн. наук О. В. ПАХОМОВ
Санкт-Петербургский государственный университет низкотемпературных и пищевых технологий
191002, Санкт-Петербург, ул. Ломоносова, 9

The paper examines peculiarities of adiabatic change of temperature under dynamic action on ferromagnetic. The results of numerical calculations of electrocaloric effect by Landau-Khalatnikov theory are given.

Key words: adiabatic process, electric field, harmonic action, electrocaloric effect, ferroelectrics, numerical experiment, multipoint method.

Ключевые слова: адиабатный процесс, электрическое поле, гармоническое воздействие, электрокалорический эффект, сегнетоэлектрики, численный эксперимент, многоточечный метод.

Электрокалорический эффект (ЭКЭ) заключается в изменении температуры вещества при приложении или снятии электрического поля. Наиболее существенным ЭКЭ обладают сегнетоэлектрики, у которых диэлектрическая проницаемость сильно зависит от температуры. Появившиеся в последнее время новые сегнетоэлектрические материалы [1] позволили повысить величину охлаждения с 1–2 до 10–12 °С, что дало возможность использовать их в практических целях. В то же время теория ЭКЭ остается неизменной с середины прошлого века и не позволяет описать множество новых явлений, обнаруженных экспериментальным путем. Например, до сих пор не получено объяснение разной диэлектрической восприимчивости при нагревании и охлаждении, сильной зависимости свойств сегнетоэлектрических пленок от толщины и др. Поэтому развитие теоретической модели ЭКЭ является весьма актуальной задачей.

Для описания состояния сегнетоэлектрика основным уравнением, связывающим напряженность электрического поля E и поляризацию P , является уравнение Ландау–Гинзбурга

$$E = aP + bP^3 \quad (1)$$

или его обобщение на нестационарный случай — уравнение Ландау–Халатникова

$$E = aP + bP^3 + \alpha \frac{\partial P}{\partial T}, \quad (2)$$

где a, b, α — некоторые феноменологические коэффициенты.

Коэффициент a линейно зависит от температуры: $a = a_0(T - T_C)$, где T_C — температура Кюри сегнетоэлектрика. Коэффициенты a_0, b, α считаются постоянными. Уравнения (1) и (2) применимы в малой, порядка 10 град, окрестности температуры Кюри.

Для описания температурного состояния вещества с учетом ЭКЭ применяем уравнение

$$C_E dT = -T \frac{\partial P}{\partial T} dE, \quad (3)$$

где C_E — теплоемкость сегнетоэлектрика при постоянной напряженности.

Так как все входящие в уравнение (3) величины могут быть получены экспериментальным путем, оно использовалось в основном при обработке экспериментальных данных.

В данной работе рассматривается теоретическая модель ЭКЭ, которая является простейшим обобщением теории Ландау, учитывающим взаимное влияние температуры и поляризации.

Напомним, что в основополагающих работах Л. Д. Ландау температура считалась постоянной, что может быть справедливо для стационарного уравнения (1), но при изменяющемся электрическом поле E будет изменяться и поляризация, а следовательно, и температура. Таким образом, предлагается уравнения (2), (3) рассматривать не по отдельности, как это делалось ранее, а в системе. Более того, уравнение (3) заменим эквивалентным ему уравнением, содержащим теплоемкость при постоянной поляризации C_P .

При исследовании процессов в диэлектриках, связывающих тепловые и электрические явления, в качестве независимых переменных естественно выбрать температуру T и напряженность E или температуру и поляризацию P . Тогда, согласно второму началу термодинамики,

$$dQ = TdS$$

или

$$\begin{aligned} dQ &= T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_E dT + T \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_T dE = \\ &= T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P dT + T \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T dP, \end{aligned} \quad (4)$$

где S — энтропия;

Q — количество теплоты.

Коэффициенты при dT в (4) есть соответствующие теплоемкости.

Используя равенства Максвелла

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_T &= \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_E; \\ \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T &= - \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_P, \end{aligned}$$

можно написать два эквивалентных уравнения адиабатического процесса ($S = \text{const}$):

$$\begin{aligned} C_E dT + T \frac{\partial P}{\partial T} dE &= 0; \\ C_P dT - T \frac{\partial E}{\partial T} dP &= 0. \end{aligned} \quad (5)$$

Отметим, что уравнения (5) являются универсальными и не зависят от явного вида уравнения состояния, связывающего P , T и E .

Выберем свободную энергию в форме Ландау:

$$F = F_0(T) + a_0(T - T_C) \frac{P^2}{2} + b \frac{P^4}{4},$$

где $F_0(T)$ — функция только температуры, явный вид которой не регламентируется.

Отсюда последовательно находим энтропию

$$S = - \frac{\partial F}{\partial T} = -F'_0(T) - a_0 \frac{P^2}{2}$$

и теплоемкости

$$\begin{aligned} C_E &= T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_E = -TF''_0(T) - a_0 T P P_T; \\ C_P &= T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P = -TF''_0(T); \\ C_E &= C_P - a_0 T P P_T, \end{aligned}$$

здесь введено обозначение $P_T = \partial P / \partial T$.

Из приведенных формул следует, что при отсутствии электрического поля в парафазе при $T > T_C$, когда $P = 0$, теплоемкости C_E и C_P совпадают.

Производные по температуре, входящие в уравнения (5), элементарным образом вычисляем из уравнения (2) или (1):

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_P &= a_0 P; \\ \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_E &= - \frac{a_0 P}{a + 3bP^2}. \end{aligned}$$

В результате получаем, что для моделей Ландау–Гинзбурга и Ландау–Халатникова теплоемкость C_P (в отличие от C_E) является функцией только температуры, производная $\partial E / \partial T$ — функцией только поляризации, а второе из уравнений (5) является дифференциальным уравнением с разделяющимися переменными, нетрудно получить его общий интеграл:

$$\int_{T_0}^T \frac{C_P(T)}{T} dT = \frac{a_0(P^2 - P_0^2)}{2},$$

где T_0 , P_0 — начальные температура и поляризация.

В области применимости модели Ландау, т. е. в малой окрестности точки Кюри, функцию $F''_0(T)$ можно заменить на постоянную $F''_0(T) = \chi$. Правомерность такой замены подтверждается экспериментальными данными [2], которые показывают линейную зависимость C_P от температуры. В результате уравнение адиабаты для сегнетоэлектрика принимает вид

$$\begin{aligned} 2\chi(T - T_0) &= a_0(P^2 - P_0^2); \\ \chi &= \frac{C_P}{T}. \end{aligned} \quad (6)$$

Заметим, что в уравнение (6) входит только P^2 , так как поляризация P есть векторная величина, и в простейшей изотропной модели в уравнение может входить только зависимость от P^2 .

Временная динамика параметров сегнетоэлектрика описывается системой дифференциальных уравнений

$$\begin{cases} \alpha \frac{dP(\tau)}{d\tau} + a(T)P(\tau) + bP(\tau)^3 = E(\tau); \\ \rho c_E \frac{dT(\tau)}{d\tau} = -T(\tau) \frac{dP(\tau)}{dT(\tau)} \frac{dE(\tau)}{d\tau}, \end{cases} \quad (7)$$

где α — коэффициент релаксации ($\alpha \ll \omega\tau$), здесь τ — время, с;

$a(T) = a_0(T - T_C)$, здесь a_0 — коэффициент; T_C — температура Кюри, К;

b — коэффициент;

ρ — плотность, кг/м³;

c_E — удельная теплоемкость при постоянной напряженности, Дж/(кг·К).

Пусть до момента времени $\tau = 0$ электрическое поле $E_{\tau \leq 0} = 0$, температура сегнетоэлектрика поддерживалась равной $T_0 < T_C$, а поляризация равнялась спонтанной $P_S = \sqrt{-a/b}$ ($a < 0$ в сегнетофазе при $T < T_C$).

В момент времени $\tau = 0$ начинает действовать периодическое электрическое поле по закону

$$E_{\tau>0} = E_0 \sin(\omega\tau),$$

где E_0 — амплитуда изменения напряженности, В/м;

ω — частота, 1/с.

Начальные условия:

$$P|_{\tau=0} = P_0; \quad T|_{\tau=0} = T_0. \quad (8)$$

Преобразуем систему (7). Разделим первое уравнение на $a(T)$ и обозначим $\tau_p = \alpha/a(T)$ — время релаксации, с; $k_a = 1/a(T)$ — абсолютную диэлектрическую восприимчивость, Кл/(В·м).

Во втором уравнении с учетом

$$\frac{dP(\tau)}{dT(\tau)} = \frac{dP(\tau)}{d\tau} \bigg/ \frac{dT(\tau)}{d\tau},$$

после подстановки $dP(\tau)/d\tau$ из первого уравнения, получим

$$\begin{aligned} \rho c_E \left[\frac{dT(\tau)}{d\tau} \right]^2 &= \\ &= -T(\tau) \frac{k_a E_0 \sin(\omega\tau) - P(\tau) - k_a b P(\tau)^3}{\tau_p} \frac{dE(\tau)}{d\tau}. \end{aligned}$$

Окончательно, после преобразований, система (7) может быть записана в виде

$$\begin{cases} \frac{dP(\tau)}{d\tau} = \frac{k_a E_0 \sin(\omega\tau) - P(\tau) - k_a b P(\tau)^3}{\tau_p}; \\ \frac{dT(\tau)}{d\tau} = \\ = \pm \sqrt{\frac{k_a E_0 \sin(\omega\tau) - P(\tau) - k_a b P(\tau)^3}{\tau_p} \frac{E_0 \omega T(\tau) \cos(\omega\tau)}{\rho c_E}}. \end{cases} \quad (9)$$

Поиск решения системы обыкновенных дифференциальных уравнений первого порядка (9) представляет собой задачу Коши

$$\begin{cases} \frac{dY_1(\tau)}{d\tau} = f_1(\tau, P, T); \\ \frac{dY_2(\tau)}{d\tau} = f_2(\tau, P, T). \end{cases} \quad (10)$$

Поскольку аналитическое решение системы (9) не представляется возможным, произведен анализ возможных численных методов.

Обычно в вычислительной практике часто применяются методы Рунге–Кутты четвертого порядка погрешности. Применение модификации такого метода — метода Рунге–Кутты–Мерсона — с оценкой погрешности на каждом шаге интегрирования и автоматическим изменением шага при интегрировании системы (9) привело к достаточно неустойчивому решению. При этом было выявлено, что уравнения системы (9) являются так называемыми жесткими уравнениями, особенность которых — медленное изменение их решений при наличии быстро затухающих возмущений [3].

Для решения системы жестких уравнений выбираем многоточечный метод, реализующий неявную схему Гира четвертого порядка типа прогноз–коррекция [4]. Погрешность интегрирования имеет порядок $\delta\tau^5$. Этот метод реализуется следующим алгоритмом.

1. Задаем константы α , a_0 , T_C , b , E_0 , ρ , c_E , начальный шаг интегрирования $\delta\tau$ и начальные значения $\tau = \tau_0$, $P = P_0$, $T = T_0$.

2. Вычисляем значения искомого функций $P = Y_1(\tau)$ и $T = Y_2(\tau)$ на первых трех шагах ($j = 1, 2, 3$). Для этого применим наиболее используемую в вычислительной практике схему Рунге–Кутты четвертого порядка [5]:

$$Y_i(\tau_{j-1} + \delta\tau) = Y_i(\tau_{j-1}) + \frac{(K_{i1} + 2K_{i2} + 2K_{i3} + K_{i4})}{6}, \quad (11)$$

где

$$K_{i1} = \delta\tau f_i[\tau_{j-1}, Y_i(\tau_{j-1})];$$

$$K_{i2} = \delta\tau f_i\left[\tau_{j-1} + \frac{\delta\tau}{2}, Y_i(\tau_{j-1}) + \frac{K_{i1}}{2}\right];$$

$$K_{i3} = \delta\tau f_i\left[\tau_{j-1} + \frac{\delta\tau}{2}, Y_i(\tau_{j-1}) + \frac{K_{i2}}{2}\right];$$

$$K_{i4} = \delta\tau f_i[\tau_{j-1} + \delta\tau, Y_i(\tau_{j-1}) + K_{i3}].$$

3. На четвертом и последующих шагах вычисляем значения искомого функций по формуле

$$Y_i(\tau_j) = \frac{3\{4\delta\tau f_i[\tau_j, Y_i(\tau_j)] - Y_i(\tau_{j-4})\}}{25} + \frac{16Y_i(\tau_{j-3}) - 36Y_i(\tau_{j-2}) + 48Y_i(\tau_{j-3})}{25}. \quad (12)$$

Поскольку уравнение (12) является неявным, его следует решать итеративно, используя, например, метод Ньютона. В качестве начального приближения-прогноза используем уравнение

$$Y_i(\tau_j) = 4\delta\tau f_i[\tau_{j-1}, Y_i(\tau_{j-1})] + \frac{Y_i(\tau_{j-4}) - 10Y_i(\tau_{j-1}) - 2Y_i(\tau_{j-3}) + 6Y_i(\tau_{j-2})}{3},$$

а результат затем подставляем в уравнение-коррекцию (12).

Произведем тестовый расчет при следующих исходных данных:

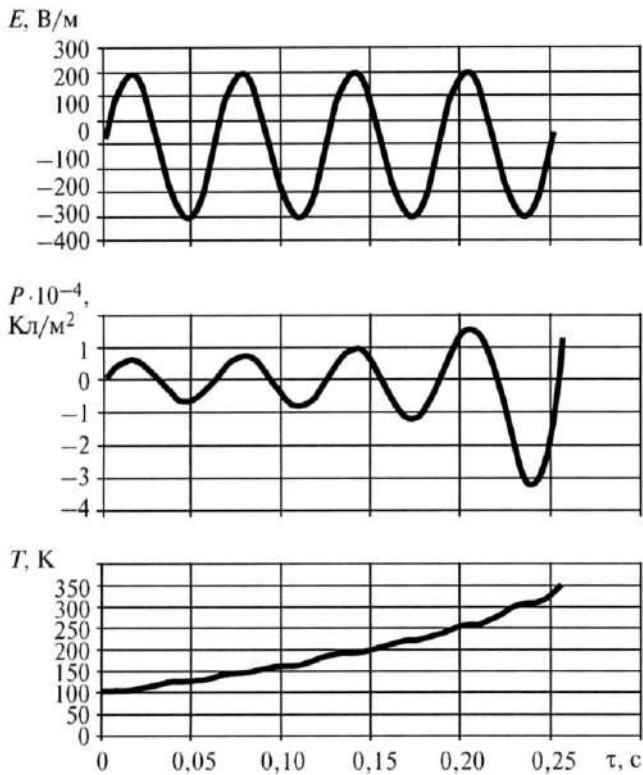
$$\alpha = 2 \cdot 10^{-5}; \quad a_0 = -2 \cdot 10^{-4}; \quad T_C = 350 \text{ К}; \quad b = 0;$$

$$E_0 = 300 \text{ В/м}; \quad c_E = 372 \text{ Дж/(кг·К)}; \quad \rho = 8080 \text{ кг/м}^3.$$

Результаты численного эксперимента отображены на рисунке.

В расчетах принимался знак «+» перед корнем в уравнении (9), поэтому получен рост температуры. При выборе знака «-» получаем, соответственно, уменьшение температуры.

Анализ расчетов показывает, что решение системы (10) существует лишь при определенном соотношении свойств и режимных параметров процесса. Для правильного выбора соотношения необходимо провести натуральный эксперимент.



Результаты численного эксперимента

В заключение заметим, что приведенная теория позволяет рассмотреть взаимное влияние температуры и поляризации. Тем не менее она не может считаться завершённой, так как не учитывает теплообмен с окружающей средой, конечность размера сегнетоэлектрика и т. д.

Данная работа выполнена в рамках государственной аналитической программы «Развитие потенциала высшей школы 2009–2010», раздел «Проведение фундаментальных исследований в области технических наук», регистрационный номер 2.1.2/5063.

Список литературы

1. *Mischenko A. S., Zhang Q., Scott J. F., Whatmore R. W., Marhur N. D.* Science 311. 1270 (2006).
2. *Шнайдитейн И. В.* Неклассические тепловые явления в реальных сегнетоэлектрических кристаллах: Автореф. дис. на соискание ученой степени канд. техн. наук. — М.: МГУ, 2007.
3. *Деккер К., Вервер Я.* Устойчивость методов Рунге–Кутты для жестких нелинейных дифференциальных уравнений / Пер. с англ. — М.: Мир, 1988.
4. *Чуа Л. О., Лин Пен-Мин.* Машинный анализ электронных схем: Алгоритмы и вычислительные методы / Пер. с англ. — М.: Энергия, 1980.
5. *Березин И. С., Жидков Н. П.* Методы вычислений. Т. 2. 2-е изд., перераб. — М.: ГИФМЛ, 1962.