

В. КОРРОВИТС

ТЕРМОСТАБИЛИЗАЦИЯ ИОННЫХ КРИСТАЛЛОВ С ПАРАЭЛЕКТРИЧЕСКИМИ ПРИМЕСЯМИ

Вводные замечания

Низкотемпературный электрокалорический эффект в ионных кристаллах изучался в последние годы рядом авторов [1, 2]. В работе [3] предполагается использовать изотермический электрокалорический эффект для термостатирования ионных кристаллов с параэлектрическими примесями в условиях поглощения ими тепловых импульсов. При вычислениях энтропии в указанной работе предполагалось, что кристалл полностью покрыт электродами. В реальном эксперименте это неосуществимо, и необходимо учитывать частичное покрытие кристалла электродами.

Дипольная теплоемкость оказывается определяющей при сверхнизких температурах из-за малости решеточной теплоемкости. Это позволяет уменьшить нагрев кристалла путем активации его соответствующими дипольными примесями. Поэтому вычисление дипольной теплоемкости представляет самостоятельный интерес.

1. Дипольная энтропия в реальном случае

Частичное покрытие кристалла электродами уменьшает величину изотермического электрокалорического эффекта по сравнению со случаем, рассмотренным в работе [3].

При равномерной толщине кристалла разумно ввести коэффициент покрытия поверхности кристалла электродами f , определяемый как отношение площади меньшего электрода к площади кристалла

$$f = \frac{A}{A_0}. \quad (1)$$

Эксперименты по электрокалорическому эффекту проводятся на монокристаллических пластинках толщиной $d \leq 1$ мм и площадью 5—10 см² при значениях коэффициента покрытия $0,5 < f < 0,7$ [1]. При столь малой толщине кристалла можно не учитывать объем переходного слоя от области, где действует внешнее электрическое поле E , к области, где его нет.

При $0 < f < 1$ формула для энтропии в случае одновременного действия электрического поля $E \parallel [100]$ и кристаллического поля имеет вид

$$S_{100}^j = fS_{100} + (1-f)S_0 = fkN \left[\ln Z_{100} - \frac{1}{kTZ_{100}} \left(A \exp \frac{A}{kT} + \right. \right. \\ \left. \left. + 2B \exp \frac{B}{kT} + C \exp \frac{C}{kT} + D \exp \frac{D}{kT} \right) \right] + k(1-f)N \left[\ln(1+3 \exp(-2y) + \right. \\ \left. + 2 \exp(-3y)) + \frac{6y[\exp(-2y) + \exp(-3y)]}{1+3 \exp(-2y) + 2 \exp(-3y)} \right]. \quad (2)$$

Здесь $Z_{100} = 1 + \exp \frac{A}{kT} + 2 \exp \frac{B}{kT} + \exp \frac{C}{kT} + \exp \frac{D}{kT}$;

$$A = R + \frac{\delta_1^2 \Delta}{2\Delta^2 + \delta_1^2} - \frac{\Delta}{2}; \quad B = R - \frac{\Delta}{2}; \quad C = R - \frac{3}{2}\Delta; \quad D = 2R;$$

$$R = -\sqrt{\frac{9}{4}\Delta^2 + \delta_1^2}; \quad y = \frac{\Delta}{kT}; \quad \delta_1 = \mu E;$$

- μ — дипольный момент без учета внутреннего поля;
 Δ — параметр нулевого расщепления кристаллического поля;
 k — постоянная Больцмана;
 S_{100} — энтропия в зависимости от внешнего электрического поля, нулевого расщепления и температуры при $j = 1$;
 S_0 — величина энтропии с учетом только кристаллического поля и температуры.

Расчет проводится для кубического кристалла с равновесной ориентацией диполей $\mu \parallel [100]$ (напр., $\text{KCl}-(\text{OH})^-$).

Для поля $E \parallel [110]$ получаем

$$\frac{S_{110}}{Nk} = \ln Z_{110} - \frac{1}{kTZ_{110}} \left[2F \exp \frac{2F}{kT} + 2 \left(F - \frac{\Delta}{2} \right) \exp \frac{F - \frac{\Delta}{2}}{kT} + \right. \\ \left. + (F + G - \Delta) \exp \frac{F + G - \Delta}{kT} + (F - G - \Delta) \exp \frac{F - G - \Delta}{kT} \right], \quad (3)$$

где

$$Z_{110} = 1 + \exp \frac{2F}{kT} + 2 \exp \frac{F - \frac{\Delta}{2}}{kT} + \exp \frac{F + G - \Delta}{kT} + \exp \frac{F - G - \Delta}{kT};$$

$$F = -\sqrt{\frac{9}{4}\Delta^2 + \delta_2^2}; \quad G = -\sqrt{\frac{\Delta^2}{4} + \delta_2^2}; \quad \delta_2 = \frac{\mu E}{\sqrt{2}}.$$

При ориентации $E \parallel [111]$ имеем

$$\frac{S_{111}}{Nk} = \ln Z_{111} - \frac{2}{kTZ_{111}} \left[U \exp \frac{2U}{kT} + \left(U + V - \frac{3}{2}\Delta \right) \exp \frac{U + V - \frac{3}{2}\Delta}{kT} + \right. \\ \left. + \left(U - V - \frac{3}{2}\Delta \right) \exp \frac{U - V - \frac{3}{2}\Delta}{kT} \right], \quad (4)$$

где

$$Z_{111} = 1 + \exp \frac{2U}{kT} + 2 \exp \frac{U + V - \frac{3}{2}\Delta}{kT} + 2 \exp \frac{U - V - \frac{3}{2}\Delta}{kT};$$

$$U = -\sqrt{\Delta^2 + \delta_3^2}; \quad V = -\sqrt{\frac{\Delta^2}{4} + \delta_3^2}; \quad \delta_3 = \frac{\mu E}{\sqrt{3}}.$$

Выражение для S_0 одинаково при всех ориентациях электрического поля E .

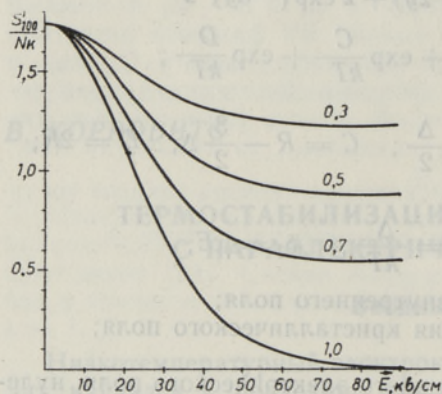


Рис. 1. Зависимость дипольной энтропии системы $KCl-(OH)^-$ от напряженности электрического поля $E \parallel [100]$ при постоянной температуре. Параметром кривых служит коэффициент покрытия f ; $T = 1,0^\circ K$.

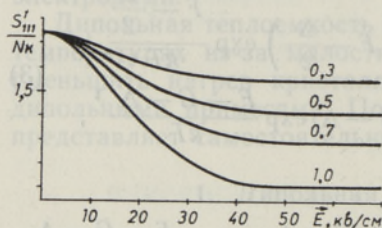


Рис. 3. Зависимость дипольной энтропии системы $KCl-(OH)^-$ от напряженности электрического поля $E \parallel [111]$ при постоянной температуре. Параметром кривых служит коэффициент покрытия f ; $T = 1,0^\circ K$.

При достаточном увеличении напряженности электрического поля энтропия S_{100}^f стремится к нулю при $f = 1$ и к постоянному, не равному нулю, значению остаточной энтропии при $f < 1$. Остаточная энтропия возникает из-за того, что в области, где на диполи не действует электрическое поле, не возникает полного упорядочения диполей. Эта неориентированность $(1-f)$ -й доли кристалла при равномерной толщине тем больше, чем меньше параметр нулевого расщепления Δ . Остаточная энтропия также пропорциональна объему той части кристалла, где электрическое поле отсутствует

$$S_{\text{ост}} = \lim_{E \rightarrow \infty} S_{100}^f = (1-f)S_0. \quad (5)$$

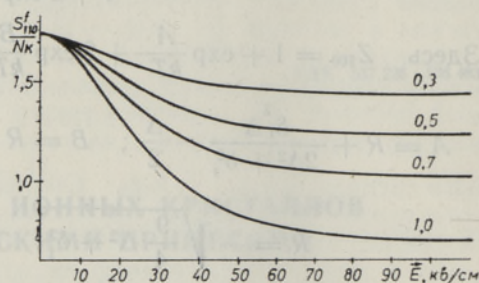


Рис. 2. Зависимость дипольной энтропии системы $KCl-(OH)^-$ от напряженности электрического поля $E \parallel [110]$ при постоянной температуре. Параметром кривых служит коэффициент покрытия f ; $T = 1,0^\circ K$.

По приведенным формулам на ЭВМ ВНИИЭМ-3 были вычислены значения S_{100}^f , S_{110}^f и S_{111}^f при различных E , T и f . Графики этих функций даны на рис. 1–3. Величина изотермического электрокалорического эффекта получается непосредственно из графика, так как $\Delta Q = T\Delta S$. При всех ориентациях внешнего электрического поля наблюдается одинаковая зависимость изменения энтропии от коэффициента f . Ниже приводится качественное рассмотрение зависимости дипольной части энтропии S_{100}^f от параметров E , Δ , f , T . Данный случай представляет наибольший практический интерес, так как при ориентации электрического поля вдоль кристаллографической оси $[100]$ электрокалорический эффект максимален.

Предел $E \rightarrow \infty$ понимается как величина напряженности электрического поля, при которой дипольная часть энтропии становится постоянной и, следовательно, дальнейшее увеличение поля не приводит к большому электрокалорическому эффекту. Оценка этой величины дает

$$E_{\text{макс}} = \frac{8kT}{\mu}. \quad (6)$$

Для системы $\text{KCl}-(\text{OH})^-$ получаем при $E \parallel [100]$

$$E_{\text{макс}} = 83T \text{ кв/см}. \quad (7)$$

Зная значения $S_{\text{ост}}$ и $E_{\text{макс}}$, можно легко оценить величину максимального изменения энтропии ΔS . Это очень важно с точки зрения планирования эксперимента, так как позволяет получить величину электрокалорического эффекта без сложных вычислений.

Оценивая возможность использования ионных кристаллов с параэлектрическими дипольными примесями для понижения температуры, следует прежде всего иметь в виду понижение температуры самих кристаллов. Данные системы в качестве холодопроизводителей для охлаждения других объектов не представляются перспективными.

2. Дипольная теплоемкость

Аномальное поведение теплоемкости при постоянном объеме в области гелиевых температур, связанное с внутренними степенями свободы, наблюдается в парамагнитных солях и в ионных кристаллах с параэлектрическими примесями [1, 4, 5].

Теоретический расчет дипольной теплоемкости для систем с различными ориентациями дипольного момента $\vec{\mu}$ и внешнего электрического поля E приведен в работе [1]. Кривые теплоемкости для этих случаев имеют ясно выраженный максимум при гелиевых температурах. Однако этот расчет пренебрегал расщеплением в кристаллическом поле, что особенно сказывается на результатах при слабых электрических полях. Не учитывалось также частичное покрытие кристалла электродами в реальном эксперименте; принималось, что кристалл покрыт ими полностью.

Теплоемкость при постоянном объеме получается из выражения для энтропии

$$C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V. \quad (8)$$

Для теплоемкости в случае параэлектрических дипольных систем в ионных кристаллах с учетом неполного покрытия поверхности кристалла электродами получаем

$$C_{V100}^f = f C_{V100} + (1-f) C_V^0, \quad (9)$$

где C_{V100} — дипольная теплоемкость при постоянном объеме с учетом электрического и кристаллического полей при $f=1$; C_V^0 — дипольная теплоемкость при постоянном объеме в кристаллическом поле ($E=0$).

В случае систем, изоморфных с $\text{KCl}-(\text{OH})^-$, при ориентации электрического поля вдоль кристаллической оси $[100]$ получаем для дипольной теплоемкости с учетом соответствующего выражения для энтропии (2)

$$C_{V100}^f = \frac{fkN}{k^2T^2Z_{100}^2} \left[A^2 \exp \frac{A}{kT} + 2B^2 \exp \frac{B}{kT} + C^2 \exp \frac{C}{kT} + D^2 \exp \frac{D}{kT} + \right. \\ \left. + 2(A-B)^2 \exp \frac{A+B}{kT} + (A-C)^2 \exp \frac{A+C}{kT} + (A-D)^2 \exp \frac{A+D}{kT} + \right. \\ \left. + 2(B-C)^2 \exp \frac{B+C}{kT} + 2(B-D)^2 \exp \frac{B+D}{kT} + (C-D)^2 \exp \frac{C+D}{kT} + \right. \\ \left. + (1-f)kN \frac{6y^2 \exp(-2y) [2 + 3 \exp(-y) + \exp(-3y)]}{1 + 3 \exp(-2y) + 2 \exp(-3y)} \right]. \quad (10)$$

При ориентации электрического поля $E \parallel [110]$ получаем

$$C_{V110} = \frac{kN}{k^2T^2Z_{110}^2} \left[2(a-b)^2 \exp \frac{a+b}{kT} + (a-c)^2 \exp \frac{a+c}{kT} + \right. \\ \left. + (a-d)^2 \exp \frac{a+d}{kT} + 2(b-c)^2 \exp \frac{b+c}{kT} + 2(b-d)^2 \exp \frac{b+d}{kT} + \right. \\ \left. + (c-d)^2 \exp \frac{c+d}{kT} + a^2 \exp \frac{a}{kT} + 2b^2 \exp \frac{b}{kT} + c^2 \exp \frac{c}{kT} + d^2 \exp \frac{d}{kT} \right], \quad (11)$$

где $a = 2F$; $b = F - \frac{\Delta}{2}$; $c = F + G - \Delta$; $d = F - G - \Delta$.

Для $E \parallel [111]$ имеем

$$C_{V111} = \frac{kN}{k^2T^2Z_{111}^2} \left[\alpha^2 \exp \frac{\alpha}{kT} + 2\beta^2 \exp \frac{\beta}{kT} + 2\gamma^2 \exp \frac{\gamma}{kT} + \right. \\ \left. + 2(\alpha-\beta)^2 \exp \frac{\alpha+\beta}{kT} + 2(\alpha-\gamma)^2 \exp \frac{\alpha+\gamma}{kT} + 4(\beta-\gamma)^2 \exp \frac{\beta+\gamma}{kT} \right], \quad (12)$$

где

$$\alpha = 2U; \quad \beta = U + V - \frac{3}{2}\Delta; \quad \gamma = U - V - \frac{3}{2}\Delta.$$

В предельных случаях $\Delta = 0$, $E = 0$, $f = 1$ выражения C_{V100}^f , C_{V110}^f и C_{V111}^f дают вычисленные в работе [1] результаты. Кривые для величин C_{V100}^f получены с помощью ЭВМ ВНИИЭМ-3 и приведены на рис. 4. Учет кристаллического поля приводит к изменению дипольной теплоемкости по сравнению со значениями, полученными без его учета. Кривые теплоемкости без учета кристаллического поля для некоторых температур изображены на рис. 4, а пунктиром. Они были впервые вычислены в работе [1]. Различие заключается в значительном увеличении теплоемкости в области слабых полей по сравнению с теплоемкостью без учета расщепления в кристаллическом поле. Для напряженности электрического поля, соответствующей максимуму дипольной теплоемкости, имеем, пренебрегая расщеплением в кристаллическом поле,

$$E_m = \frac{2,9kT}{\mu}. \quad (13)$$

В электрическом поле, превышающем значение, вычисляемое из (13) для соответствующей температуры, выражения теплоемкости, полученные с учетом и без учета кристаллического поля, практически совпадают. Это связано с обстоятельством, что при столь сильных электрических полях расщепление в кристаллическом поле становится пренебрежимым по сравнению с расщеплением в электрическом поле.

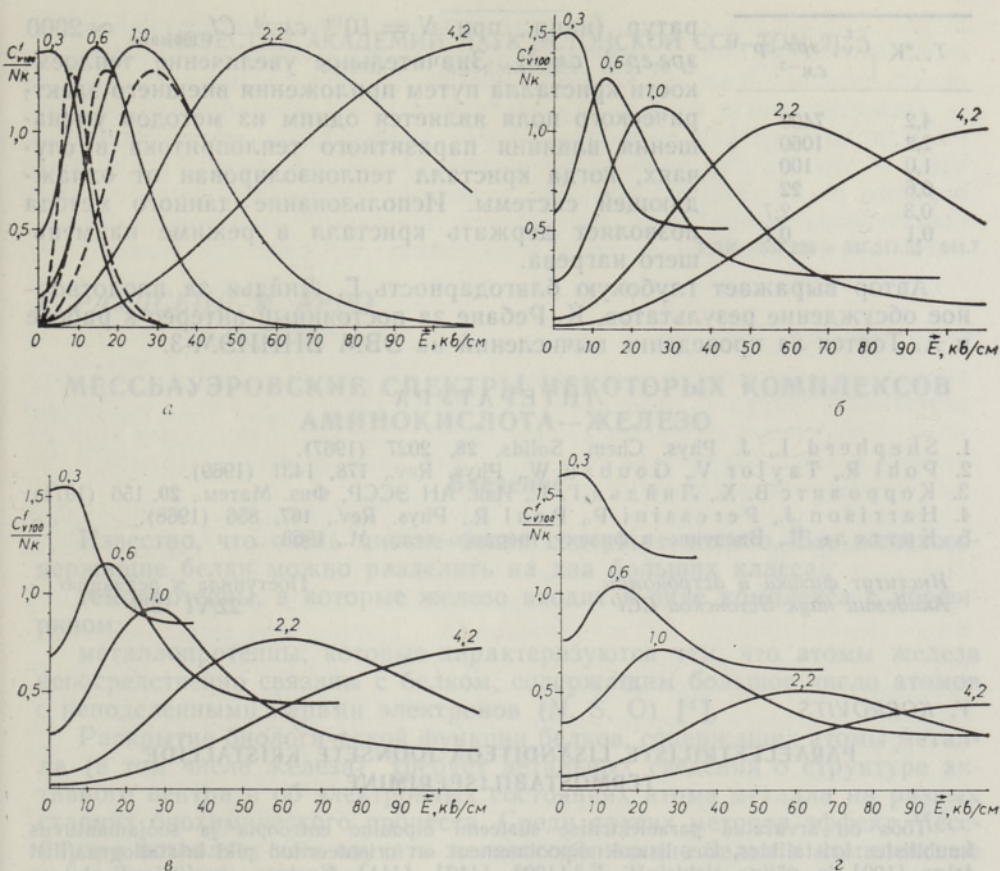


Рис. 4. Зависимость дипольной теплоемкости при постоянном объеме от напряженности электрического поля $E \parallel [100]$ при постоянном коэффициенте покрытия для системы $KCl-(OH)^-$. Параметром кривых служит температура в $^{\circ}K$. Сплошными линиями изображены аналитические решения (10). На рис. 4, а пунктиром изображен график дипольной теплоемкости без учета кристаллического поля при $E \parallel [100]$ для температур 0,3; 0,6 и 1,0 $^{\circ}K$.

а — $f = 1$; б — $f = 0,7$; в — $f = 0,5$; г — $f = 0,3$.

Уменьшение покрытия кристалла электродами приводит к сглаживанию пика дипольной теплоемкости. Значение теплоемкости в электрическом поле после прохождения максимума стремится при $f < 1$ к постоянному значению, отличному от нуля. Это объясняется тем, что $(1-f)$ -я доля кристалла подвержена действию только кристаллического поля, имеет соответствующую картину расщепления уровней и постоянную теплоемкость C_V^0 , не зависящую от величины электрического поля.

Аномалии дипольной теплоемкости значительно превышают решеточную теплоемкость в области гелиевых температур. В случае KCl для решеточной теплоемкости при гелиевых температурах имеем

$$C_V^L = 100T^3 \text{ эрг гр}^{-1} \text{ см}^{-3}. \quad (14)$$

Приближенные значения решеточной теплоемкости (14) приведены в таблице.

При концентрации $N \geq 10^{19} \text{ см}^{-3}$ дипольная теплоемкость дает существенный вклад в суммарную теплоемкость кристалла вплоть до весьма высоких, с точки зрения электрокалорического эффекта, темпе-

$T, ^\circ\text{K}$	$C_V^L, \text{ эрг эр}^{-1} \text{ см}^{-3}$
4,2	7400
2,2	1060
1,0	100
0,6	22
0,3	2,7
0,1	0,1

ратур (напр., при $N = 10^{19} \text{ см}^{-3}$ $C_{V100\text{макс}}^f \approx 2000 \text{ эрг эр}^{-1} \text{ см}^{-3}$). Значительное увеличение теплоемкости кристалла путем приложения внешнего электрического поля является одним из методов уменьшения влияния паразитного теплопритока в случаях, когда кристалл теплоизолирован от охлаждающей системы. Использование данного метода позволяет держать кристалл в режиме наименьшего нагрева.

Автор выражает глубокую благодарность Г. Лийдья за плодотворное обсуждение результатов, К. Ребане за постоянный интерес к работе и А. Тоотси за проведение вычислений на ЭВМ ВНИИЭМ-3.

ЛИТЕРАТУРА

1. Shepherd I., J. Phys. Chem. Solids, 28, 2027 (1967).
2. Pohl R., Taylor V., Goubau W., Phys. Rev., 178, 1431 (1969).
3. Корровитс В. Х., Лийдья Г. Г., Изв. АН ЭССР, Физ. Матем., 20, 156 (1971).
4. Harrison J., Pegessini P., Pohl R., Phys. Rev., 167, 856 (1968).
5. Киттель Ч., Введение в физику твердого тела, М., 1963.

Институт физики и астрономии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
22/VI 1971

V. KORROVITS

PARAELEKTRILISTE LISANDITEGA IOONSETE KRISTALLIDE THERMOSTABILISEERIMINE

Töös on arvatud paraelektrilise süsteemi dipoolne entroopia ja soojamahtuvus kuubilistes kristallides, kus lisandi dipoolmoment on orienteeritud piki kristallograafilist telge [100] ja väline elektrivälja $E \parallel [100], [110], [111]$. Kaetuse koefitsiendi abil on arvatud dipoolide entroopia ja soojamahtuvus juhul, kui elektroodid ei kata täielikult kristalli.

Tulemused võimaldavad täpsustada töös [3] tehtud ettepanekut kasutada isotermlist elektrokaloorigilist efekti kristallide termostateerimiseks lühikeste soojaimpulsside neeldumise ajal. Dipoolne soojamahtuvus ületab tunduvalt võre soojamahtuvuse ülimaldala (alla 1°K) temperatuuride piirkonnas. Dipoolse soojamahtuvuse maksimum nihkub välise elektrivälja muutudes, kusjuures maksimumile vastav temperatuur on võrdeline elektrivälja tugevusega. Elektriväljas on võimalik välist soojavoogu neelavat kristalli hoida vähima soojenemise režiimis.

V. KORROVITS

THERMOSTABILIZATION OF IONIC CRYSTALS WITH PARAELECTRIC DIPOLAR IMPURITIES

The dipolar entropy and heat capacity in the case of $E \parallel [100], [110]$ and $[111]$ (where E is the strength of the applied electric field) are calculated for the case of the dipolar impurity system, the dipole moment of which is oriented along the $[100]$ crystallographic axis. The introduction of the geometry factor allows to calculate the dipolar entropy and C_{V100}^f in the case when the electrodes do not cover the crystal surfaces entirely.

The results may be used for improving the results of [3], where the use of isothermic electrocaloric effect is proposed for removing the short heat pulses absorbed in crystals.

In ionic crystals at very low temperatures (below 1°K) C_{V100}^f exceeds the lattice heat capacity. The maximum value of C_{V100}^f displaces in the electric field, the maximum temperature being proportional to the strength of the field at the maximum of C_{V100}^f . This enables keeping the crystal in the regime of minimal heating.