

**Анохин А.С.¹, Еськов А.В.¹, Пахомов О.В.¹,
Семенов А.А.², Буй М.Т.¹**

¹Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет
информационных технологий, механики и оптики

²Санкт-Петербургский государственный электротехнический
университет «ЛЭТИ»

Исследование электрофизических свойств и электрокалорического эффекта в керамике на основе 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.

Одним из актуальных направлений развития современной техники является разработка и широкое внедрение в промышленность компактных малошумящих охлаждающих устройств и тепловых насосов, способных работать как при комнатных, так и при криогенных температурах. Среди многих альтернативных технологий преобразователей 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 и низкотемпературной совместноспеченной керамики (НТСС и ЛТСС соответственно). Использование многослойных структур позволяет снизить рабочие напряжения активных калорических элементов, сохраняя высокие величины напряженности электрического поля, кроме того, активные материалы в таких структурах обладают сравнительно высокой электрической прочностью по сравнению с объемными образцами, что позволяет обеспечить 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 [6-9], 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 и различаются тем значительнее, чем больше величина изменения электрической напряженности. 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 на низких частотах.

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 800 об/мин в течение 9 минут, а затем отожжены при температуре 800 °C в течение 1 часа. Впоследствии полученная керамическая масса была вновь перемолота и спрессована в дискообразные образцы, которые были отожжены при температуре 1100 °C в течение часа. Затем полученные образцы были утончены до толщины 300 мкм, 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 (~50 нм).

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

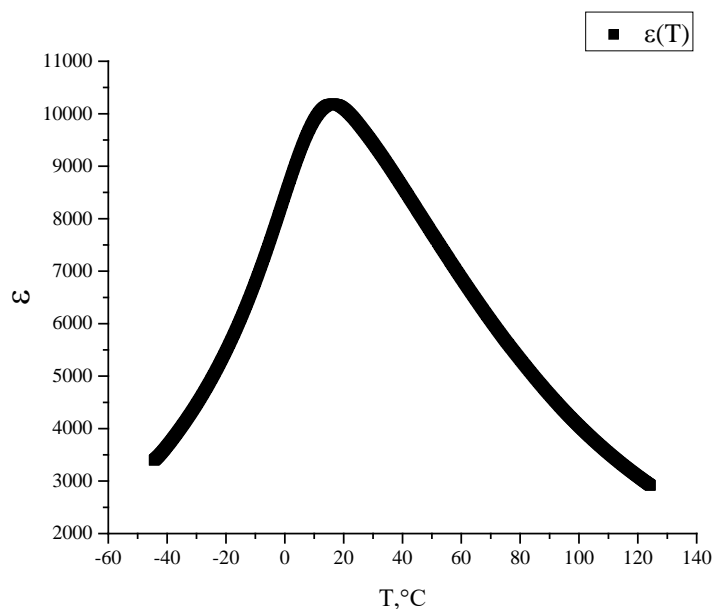


Рис. 1. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости для твердого раствора 0.8PMN-0.2PZN.

Из приведенной зависимости видно, что подобранная стехиометрия твердого раствора обеспечивает температуру Кюри $T_k = 14.2$ °C, что позволяет получить значительный электрокалорический эффект при комнатной температуре, находясь при этом в парафазе. Так же данная зависимость указывает на релаксорные свойства исследованного материала, так величина $d\epsilon/dT$ составляет порядка ... в достаточно большом диапазоне температур, исходя из чего следует ожидать, что температурная зависимость теплового отклика, обусловленного электрокалорическим эффектом, будет иметь схожий характер. Величина тангенса угла диэлектрических потерь при комнатной температуре на частоте измерительного сигнала, равной 1 кГц, составила ~0.07 в сегнетофазе и ~0.0015 в парафазе.

Для оценки джоулевых потерь в полученных образцах при комнатной температуре была измерена их вольт-амперная характеристика, одна из типичных характеристик показана на рисунке 2. Из приведенной характеристики можно сделать вывод, что при

напряженностях менее 2 В/мкм ВАХ линейна, а сопротивление образцов составляет порядка 1.3 ТОм, что обеспечивает величину токов утечки менее 1 нА и величину джоулевых потерь менее 1 мкВт при постоянном напряжении в исследованном диапазоне напряжений.

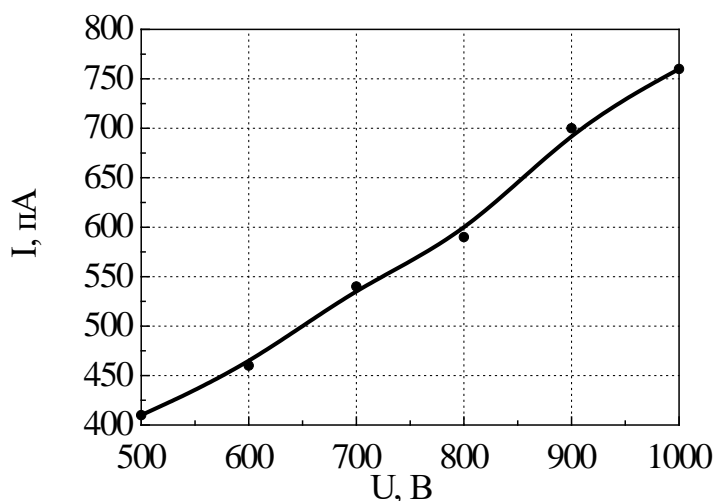


Рис. 2. Вольт-амперная характеристика исследованного образца на основе твердого раствора 0.8PMN-0.2PZN.

Для оценки качества изготовленных образцов, а также для первичной оценки величины электрокалорического эффекта была произведена серия измерений полевой зависимости поляризации при разных температурах. Измерение зависимостей $P(E)$ осуществлялось с помощью схемы Сойера-Тауэра, измерение осуществлялось с помощью напряжений, меняющихся по синусоидальному закону с частотой 10 Гц и амплитудой 1 кВ (что соответствовало напряженности В/мкм). Полученные зависимости $P(E)$ приведены на рисунке 3.

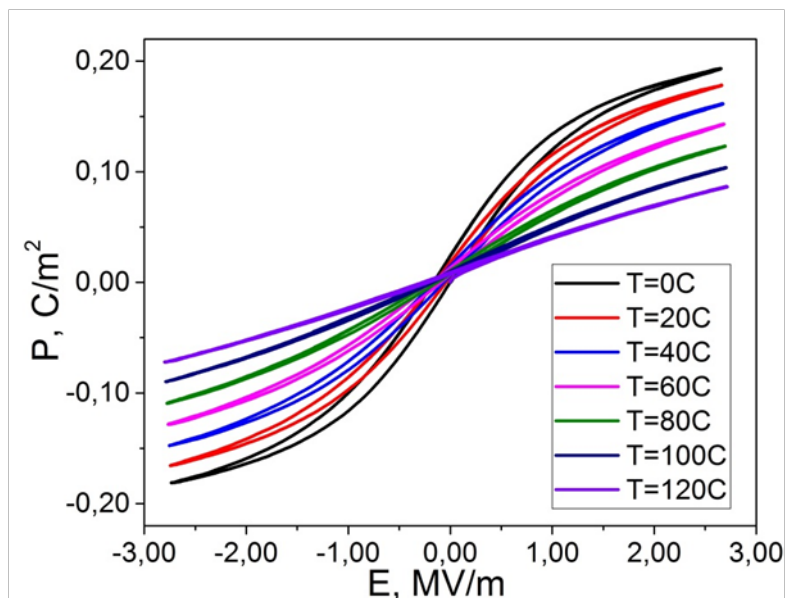


Рис. 3. Полевая зависимость поляризации керамических образцов на основе твердого раствора 0.8PMN-0.2PZN, амплитуда напряженности 3 В/мкм, частота 10 Гц.

На основе измеренных зависимостей $P(E)$ с помощью интерполяции была построена зависимость $P(T,E)$. Ряд зависимостей $P(T)$ для разных напряженностей внешнего электрического поля показан на рисунке 4.

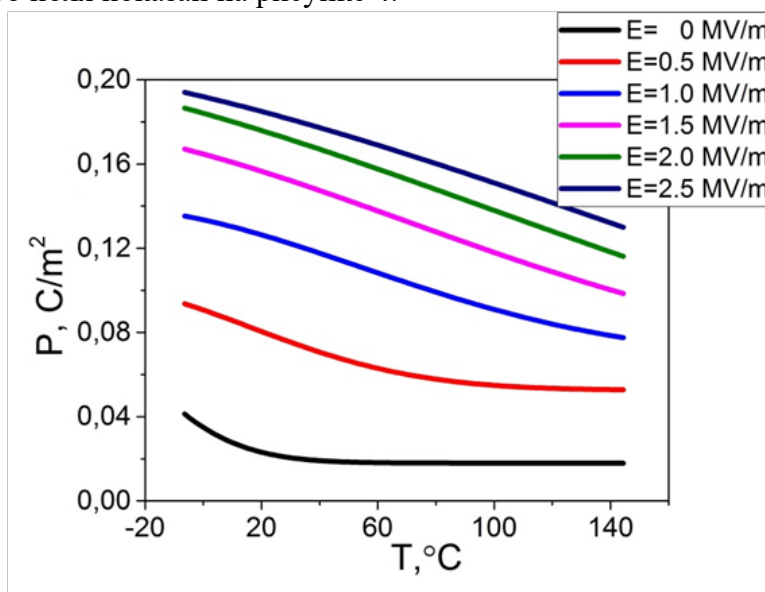


Рис. 4. Температурная зависимость спонтанной поляризации в керамических образцах на основе твердого раствора 0.8PMN-0.2PZN.

Величина электрокалорического эффекта измерялась с помощью высокочувствительного платинового терморезистивного датчика Pt100 M214, такой способ обеспечил малое время отклика и достаточно высокую точность при высокой скорости зарядки емкостного элемента (менее 1 с), обеспечивающей квазиadiaбатические условия. При это производились достаточно частые измерения (более 10 измерений в секунду) при низких уровнях шумов (колебания показаний датчика в термостате составляли порядка $2 \cdot 10^{-3}$ К). Температурная зависимость величины адиабатического изменения температуры вследствие электрокалорического эффекта $\Delta T(T)$ приведена на рисунке 5. В процессе измерения зависимости $\Delta T(T)$ поле изменялось по трапецевидному закону.

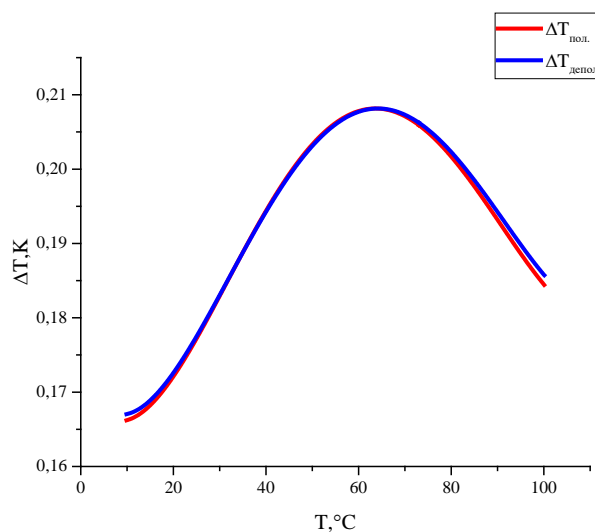


Рис. 5. Температурная зависимость величины электрокалорического эффекта в керамике на основе твердого раствора PMZN.

Данная зависимость была получены при величине изменения напряженности внешнего электрического поля, равной ~ 7 В/мкм, максимальный измеренный эффект при поляризации составил 0.207 К.

Интересной особенностью PMZN, как релаксора, является существенное отличие температур, соответствующих максимумам диэлектрической проницаемости, производной поляризации по температуре и измеренной напрямую величины ЭКЭ.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант № 18-32-00823 мол_а.

Библиографический список

1. Valant M 2012 Prog.in Mater. Sci.57 (6) 980-1009.
2. Ozbolt M, Kitanovski A, Tusek J, Poredos A 2014 Int.J. of Refrigeration 40174-188.