

## Экспериментальное исследование электрокалорического отклика в сегнетоэлектрических материалах

© А.В. Еськов,<sup>1,2</sup> П.Ю. Белявский,<sup>1</sup> А.С. Анохин,<sup>2</sup> О.В. Пахомов,<sup>2</sup> А.А. Семенов,<sup>1</sup>  
И.Л. Мыльников,<sup>1,2</sup> А.А. Никитин,<sup>1,2</sup> М.Т. Буй,<sup>2</sup> М.А. Черкасский<sup>1</sup>, В.В. Плотников<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет „ЛЭТИ“,  
197376 Санкт-Петербург, Россия

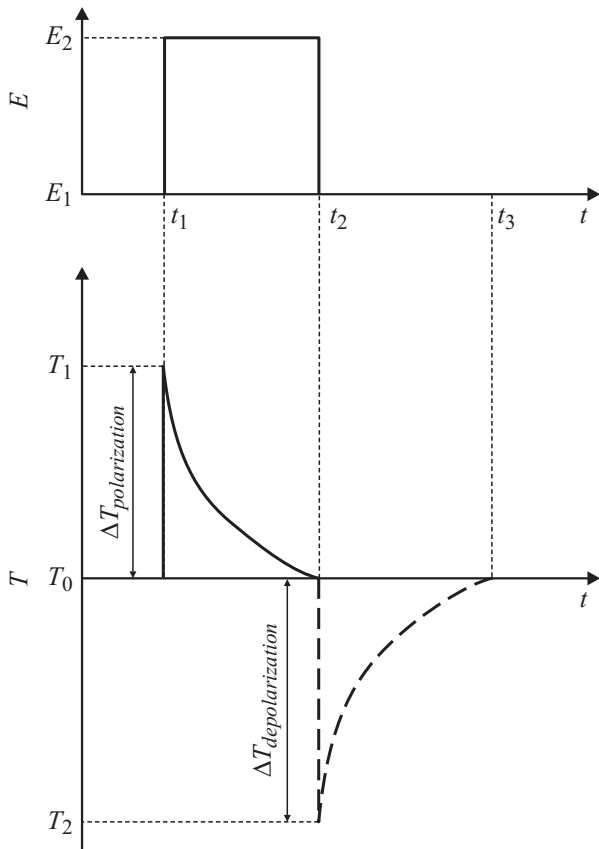
<sup>2</sup> Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет  
информационных технологий, механики и оптики,  
197101 Санкт-Петербург, Россия  
e-mail: aeskow@gmail.com

(Поступило в Редакцию 19 ноября 2015 г.)

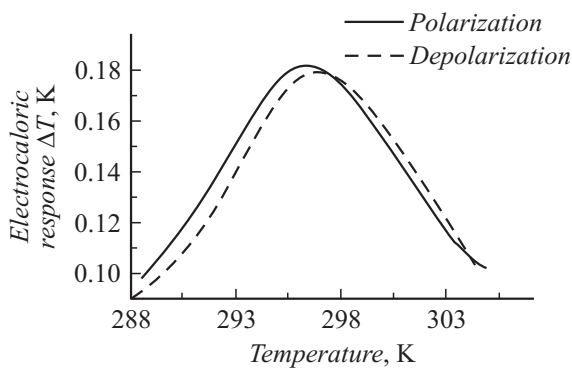
Исследован электрокалорический отклик в сегнетоэлектрических материалах, находящихся в неравновесных тепловых условиях. Приведены температурные зависимости электрокалорического отклика при поляризации и деполяризации сегнетоэлектрических образцов на основе твердых растворов титаната бария–стронция и магнониобата–титаната свинца. Экспериментально продемонстрирована разница электрокалорического отклика при поляризации и деполяризации, которая достигает величины 5 мК.

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]. Главной технической трудностью, стоящей на пути создания малогабаритных высокоэффективных твердотельных охладителей на электрокалорическом эффекте, является необходимость использования тепловых ключей для осуществления процесса отвода тепла от охлаждаемого объекта [3–5]. Ранее в работах [6–9] предложены принцип построения и термодинамический цикл работы электрокалорического охладителя без использования тепловых ключей. Принцип работы основан на эффекте разницы величин электрокалорического эффекта в сегнетоэлектрических материалах при поляризации и деполяризации сегнетоэлектрического образца [10]. Однако поиск материала с величиной разницы, достаточной для разработки конкурентоспособного высокоэффективного твердотельного охладителя, остается актуальной задачей. К сожалению, при исследовании электрокалорических характеристик материалов российские и зарубежные авторы не уделяют в своих работах достаточно внимания величине электрокалорического эффекта при деполяризации. Отсутствие полноценной феноменологической модели калорических эффектов в нелинейных диэлектриках и плохое согласование электрокалорических характеристик, полученных расчетными методами из температурной зависимости электрической поляризации, и экспериментальных данных [11] затрудняют исследование электрокалорического эффекта и выбор необходимых материалов.

В настоящей работе проведены экспериментальные исследования электрокалорического эффекта в объемных сегнетоэлектрических образцах на основе твердых растворов титаната бария–стронция, магнониобата–титаната свинца и магнониобата–титаната свинца, легированного марганцем. Положение максимума электрокалорического отклика в районе комнатной температуры являлось основным критерием выбора необходимых концентраций компонентов твердых растворов. Температурная зависимость электрокалорического отклика исследовалась на сегнетоэлектрических образцах, находящихся в неравновесных тепловых условиях. В качестве измеряемых образцов использовались плоскопараллельные конденсаторы, которые представляли собой керамические диски диаметром 10 мм и толщиной 1 мм. На поверхности образцов методом вакуумного испарения создавались металлические электроды толщиной 1 мкм для подачи управляющего напряжения. В ходе исследования отдельное внимание уделялось измерению вольт-амперных характеристик экспериментальных образцов, для последующего учета вклада проводимости образцов. На рис. 1 приведены временные зависимости изменения напряженности внешнего электрического поля и ответного изменения температуры в плоскопараллельном сегнетоэлектрическом конденсаторе. В начальный момент времени образец находится при температуре  $T_0$  в контакте с окружающей средой, имеющей такую же температуру. В момент времени  $t_1$  происходит поляризация образца и изменение его температуры от  $T_0$  до  $T_1$  вследствие электрокалорического эффекта. В промежуток времени от  $t_1$  до  $t_2$  происходит релаксация температуры образца за счет теплообмена с окружающей средой. Время изменения напряженности поля в образце от  $E_1$  до  $E_2$  и от  $E_2$  до  $E_1$  много меньше времени тепловой релаксации. В момент времени  $t_2$  происходит деполяризация сегнетоэлектрического образца и понижение его температуры ниже  $T_0$ . В промежуток времени от  $t_2$



**Рис. 1.** Временные зависимости изменения напряженности поля и температуры в сегнетоэлектрическом конденсаторе, находящемся в неравновесных условиях.

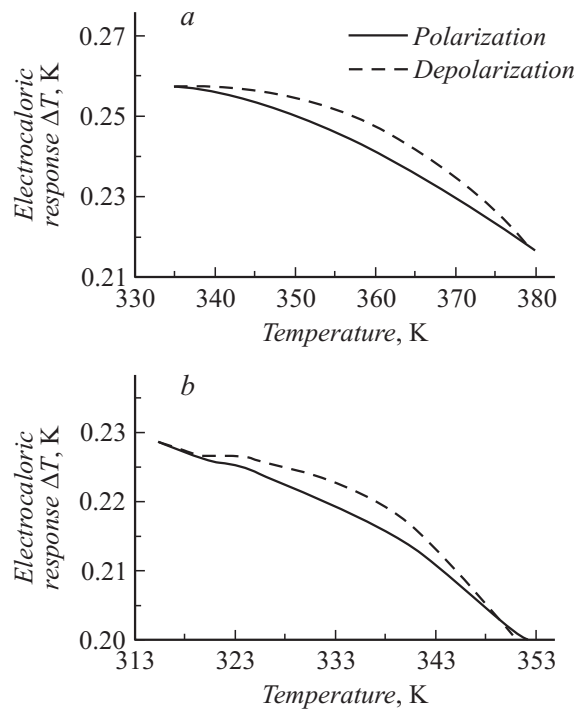


**Рис. 2.** Температурная зависимость электрокалорического отклика при поляризации и деполяризации сегнетоэлектрического образца на основе  $\text{Ba}_{0.65}\text{Sr}_{0.35}\text{TiO}_3$ .

до  $t_3$  происходит релаксация температуры образца за счет теплообмена с окружающей средой. В дальнейшем импульсы повторяются.

Исследования электрокалорического отклика проводились с использованием термостатирующей камеры ESPEC SU-261, генератора сигналов произвольной формы Agilent 33522A, высоковольтного усилителя Trek 609E-6 и нановольтметра Agilent 34420A. Непосред-

ственное измерение изменения температуры при поляризации и деполяризации сегнетоэлектрического образца производилось откалиброванным миниатюрным платиновым термометром сопротивления. На образец подавались импульсы напряжения амплитудой 2 кВ, создающие электрическое поле напряженностью  $2 \text{ V}/\mu\text{m}$ . Длительность периодов  $t_1-t_2$  и  $t_2-t_3$  составляла 50 с. Длительность переднего и заднего фронтов импульса равнялась  $250 \mu\text{s}$ . На рис. 2 представлены зависимости электрокалорического отклика при поляризации и деполяризации сегнетоэлектрического образца на основе  $\text{Ba}_{0.65}\text{Sr}_{0.35}\text{TiO}_3$ . На рис. 3 представлены зависимости электрокалорического отклика для образцов на основе чистого  $0.9\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3-0.1\text{PbTiO}_3$  и с 1%-ной добавкой марганца соответственно. Из полученных зависимостей видна разница электрокалорического отклика при поляризации и деполяризации, что согласуется с результатами теоретического исследования, проведенного ранее в работе [10]. Величина разницы для указанных материалов может достигать  $dT \approx 5 \text{ мК}$ . Легко подсчитать энергию, которую может поглотить образец за счет превышения величины электрокалорического отклика при деполяризации над величиной при поляризации. Принимая во внимания типичные значения для теплоемкости ( $350 \text{ J}/(\text{kg} \cdot \text{K})$ ) и плотности ( $8500 \text{ kg}/\text{m}^3$ ) твердых растворов магнониобата–титаната свинца, получим величину поглощенной энергии:  $\Delta W = m \cdot C \cdot dT \approx 1 \text{ мДж}$ . Несмотря на кажущуюся незначительность данной величины для использования в охлаждающих устройствах,



**Рис. 3.** Температурная зависимость электрокалорического отклика при поляризации и деполяризации сегнетоэлектрических образцов на основе: *a* — чистого  $0.9\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3-0.1\text{PbTiO}_3$ ; *b* —  $0.9\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3-0.1\text{PbTiO}_3$  с 1%-ной добавкой марганца.

при разработке многослойного элемента на основе подобного материала за счет уменьшения толщины слоя до нескольких микрометров, понижения рабочих электрических напряжений и увеличения рабочей частоты охладителя до 1–10 кГц, возможно получить оценочную величину удельной мощности охлаждения:  $P = \Delta W \cdot f / V \approx 1 \text{ мДж} \cdot 1 \text{ кГц} / 10^{-7} \text{ м}^3 = 10 \text{ Вт/см}^3$ . Данные расчеты наглядно демонстрируют, что даже на основе указанных стандартных материалов возможна разработка охлаждающего устройства для некоторых специальных применений. При получении материала с величиной разницы электрокалорического отклика при поляризации и деполяризации на 1–2 порядка выше приведенной возможно создание охладителей, которые способны потеснить существующие методы охлаждения и термостабилизации в промышленности и в быту.

Работа выполнена при государственной финансовой поддержке ведущих университетов РФ (субсидия 074-U01), базовой части госзадания Минобрнауки РФ, гранта Президента РФ МК-6229, 2015.8 и грантов РФФИ (16-32-00715 мол\_а, 14-02-00496А).

## Список литературы

- [1] *Valant M.* // Progress in Materials Science. 2012. Vol. 57 (6). P. 980–1009.
- [2] *Ozbolt M., Kitanovski A., Tusek J., Poredos A.* // International J. Refrigeration. 2014. Vol. 40. P. 174–188.
- [3] *Jia Y., Ju Y.S.* // Appl. Phys. Lett. 2012. Vol. 100 (24). P. 242901.
- [4] *Gu H., Qian X., Li X., Craven B., Zhu W., Cheng A., Zhang Q.M.* // Appl. Phys. Lett. 2013. Vol. 102 (12). P. 122904.
- [5] *Guo D., Gao J., Yu Y.J., Santhanam S., Slippey A., Fedder G.K., Yao S.C.* // International J. Heat and Mass Transfer. 2014. Vol. 72. P. 559–564.
- [6] *Karmanenko S.F., Pakhomov O.V., Prudan A.M., Starkov A.S., Es'kov A.V.* // J. Europ. Ceramic Soc. 2007. Vol. 27. P. 3109.
- [7] *Еськов А.В., Карманенко С.Ф., Пахомов О.В., Старков А.С.* // ФТТ. 2009. Т. 51. Вып. 8. С. 1483.
- [8] *Пахомов О.В., Карманенко С.Ф., Семенов А.А., Старков А.С., Еськов А.В.* // ЖТФ. 2010. Т. 80. Вып. 8. С. 80–85.
- [9] *Karmanenko S., Semenov A., Dedyk A., Es'kov A., Ivanov A., Beliaevskiy P., Pakhomov O.* New approaches to electrocaloric-based multilayer cooling. In *Electrocaloric Materials*. Berlin, Heidelberg: Springer, 2014. P. 183–223.
- [10] *Старков А.С., Карманенко С.Ф., Пахомов О.В., Еськов А.В., Семикин Д., Hagberg J.* // ФТТ. 2009. Т. 51. Вып. 7. С. 1422.
- [11] *Старков А.С., Пахомов О.В.* // Письма в ЖТФ. 2010. Т. 36. № 1.