

В. КОРРОВИТС, Г. ЛИИДЬЯ

К ТЕОРИИ ЭЛЕКТРОКАЛОРИЧЕСКОГО ЭФФЕКТА ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Система, энтропия которой зависит от температуры и приложенного электрического поля

$$S = S(T, E), \quad (1)$$

может быть использована для охлаждения. Изэнтропийный процесс с понижением T вследствие уменьшения E аналогичен адиабатическому размагничиванию парамагнитных солей [1], широко используемому для достижения сверхнизких температур. Теории парамагнетизма и параэлектричества имеют много общего, их классическое рассмотрение [2] велось на едином основании. В последнее время интенсивно развивается квантовая теория диэлектриков (см., напр., [3, 4]), стимулированная экспериментальными работами по электрическим свойствам кристаллов [5, 6, 7], в частности и изучением электрокалорического эффекта.

Первые успешные попытки электрокалорического охлаждения были проведены на сегнетоэлектриках [8] при температурах, близких к точке Кюри. Однако в области гелиевых температур, где решеточная теплоемкость становится слишком малой для получения заметного охлаждения, типичные сегнетоэлектрики с относительно высокотемпературным переходом непригодны. Более удобными объектами, являющимися параэлектриками вплоть до сверхнизких температур, оказались щелочногалогидные кристаллы с дипольными дефектами. Электрокалорический эффект наблюдался как в системах с примесными анионами, обладающими собственным дипольным моментом (напр., $\text{KCl}(\text{OH})^-$ [6, 9-11], $\text{KCl}(\text{CN})^-$ [12], $\text{RbCl}(\text{CN})^-$ [13]), так и с примесными катионами, не обладающими дипольным моментом (напр., KCl-Li^+ [12], RbCl-Ag^+ [14]). В последнем случае дипольный момент возникает вследствие нецентрального расположения примесного иона в вакансии, если его радиус значительно меньше, чем у замещаемого катиона.

Наинизшие температуры, полученные с помощью электрокалорического эффекта, имеют порядок 10^{-1} °К, поэтому указанный метод пока не может конкурировать с традиционным магнитокалорическим методом, а также с методом растворения изотопов гелия, которые позволяют достигать температуры порядка 10^{-2} °К [15]. С другой стороны, электрокалорическое охлаждение можно осуществить значительно быстрее. Эффект обратим, если время изменения электрического поля τ_E больше, чем время диполь-решеточной релаксации τ_P . Для различных систем при 2,0 °К получены значения τ_P от $2 \cdot 10^{-5}$ до $2 \cdot 10^{-9}$ сек [16]. С понижением температуры τ_P растет медленно ($\tau_P \sim T^{-1}$) и поэтому является очень коротким и при более низких температурах. Очевидно, электрокалорический эффект может быть использован в целях термостатирования самих параэлектриков во время поглощения ими импульсов тепловой энергии (напр., при облучении импульсами света, если одновременный прогрев нежелателен). Оценка показывает, что мощность поглощаемого потока

может быть значительной (порядка нескольких кВт при $\tau_E \approx 10^{-7}$ сек), если общий поток в импульсе мал (порядка сотен эрг на 1 см³ пара-электрика).

Предположим, что $\tau_E \gg \tau_p$, тогда возможен равновесный изотермический процесс, при котором поглощаемый тепловой поток

$$\Delta Q = T \cdot \Delta S, \tag{2}$$

где ΔS — изменяемая внешним электрическим полем энтропия. Для обеспечения постоянства температуры необходимо надлежащим образом изменять напряженность приложенного электрического поля E , что, в свою очередь, требует знания зависимости энтропии от E . При этом существенной оказывается область температур ниже 1,0 °К, где из-за граничного теплового сопротивления Капицы обычное термостатирование с помощью жидкого гелия недостаточно эффективно.

В работе [11] вычислена энтропия диполей в KCl-(OH)⁻ (и в системах с аналогичной симметрией) без учета туннельного эффекта, что не позволяет провести сопоставление с опытом при очень низких температурах (ниже 1,0° К). В нашей работе после краткого рассмотрения эффекта Штарка и туннельного эффекта вычисляется энтропия систем типа KCl-(OH)⁻ в зависимости от температуры и электрического поля с учетом туннельного расщепления.

Эффект Штарка и туннельный эффект

Примесные ионы (OH)⁻, замещающие в решетке KCl ионы Cl⁻, находятся в кристаллическом поле симметрии O_h . Электрооптическими опытами показано, что каждый примесный ион занимает одно из шести эквивалентных положений с ориентацией дипольного момента в направлении осей [100] [17]. Приложение внешнего электрического поля E изменяет энергию каждого диполя на величину

$\Delta W = -\vec{\mu} \cdot \vec{E}$ (μ — дипольный момент иона (OH)⁻ без учета внутреннего поля в KCl, равный 4,0 дебая) и снимает шестикратное вырождение основного состояния. Картина расщепления основного состояния (без учета кристаллического поля) представлена на рис. 1.

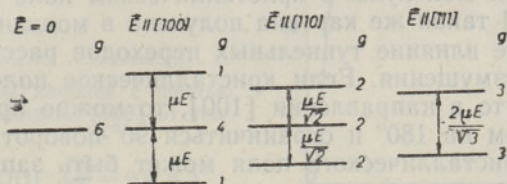


Рис. 1. Эффект Штарка для основного состояния диполя с шестью эквивалентными ориентациями в направлении [100].
g — кратность вырождения.

Первоначальное равновероятное распределение N диполей с энтропией

$$S_0^0 = Nk \ln 6 = 1,79Nk \tag{3}$$

заменяется в электрическом поле новым, которое зависит от ориентации и напряженности электрического поля.

а) При $E \parallel [100]$

$$S_{100}^0 = Nk \left[\ln(1 + 4e^{-x_1} + e^{-2x_1}) + \frac{2x_1(1 + 2e^{x_1})}{1 + 4e^{x_1} + e^{2x_1}} \right], \tag{4a}$$

где $x_1 = \frac{\mu E}{kT}$;

б) при $E \parallel [110]$

$$S_{110}^0 = Nk \left[\ln 2(1 + e^{-x_2} + e^{-2x_2}) + \frac{x_2(2 + e^{x_2})}{1 + e^{x_2} + e^{2x_2}} \right], \quad (46)$$

где $x_2 = \frac{\mu E}{\sqrt{2} kT}$;

в) при $E \parallel [111]$

$$S_{111}^0 = Nk \left[\ln 3(1 + e^{-2x_3}) + \frac{2x_3}{1 + e^{2x_3}} \right], \quad (47)$$

где $x_3 = \frac{\mu E}{\sqrt{3} kT}$.

Управляемая полем часть энтропии $\Delta S = S_0^0 - S_E^0$ в случае сильного поля $\mu E \gg kT$ достигает значений $Nk(\ln 6 - \ln 1) = 1,79Nk$, $Nk(\ln 6 - \ln 2) = 1,1Nk$ и $Nk(\ln 6 - \ln 3) = 0,79Nk$ для трех указанных ориентаций поля соответственно.

При температурах выше 1,0 °К такое простое рассмотрение позволяет провести достаточно точное сравнение с опытом [10, 11].

Поскольку потенциальные барьеры, разделяющие шесть эквивалентных состояний $|x\rangle$, $|-x\rangle$, $|y\rangle$, $|-y\rangle$, $|z\rangle$, $|-z\rangle$, имеют конечную высоту, возможны туннельные переходы. В соответствии с симметрией кристалла появляется расщепление основного уровня уже без внешнего поля. Энергетический спектр для данного случая был впервые получен А. Ф. Девонширом [18] как предельный случай заторможенного вращения молекулы в кристаллическом поле симметрии O_h . В работах [3, 19, 26] такая же картина получена в модели жестко закрепленных диполей, где влияние туннельных переходов рассматривается с помощью теории возмущения. Если кристаллическое поле сильное и не слишком вытянуто в направлении [100], то можно пренебречь переходами с поворотом на 180° и ограничиться 90°-поворотами [3, 20]. Тогда гамильтониан кристаллического поля может быть записан в матричной форме с помощью одного параметра расщепления Δ^*

$$H_0 = \begin{vmatrix} 0 & 0 & -\frac{\Delta}{2} & -\frac{\Delta}{2} & -\frac{\Delta}{2} & -\frac{\Delta}{2} \\ 0 & 0 & -\frac{\Delta}{2} & -\frac{\Delta}{2} & -\frac{\Delta}{2} & -\frac{\Delta}{2} \\ -\frac{\Delta}{2} & -\frac{\Delta}{2} & 0 & 0 & -\frac{\Delta}{2} & -\frac{\Delta}{2} \\ -\frac{\Delta}{2} & -\frac{\Delta}{2} & 0 & 0 & -\frac{\Delta}{2} & -\frac{\Delta}{2} \\ -\frac{\Delta}{2} & -\frac{\Delta}{2} & -\frac{\Delta}{2} & -\frac{\Delta}{2} & 0 & 0 \\ -\frac{\Delta}{2} & -\frac{\Delta}{2} & -\frac{\Delta}{2} & -\frac{\Delta}{2} & 0 & 0 \end{vmatrix} \quad (5)$$

* Мы пренебрегаем интегралами перекрытия типа $\langle x|y\rangle$ в недиагональных матричных элементах, считая поле достаточно сильным.

Решение секулярного уравнения $\det |H_{ij} - W\delta_{ij}| = 0$ дает расщепление основного состояния на три компонента (рис. 2)

$$\begin{aligned} W_0(A_{1g}) &= -2\Delta, \\ W_0(T_{1u}) &= 0, \\ W_0(E_g) &= \Delta. \end{aligned} \quad (6)$$

Параметр Δ для $KCl-(OH)^-$ определен из параэлектрического резонанса [21], $\frac{\Delta}{k} = 0,30^\circ K$.

При низких температурах, когда $kT \lesssim \Delta$, туннельный эффект существенно уменьшает величину электрокалорического эффекта, потому что энтропия (без поля) быстро падает с температурой

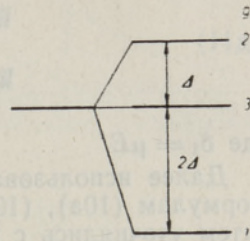


Рис. 2. Туннельное расщепление основного состояния диполя с шестью эквивалентными ориентациями в направлении [100].

$$S_0 = Nk \left[\ln(1 + 3e^{-2y} + 2e^{-3y}) + \frac{6y(e^{-2y} + e^{-3y})}{1 + 3e^{-2y} + 2e^{-3y}} \right], \quad (7)$$

где $y = \frac{\Delta}{kT}$,

(см. рис. 3) и соответственно уменьшается максимальное значение ΔS .

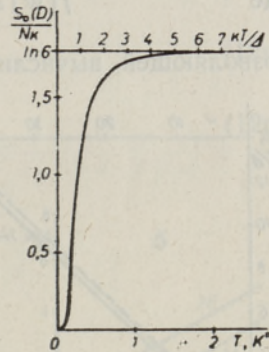


Рис. 3. Зависимость энтропии системы диполей с шестью эквивалентными ориентациями в направлении [100] от температуры.

Нижняя шкала соответствует $KCl-(OH)^-$ ($\frac{\Delta}{k} = 0,3^\circ K$).

Энергетический спектр невзаимодействующих диполей

Приложение электрического поля приводит к понижению симметрии и дальнейшему расщеплению уровней. Для расчета спектра необходимо диагонализировать гамильтониан $H_0 + H_E$, где

$$H_E = \begin{vmatrix} -\mu E_x & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \mu E_x & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -\mu E_y & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \mu E_y & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -\mu E_z & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \mu E_z \end{vmatrix}. \quad (8)$$

а) $E \parallel [100]$; состояния системы классифицируются согласно группе симметрии C_{4v} . Два корня секулярного уравнения получаются точными, остальные три являются решениями уравнения

$$W(A_1)^3 + W(A_1)^2\Delta - (2\Delta^2 + \delta_1^2)W(A_1) - \delta_1^2\Delta = 0. \quad (9)$$

Для этого уравнения методом последовательных приближений найдены аналитические решения, которые точны при $E = 0$ и $E \rightarrow \infty$. Все решения таковы:

$$W_0(1A_1) = -\frac{\Delta}{2} - \sqrt{\frac{9}{4}\Delta^2 + \delta_1^2}, \quad (10a)$$

$$W_0(2A_1) = -\frac{\delta_1^2 \Delta}{2\Delta^2 + \delta_1^2}, \quad (10б)$$

$$W(E) = 0, \quad (10в)$$

$$W(B_1) = \Delta, \quad (10г)$$

$$W_0(3A_1) = -\frac{\Delta}{2} + \sqrt{\frac{9}{4}\Delta^2 + \delta_1^2}, \quad (10д)$$

где $\delta_1 = \mu E$.

Далее использовался метод Ньютона: при каждом значении δ_1 по формулам (10а), (10б) и (10д) вычислялись три значения W_0 , которые затем уточнялись с помощью рекуррентной формулы

$$W_{n+1} = W_n + \frac{f(W_n)}{f'(W_n)} \quad (n = 0, 1, 2, \dots),$$

где

$$f(W) = W^3 + W^2\Delta - (2\Delta^2 + \delta_1^2)W - 2\delta_1^2\Delta,$$

позволяющей вычислить решения уравнения (9) с любой точностью. Необходимая точность достигалась уже при вычислении W_3 .

На рис. 4 приведена картина расщепления для случая $E \parallel [100]$, где

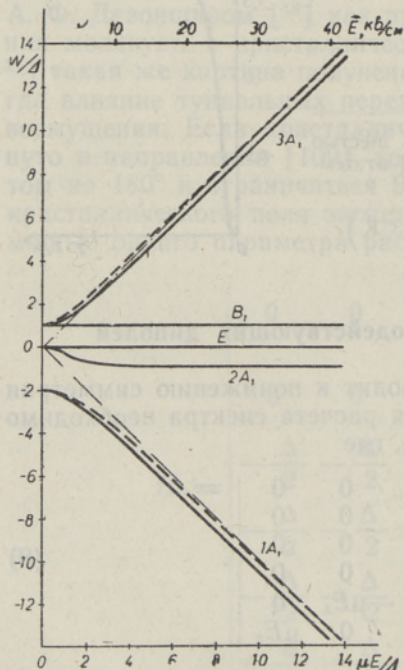


Рис. 4. Зависимость энергетического спектра системы диполей от напряженности электрического поля $E \parallel [100]$ в $\text{KCl}(\text{OH})$ - $\left(\frac{\Delta}{k} = 0,3^\circ \text{K}, \mu = 4,0 \text{ дебая}\right)$.

Сплошными линиями изображены аналитические решения (10), пунктиром — уточненный численный результат.

использовались как приближенные решения W_0 , так и вычисленные по точкам W_3 . Для уровня $2A_1$ различие столь мало, что его невозможно изобразить в выбранном масштабе.

б) $E \parallel [110]$; C_{2v} .

$$W(1A_1) = -\frac{\Delta}{2} - \sqrt{\frac{9}{4}\Delta^2 + \delta_2^2}, \quad (11a)$$

$$W(1B_1) = \frac{\Delta}{2} - \sqrt{\frac{\Delta^2}{4} + \delta_2^2}, \quad (11б)$$

$$W(2A_1) = W(1B_2) = 0, \quad (11в)$$

$$W(3A_1) = -\frac{\Delta}{2} + \sqrt{\frac{9}{4}\Delta^2 + \delta_2^2}, \quad (11г)$$

$$W(2B) = \frac{\Delta}{2} + \sqrt{\frac{\Delta^2}{4} + \delta_2^2}, \quad (11д)$$

где

$$\delta_2 = \frac{\mu E}{\sqrt{2}}.$$

в) $E \parallel [111]$; C_{3v} .

$$W(1A_1) = -\Delta - \sqrt{\Delta^2 + \delta_3^2}, \quad (12a)$$

$$W(1E) = \frac{\Delta}{2} - \sqrt{\frac{\Delta^2}{4} + \delta_3^2}, \quad (12б)$$

$$W(2A_1) = -\Delta + \sqrt{\Delta^2 + \delta_3^2}, \quad (12в)$$

$$W(2E) = \frac{\Delta}{2} + \sqrt{\frac{\Delta^2}{4} + \delta_3^2}, \quad (12г)$$

где

$$\delta_3 = \frac{\mu E}{\sqrt{3}}.$$

Соответствующие расщепления изображены на рис. 5. В сильном электрическом поле энергетический спектр похож на простой случай (ср. рис. 1), однако дополнительно возникает тонкая структура в результате туннелирования, которое теперь возможно между состояниями с одинаковым углом $\hat{(\mu, E)}$.

Энтропия

Энтропию N диполей удобно вычислить через статистическую сумму Z

$$S = Nk \left(\ln Z + \frac{T}{Z} \frac{\partial Z}{\partial T} \right). \quad (13)$$

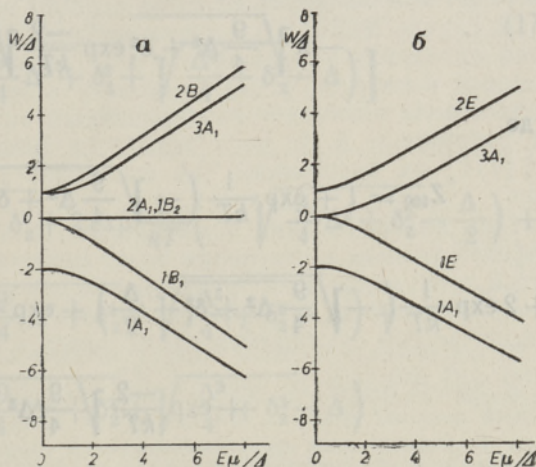


Рис 5. Зависимость энергетического спектра системы диполей от напряженности электрического поля в $KCl-(OH)^-$. а — при $E \parallel [110]$, б — при $E \parallel [111]$.

Здесь

$$Z = \sum_i g_i \exp\left(-\frac{W_0 - W_i}{kT}\right), \quad (14)$$

где W_i — энергия i -го уровня системы, а g_i — его статистический вес. Тогда

$$S = Nk \left[\ln \sum_i g_i e^{-\frac{W_0 - W_i}{kT}} + \frac{\sum_i g_i (W_i - W_0) e^{-\frac{W_0 - W_i}{kT}}}{kT \sum_i g_i e^{-\frac{W_0 - W_i}{kT}}} \right]. \quad (15)$$

а) $E \parallel [100]$. Аналитический вид энтропии получен при помощи приближенных решений (10)

$$\begin{aligned} \frac{S_{100}}{Nk} = & \ln Z_{100} - \frac{1}{kTZ_{100}} \left[\left(-\sqrt{\frac{9}{4}\Delta^2 + \delta_1^2} + \right. \right. \\ & \left. \left. + \frac{\delta_1^2 \Delta}{2\Delta^2 + \delta_1^2} - \frac{\Delta}{2} \right) \exp \frac{1}{kT} \left(-\sqrt{\frac{9}{4}\Delta^2 + \delta_1^2} + \frac{\delta_1^2 \Delta}{2\Delta^2 + \delta_1^2} - \frac{\Delta}{2} \right) + \right. \\ & \left. + 2 \left(-\sqrt{\frac{9}{4}\Delta^2 + \delta_1^2} - \frac{\Delta}{2} \right) \exp \frac{1}{kT} \left(-\sqrt{\frac{9}{4}\Delta^2 + \delta_1^2} - \frac{\Delta}{2} \right) + \right. \\ & \left. + \left(-\sqrt{\frac{9}{4}\Delta^2 + \delta_1^2} - \frac{3}{2}\Delta \right) \exp \frac{1}{kT} \left(-\sqrt{\frac{9}{4}\Delta^2 + \delta_1^2} - \frac{3}{2}\Delta \right) - \right. \\ & \left. - 2 \sqrt{\frac{9}{4}\Delta^2 + \delta_1^2} \exp \frac{-2}{kT} \sqrt{\frac{9}{4}\Delta^2 + \delta_1^2} \right], \quad (16) \end{aligned}$$

где

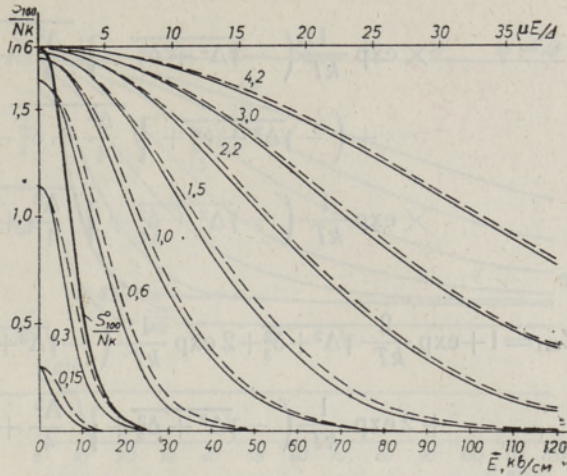
$$\begin{aligned} Z_{100} = & 1 + \exp \frac{1}{kT} \left(-\sqrt{\frac{9}{4}\Delta^2 + \delta_1^2} + \frac{\delta_1^2 \Delta}{2\Delta^2 + \delta_1^2} - \frac{\Delta}{2} \right) + \\ & + 2 \exp \frac{1}{kT} \left(-\sqrt{\frac{9}{4}\Delta^2 + \delta_1^2} - \frac{\Delta}{2} \right) + \exp \frac{1}{kT} \left(-\sqrt{\frac{9}{4}\Delta^2 + \delta_1^2} - \frac{3}{2}\Delta \right) + \\ & + \exp \frac{-2}{kT} \sqrt{\frac{9}{4}\Delta^2 + \delta_1^2}. \end{aligned}$$

На рис. 6 приведены соответствующие зависимости S/Nk от E при разных температурах. Там же приведены точные зависимости, построенные при тех фиксированных значениях E , при которых раньше были вычислены уточненные значения энергий $W_3(A_1)$. Для сравнения приведена зависимость S^0/Nk без учета нулевого расщепления (4а) для температуры $T = \frac{\Delta}{k} = 0,3^\circ\text{K}$.

Рис. 6. Зависимость энтропии системы диполей в KCl-(OH)-от напряженности электрического поля

$E \parallel [100]$.

Параметром кривых является температура ($^{\circ}\text{K}$). Сплошными линиями изображены аналитические решения (16), пунктиром — уточненный численный результат. Для $T = 0,3^{\circ}\text{K}$ приведен также график S_{100} (4а), который получен без учета туннельного эффекта.



б) $E \parallel [110]$.

$$\begin{aligned} \frac{S_{110}}{Nk} = \ln Z_{110} - \frac{1}{kTZ_{110}} & \left[-2 \sqrt{\frac{9}{4} \Delta^2 + \delta_2^2} \exp \frac{-2}{kT} \sqrt{\frac{9}{4} \Delta^2 + \delta_2^2} + \right. \\ & + 2 \left(-\sqrt{\frac{9}{4} \Delta^2 + \delta_2^2} - \frac{\Delta}{2} \right) \exp \frac{1}{kT} \left(-\sqrt{\frac{9}{4} \Delta^2 + \delta_2^2} - \frac{\Delta}{2} \right) + \\ & + \left(-\sqrt{\frac{9}{4} \Delta^2 + \delta_2^2} - \sqrt{\frac{\Delta^2}{4} + \delta_2^2} - \Delta \right) \exp \frac{1}{kT} \left(-\sqrt{\frac{9}{4} \Delta^2 + \delta_2^2} - \right. \\ & \left. -\sqrt{\frac{\Delta^2}{4} + \delta_2^2} - \Delta \right) + \left(-\sqrt{\frac{9}{4} \Delta^2 + \delta_2^2} + \sqrt{\frac{\Delta^2}{4} + \delta_2^2} - \Delta \right) \times \\ & \left. \times \exp \frac{1}{kT} \left(-\sqrt{\frac{9}{4} \Delta^2 + \delta_2^2} + \sqrt{\frac{\Delta^2}{4} + \delta_2^2} - \Delta \right) \right], \end{aligned} \quad (17)$$

где

$$\begin{aligned} Z_{110} = 1 + \exp \frac{-2}{kT} \sqrt{\frac{9}{4} \Delta^2 + \delta_2^2} + 2 \exp \frac{1}{kT} \left(-\sqrt{\frac{9}{4} \Delta^2 + \delta_2^2} - \frac{\Delta}{2} \right) + \\ + \exp \frac{1}{kT} \left(-\sqrt{\frac{9}{4} \Delta^2 + \delta_2^2} - \sqrt{\frac{\Delta^2}{4} + \delta_2^2} - \Delta \right) + \\ + \exp \frac{1}{kT} \left(-\sqrt{\frac{9}{4} \Delta^2 + \delta_2^2} + \sqrt{\frac{\Delta^2}{4} + \delta_2^2} - \Delta \right). \end{aligned}$$

в) $E \parallel [111]$.

$$\begin{aligned} \frac{S_{111}}{Nk} = \ln Z_{111} - \frac{2}{kTZ_{111}} & \left[-\sqrt{\Delta^2 + \delta_3^2} \exp \frac{-2}{kT} \sqrt{\Delta^2 + \delta_3^2} + \right. \\ & + \left(-\sqrt{\Delta^2 + \delta_3^2} - \sqrt{\frac{\Delta^2}{4} + \delta_3^2} - \frac{3}{2} \Delta \right) \times \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & \times \exp \frac{1}{kT} \left(-\sqrt{\Delta^2 + \delta_3^2} - \sqrt{\frac{\Delta^2}{4} + \delta_3^2} - \frac{3}{2} \Delta \right) + \\ & + \left(-\sqrt{\Delta^2 + \delta_3^2} + \sqrt{\frac{\Delta^2}{4} + \delta_3^2} - \frac{3}{2} \Delta \right) \times \\ & \times \exp \frac{1}{kT} \left(-\sqrt{\Delta^2 + \delta_3^2} + \sqrt{\frac{\Delta^2}{4} + \delta_3^2} - \frac{3}{2} \Delta \right) \Big], \end{aligned} \quad (18)$$

где

$$\begin{aligned} Z_{\text{ин}} = & 1 + \exp \frac{2}{kT} \sqrt{\Delta^2 + \delta_3^2} + 2 \exp \frac{1}{kT} \left(-\sqrt{\Delta^2 + \delta_3^2} - \sqrt{\frac{\Delta^2}{4} + \delta_3^2} - \frac{3}{2} \Delta \right) + \\ & + 2 \exp \frac{1}{kT} \left(-\sqrt{\Delta^2 + \delta_3^2} + \sqrt{\frac{\Delta^2}{4} + \delta_3^2} - \frac{3}{2} \Delta \right). \end{aligned}$$

На рис. 7 и 8 приведены соответствующие графики.

Обсуждение результатов

Из полученных результатов видно, что учет туннельного эффекта приводит к двум следствиям.

1. Основное заключается в уменьшении дипольной части энтропии при малых значениях электрического поля. Вследствие этого электрокалорическое охлаждение становится малоэффективным при $T \lesssim \frac{\Delta}{k}$.

2. Дополнительное расщепление приводит к тому, что в случаях $E \parallel [110]$ и $E \parallel [111]$ энтропия стремится при $\mu E \gg \Delta$ к несколько более низкому значению, чем без учета туннельного эффекта. Это только частично компенсирует влияние первого эффекта.

В случае $\text{KCl}(\text{OH})^-$ и изоморфных систем с равновесной ориентацией диполей в направлениях $[100]$ электрокалорический эффект максимален в поле $E \parallel [100]$, поскольку в этом случае в сильном электрическом поле возникает изолированный нижний уровень. При $E \parallel [110]$ на расстоянии Δ от него находится следующий уровень, а в случае $E \parallel [111]$ на расстоянии $\frac{3}{2}\Delta$ возникает двукратно вырожденный уровень.

При более высоких температурах получение электрокалорического эффекта требует применения более сильных электрических полей. В полях $E > 50$ кВ/см резко увеличивается вероятность пробоя диэлектрика. Поэтому в случае $\text{KCl}(\text{OH})^-$ область наиболее эффективного электрокалорического охлаждения заключается в пределах от 0,3 до 1,0 °К.

В данной работе мы ограничились рассмотрением идеальной параэлектрической системы диполей. Известно, что при низких температурах кристалл $\text{KCl}(\text{OH})^-$ переходит в упорядоченное сегнетоэлектрическое состояние [6]. Взаимодействие диполей рассматривается в [4] (см. также ссылки [11-15] в указанной работе). Температура перехода зависит от концентрации примесей, однако в случае достаточного разбавления ($C_{(\text{OH})^-} < 10^{19}$ см⁻³) при $T > \frac{\Delta}{k}$ кристалл находится в параэлектрическом состоянии.

В работе [13] исследовалось электрокалорическое охлаждение KCl-Li^+ (ориентация диполей $[111]$) и было найдено, что в случае слабых полей при самых низких температурах ограничение эффекта обусловлено туннельным расщеплением. Однако в силь-

ном электрическом поле при адиабатическом его уменьшении кристалл нагревался вместо того, чтобы охлаждаться. Поскольку энтропия является монотонно убывающей функцией от E , наблюдаемый авторами работы [13] нагрев не может быть обусловлен туннелированием.

Уместно указать на различные требования к системам в зависимости от необходимости осуществлять электрокалорический эффект или в адиабатическом режиме (с целью получения сверхнизких температур), или изотермически (для термостатирования в условиях поглощения тепловой энергии). Конечная температура ограничивается туннельным эффектом, и она тем ниже, чем меньше параметр Δ . Например, в $KCl-(OH)^-$ $\frac{\Delta}{k} = 0,3^\circ K$ и $T_{мин} \approx 0,15^\circ K$, в $KCl-Li^+$ $\frac{\Delta}{k} = 1,2^\circ K$ и $T_{мин} \approx 0,3^\circ K$, а в $RbCl-(CN)^-$ $\frac{\Delta}{k} =$

$= 0,18^\circ K$ и $T_{мин} \approx 0,07^\circ K$ [13]. С точки зрения коллективных эффектов желательнее также по возможности иметь малое значение μ (напр., в $KCl-(OH)^-$ $\mu = 4$ дебая, в $KCl-Li^+$ $\mu = 6$ дебай, в $RbCl-(CN)^-$ $\mu = 0,3$ дебая). В случае изотермического эффекта, который производится при несколько более высоких температурах, предельно малое значение Δ не требуется; достаточно, чтобы $\frac{\Delta}{k} \lesssim T$. С другой стороны, чем больше μ , тем меньше значение электрического поля, необходимого для заданного изменения энтропии (при условии, что коллективные эффекты несущественны).

Авторы выражают благодарность О. Сильду за полезные советы.

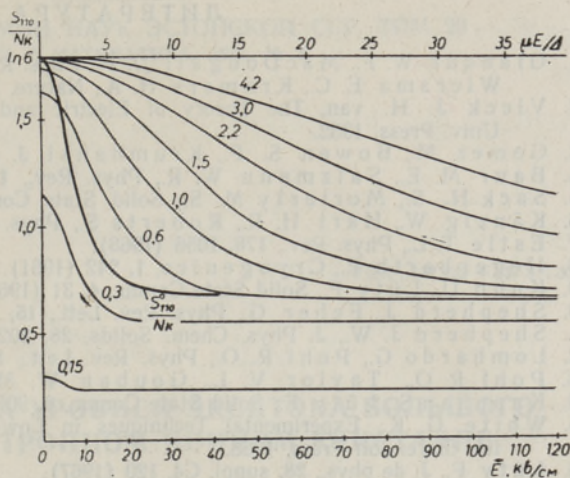


Рис. 7. Зависимость энтропии системы диполей в $KCl-(OH)^-$ от напряженности электрического поля $E \parallel [110]$. Параметром кривых является температура ($^\circ K$). Для $T = 0,3^\circ K$ приведен также график S_{110}^0 (4б), который получен без учета туннельного эффекта.

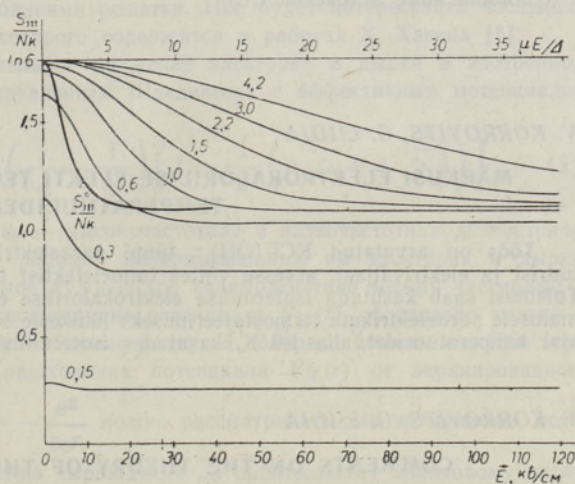


Рис. 8. Зависимость энтропии системы диполей в $KCl-(OH)^-$ от напряженности электрического поля $E \parallel [111]$. Параметром кривых является температура ($^\circ K$). Для $T = 0,3^\circ K$ приведен также график S_{111}^0 (4в), который получен без учета туннельного эффекта.

ЛИТЕРАТУРА

1. Giauque W. F., MacDougall D. P., Phys. Rev., **43**, 768 (1933); Haas W. J., Wiersma E. C., Kramers H. A., Nature, **131**, 719 (1933).
2. Vleck J. H. van, The Theory of Electric and Magnetic Susceptibility. Oxford Univ. Press, 1932.
3. Gomez M., Bowen S. P., Krumhansl J. A., Phys. Rev., **153**, 1009 (1967).
4. Baur M. E., Salzmann W. R., Phys. Rev., **178**, 1440 (1969).
5. Sack H. S., Moriarty M. S., Solid State Comm., **3**, 936 (1965).
6. Känzig W., Hart H. R., Roberts S., Phys. Rev. Lett., **13**, 543 (1964).
7. Estle T. L., Phys. Rev., **176**, 1056 (1968).
8. Hegenbarth E., Cryogenics, **1**, 242 (1961).
9. Kuhn U., Lüty F., Solid State Comm., **4**, 31 (1965).
10. Shepherd J., Feher G., Phys. Rev. Lett., **15**, 194 (1965).
11. Shepherd J. W., J. Phys. Chem. Solids, **28**, 2027 (1967).
12. Lombardo G., Pohl R. O., Phys. Rev. Lett., **15**, 291 (1965).
13. Pohl R. O., Taylor V. L., Goubau W. M., Phys. Rev., **178**, 1431 (1969).
14. Kapphan S., Lüty F., Solid State Comm., **6**, 907 (1968).
15. White G. K., Experimental Techniques in Low-Temperature Physics. Oxford at the Clarendon Press, 1968.
16. Lüty F., J. de phys., **28**, suppl. C4, 120 (1967).
17. Kuhn U., Lüty F., Solid State Comm., **2**, 281 (1964).
18. Devonshire A. F., Proc. Roy. Soc., **A153**, 601 (1936).
19. Sauer P., Schirmer O., Schneider J., Phys. stat. sol., **16**, 79 (1966).
20. Shore H. B., Phys. Rev., **151**, 570 (1966).
21. Feher G., Shepherd J. W., Shore H. B., Phys. Rev. Lett., **16**, 500 (1966).

Институт физики и астрономии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
19/VIII 1970

V. KORROVITS, G. LIIDIA

MÄRKUSI ELEKTROKALORILISE EFEKTI TEOORIA KOHTA MADALAIL TEMPERATUURIDEL

Töös on arvatud KCl-(OH)- tüüpi paraelektrikute entroopia sõltuvus temperatuurist ja elektriväljast, arvesse võttes tunnelepektist tingitud energianivoode lõhenemist. Tulemusi saab kasutada isotermilise elektrokalorilise efekti hindamiseks. Osutatakse võimalusele paraelektrikute termostateerimiseks lühikeste soojusenergia impulsside neeldumise ajal temperatuuridel alla 1,0°K, kasutades isotermilist depolariseerimist.

V. KORROVITS, G. LIIDIA

COMMENTS ON THE THEORY OF THE ELECTROCALORIC EFFECT AT LOW TEMPERATURES

The temperature and electric field dependence of the entropy of KCl-(OH)- type systems is calculated, accounting for tunnel splitting. The results may be used to estimate the isothermal electrocaloric effect. The authors point to the possibility of eliminating short heat pulses absorbed in paraelectrics (e. g. by irradiation with light) at temperatures below 1,0°K under isothermic conditions.