

*Еськов А.В.¹, Анохин А.С.¹, Пахомов О.В.¹, Буй М.Т.¹,
Буровихин А.П.², Белявский П.Ю.²*

*¹Санкт-Петербургский национальный исследовательский
университет ИТМО*

*²Санкт-Петербургский государственный электротехнический
университет «ЛЭТИ»*

Исследование электрокалорического эффекта в керамике на основе твердого раствора магнониобата свинца – цинкониобата свинца

*Представлены результаты экспериментальных исследований ряда
электрофизических и теплофизических свойств керамических материалов на основе
твердого раствора магно-цинкониобата свинца (PMZN).*

Ключевые слова: электрокалорический эффект, керамика, магнониобат свинца, цинкониобат свинца.

Научно-техническое направление, связанное с разработкой и широким внедрением в практику компактных, экологически безопасных, экономичных и высоконадежных тепловых насосов, и охладителей, работающих как в комнатных условиях, так и в области криогенных температур, чрезвычайно актуально для современного общества. Среди разнообразных альтернативных технологий трансформаторов тепла большой интерес исследователей и разработчиков во всем мире привлекает возможность использования электрокалорического эффекта в твердотельных структурах [1,2]. Достаточно перспективным развитием электрокалорических преобразователей тепла является переход к многослойным емкостным структурам, созданным с помощью технологии высокотемпературной совместно спеченной керамики (НТСС). Использование многослойных структур позволяет снизить рабочие напряжения активных калорических элементов, сохраняя высокие величины напряженности электрического поля и обеспечивая высокие величины электрокалорического эффекта. В то же время, многослойные структуры обладают меньшим временем тепловой релаксации, что существенно в силу сравнительно невысокой теплопроводности керамических материалов и позволяет повысить объемную мощность охлаждающих устройств за счет повышения частоты перезарядки активных элементов. Ранее, в работах [3-6], предложены принцип построения и термодинамический цикл работы электрокалорического охладителя без использования тепловых ключей. Принцип работы основан на том, что величины электрокалорического эффекта в сегнетоэлектрических материалах при поляризации и деполяризации сегнетоэлектрического образца при одной и той же температуре неодинаковы [7]. Поиск материалов, обладающих необходимыми свойствами, остается актуальной задачей для разработчиков твердотельных охлаждающих устройств. В данной работе исследованы теплофизические и электрофизические свойства керамики на основе твердого раствора магнониобата свинца-цинкониобата свинца ($0.8(\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3)$ - $0.2(\text{PbZn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3)$), как материала, перспективного для использования в качестве

активного материала в электрокалорических преобразователях тепла ввиду возможности создания на его основе многослойных емкостных структур, его низкой удельной проводимости и малых диэлектрических потерь.

Исследованные в работе образцы были получены путем высокотемпературного отжига в кислородной среде. Исходные оксиды и ниобаты были смешены в необходимых пропорциях, измельчены в планетарной шаровой мельнице со скоростью 800об/мин в течение 9 минут, а затем отожжены при температуре 800 °С в течение 1 часа. В последствие полученная керамическая масса была вновь перемолота и спрессована в дискообразные образцы, которые были отожжены при температуре 1100°С в течение часа. Затем полученные образцы были утонены до толщины 500мкм, а поверхность образцов механически отполирована. На основе полученных образцов был подготовлен набор плоскопараллельных конденсаторов. Методом вакуумного термического распыления были нанесены медные электроды толщиной ~300 нм с адгезионным подслоем хрома (~50нм).

На рис. 1 представлена экспериментально полученная температурная зависимость диэлектрической проницаемости для твердого раствора 0.8PMN-0.2PZN.

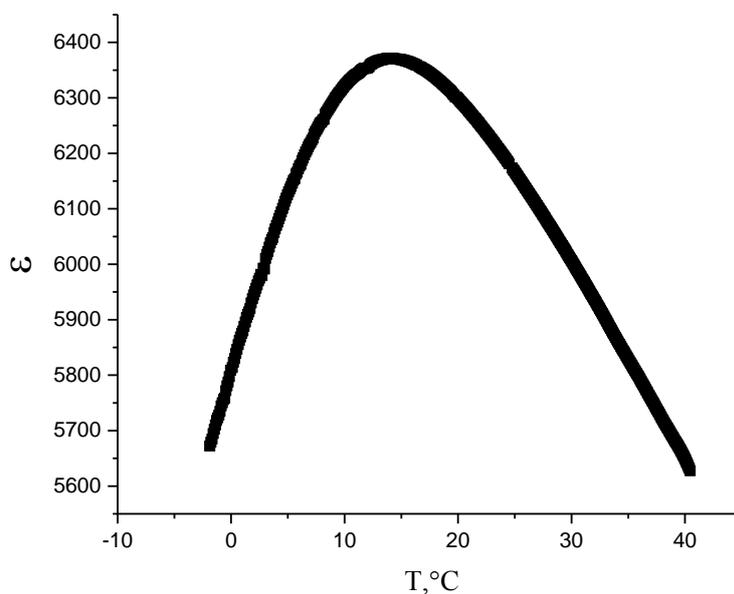


Рис. 1. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости для твердого раствора 0.8PMN-0.2PZN.

Из приведенной зависимости видно, что подобранная стехиометрия твердого раствора обеспечивает температуру Кюри $T_K=14.2$ °С, что позволяет получить значительный электрокалорический эффект при комнатной температуре, находясь при этом в парафазе. Величина тангенса угла диэлектрических потерь при комнатной температуре составила ~0.005.

Для оценки джоулевых потерь в полученных образцах была измерена их вольт-амперная характеристика, ее вид представлен на рисунке 2. Из приведенной характеристики можно сделать вывод, что при напряженностях менее 2 В/мкм ВАХ линейна, а сопротивление образцов составляет порядка 1.4 Ом, что обеспечивает величину токов утечки менее 1 нА и величину джоулевых потерь менее 1 мкВт в исследованном диапазоне напряжений.

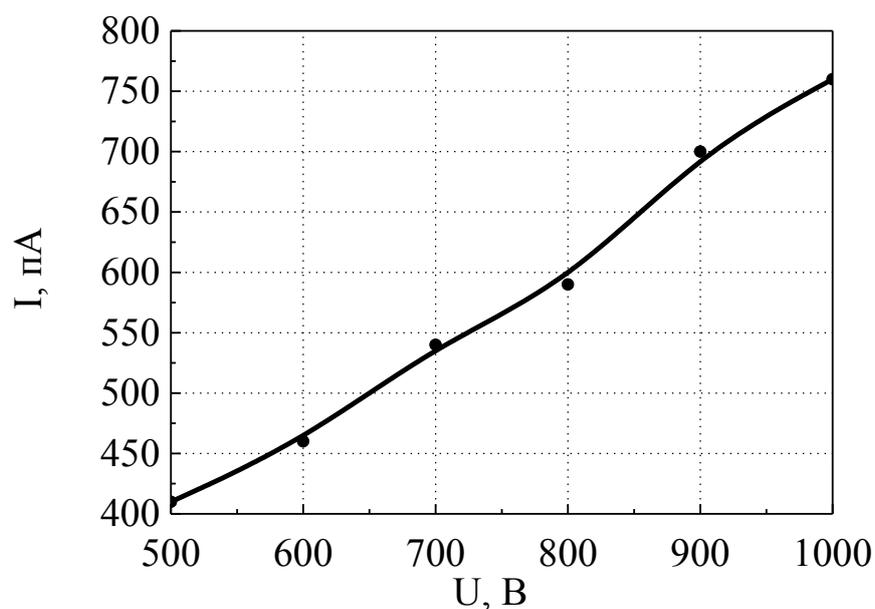


Рис. 2. Вольт-амперная характеристика исследованного образца на основе твердого раствора 0.8PMN-0.2PZN.

Величина электрокалорического эффекта измерялась термодарным методом, обеспечивающим малое время отклика и достаточно высокую точность при высокой скорости зарядки емкостного элемента (менее 1с), обеспечивающей квазиadiaбатические условия. Контроль абсолютных значений температуры обеспечивался с помощью резистивного термодатчика. Температурная зависимость величины адиабатического изменения температуры вследствие электрокалорического эффекта $\Delta T(T)$ приведена на рисунке 3.

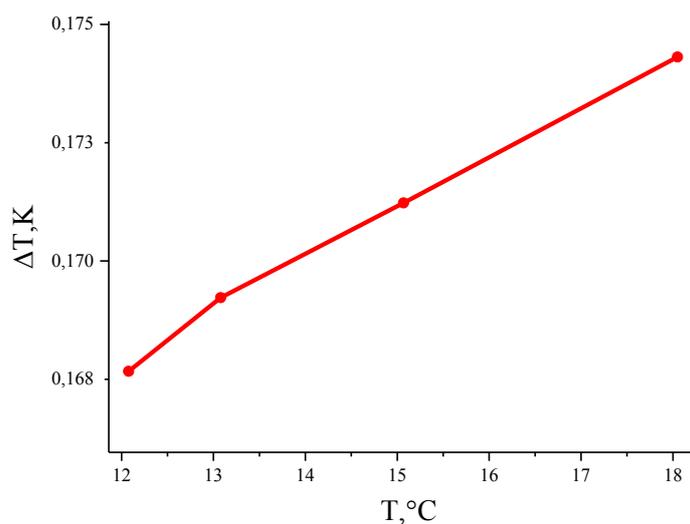


Рис. 3. Температурная зависимость величины электрокалорического эффекта в керамике на основе твердого раствора PMZN.

Данная зависимость была получена при величине изменения напряженности внешнего электрического поля, равной ~ 4.5 В/мкм, максимальный измеренный эффект

при поляризации составил 0.174 K , таким образом, отношение величины электрокалорического эффекта к напряженности поля составило $3.86 \cdot 10^{-2} \text{ K} \cdot \text{мкм}/\text{В}$, исследования аналогичным образом синтезированной керамики на основе твердого раствора титаната бария-стронция (BST) показали, что для нее это соотношение составило $5.46 \cdot 10^{-2} \text{ K} \cdot \text{мкм}/\text{В}$, однако, эта величина достигалась лишь в максимуме зависимости $\Delta T(T)$, проведенные измерения охватили лишь температурную область ниже максимума этой зависимости, располагающегося выше температуры Кюри. Так же следует учесть, что электрическая прочность исследованной керамики на основе PMZN существенно превосходила электрическую прочность аналогичной керамики на основе BST (более $5 \text{ В}/\text{мкм}$ при толщине образца более 500 мкм против $3.5 \text{ В}/\text{мкм}$). Кроме того, зависимость, приведенная на рисунке 2, показывает релаксационный характер исследованного материала, что существенно расширяет диапазон его рабочих температур с одной стороны и улучшает его температурную стабильность с другой. Таким образом, керамика на основе твердого раствора PMZN представляет интерес для более детальных исследований и может оказаться перспективным материалом для применения в качестве активного материала в охлаждающих устройствах на основе электрокалорического эффекта.

Библиографический список

1. Valant M. Electrocaloric materials for future solid-state refrigeration technologies //Progress in MaterialsScience. – 2012. – Т. 57. – №. 6. – С. 980-1009.
2. Ožbolt M. et al. Electrocaloric refrigeration: thermodynamics, state of the art and future perspectives//international journal of refrigeration. – 2014. – Т. 40. – С. 174-188.
3. Karmanenko S. F. et al. Layered ceramic structure based on the electrocaloric elements working as a solidstate cooling line //Journal of the European Ceramic Society. – 2007. – Т. 27. – №. 8. – С. 3109-3112.
4. Еськов А. В. и др. Моделирование твердотельного охладителя с электрокалорическими элементами//Физика твердого тела. – 2009. – Т. 51. – №. 8. – С. 1483-1486.
5. Пахомов О. В. и др. Термодинамическая оценка эффективности охлаждения посредствомэлектрокалорической твердотельной линии //Журнал технической физики. – 2010. – Т. 80. – №. 8. – С. 80-85.
6. Karmanenko S. et al. New approaches to electrocaloric-based multilayer cooling //Electrocaloric Materials.– Springer Berlin Heidelberg, 2014. – С. 183-223.
7. Старков А. С. и др. Электрокалорический отклик сегнетоэлектрика на воздействиепериодического электрического поля //Физика твердого тела. – 2009. – Т. 51. – №. 7. – С. 1422-1426.