

УДК 536.37

Влияние размера кристаллитов на электрокалорические характеристики в сегнетоэлектрических керамиках

М. Т. БУЙ¹, д-р техн. наук И. В. БАРАНОВ¹, канд. техн. наук А. В. ЕСЬКОВ^{1,2}, А. С. АНОХИН¹,
канд. ф.-мат. наук А. А. СЕМЕНОВ², д-р техн. наук О. В. ПАХОМОВ¹

¹Университет ИТМО, 197101, Санкт-Петербург, Россия

²СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 197376, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: buiminhtuan2809@gmail.com

В последнее время активно рассматривается возможность разработки твердотельных охлаждающих устройств, в основу работы которых положены принципы охлаждения с использованием электрокалорического эффекта в нелинейных диэлектриках. Одним из основных недостатков таких охлаждающих устройств, является их невысокая мощность охлаждения, что ограничивает область их практического применения. В данной работе исследовалось влияние размера зерна на величину адиабатного изменения температуры вследствие электрокалорического эффекта в поликристаллических сегнетоэлектрических материалах на основе твердых растворов титаната бария-стронция (BST) и магнониобата свинца-титаната свинца (PMN-PT). Разработаны математические модели зависимости величины электрокалорического эффекта от размера зерна, проведено моделирование твердотельного охлаждающего устройства.

Ключевые слова: электрокалорический эффект, размер зерна, мощность охлаждения, сегнетоэлектрические керамики.

Информация о статье

Поступила в редакцию 18.01.2017, принята к печати 09.02.2017

doi: 10.21047/1606-4313-2017-16-1-66-71

Ссылка для цитирования

Буй М. Т., Баранов И. В., Еськов А. В., Анохин А. С., Семенов А. А., Пахомов О. В. Влияние размера кристаллитов на электрокалорические характеристики в сегнетоэлектрических керамиках // Вестник Международной академии холода. 2017. № 1. С. 66-71.

The influence of crystallite size on electrocaloric properties of ferroelectric ceramics

M. T. BUY¹, D. Sc. I. V. BARANOV¹, Ph.D A. V. ESKOV^{1,2}, A. S. ANOKHIN¹,
Ph.D A. A. SEMENOV², D. Sc. O. V. PAKHOMOV¹

¹ITMO University, Russia, St. Petersburg

²Saint-Petersburg Electrotechnical University "LETI", Russia, St. Petersburg

The electrocaloric effect in non-linear dielectrics has been recently paid great attention to for its application in solid state cooling devices. One of the major drawbacks of these cooling devices is their low cooling capacity that limits their practical use. In this paper we investigated the influence of grain size on the adiabatic temperature change due to the electrocaloric effect in polycrystalline ferroelectric materials based on BST and PMN-PT. Mathematical models of electrocaloric effect dependence on the grain size have been developed, the simulation of solid state cooling device have been made.

Keywords: electrocaloric effect, grain size, cooling capacity, ferroelectric ceramics.

Введение

Электрокалорический эффект (ЭКЭ) заключается в изменении температуры вещества, находящегося в адиабатических условиях, при изменении его поляризации. Несмотря на то, что ЭКЭ был обнаружен достаточно давно, активные исследования в области применения ЭКЭ для целей охлаждения и термостатирования начались после появления в 2005 г. ряда работ, в которых были получены изменения температуры, обусловленные ЭКЭ, в 12К в $\text{PbZr}_{0.95}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_3$ и в Р (VDF-TrEE) (55/45 моль %) [1, 2]. Также большой интерес проявляется к твердым растворам на основе титаната бария-стронция и магнониобата-титаната свинца в связи с достаточно большими

в них значениями ЭКЭ, дешевизной, стабильностью данных материалов и отработанной технологией создания на их основе различных электронных компонентов [3].

Известно, что размер сформировавшихся кристаллитов в сегнетоэлектрической керамике существенно влияет на ее электрофизические и калорические свойства [4–7]. В данной работе авторами предпринята попытка математического описания влияния размера кристаллитов (размера зерна) на электрокалорический эффект в сегнетоэлектрических керамиках на основе твердых растворов BST и PMN-PT. В основу математической модели положена термодинамическая теория Ландау — Де-Воншира.

Экспериментальное измерение размера кристаллитов

Для проведения исследований были изготовлены образцы на основе керамик из твердых растворов BST и PMN-PT. Образцы представляли собой диски диаметром 10 мм и толщиной 1 мм. Помол исходных компонентов был произведен в шаровой планетарной мельнице на скорости 1000 об/мин. После помола были произведены прессование образцов в гидравлическом прессом с усилием 8 т/см² и последующий отжиг в высокотемпературной печи. Отжиг производился при температуре 1100 °С для образцов на основе PMN-PT и при температуре 1400 °С для образцов на основе BST. Полученные образцы имели средний размер зерна $d_{\text{BST}} = d_{\text{PMN-PT}} = 250$ нм, определение размера зерна осуществлялось методом сканирующей электронной микроскопии.

Моделирование влияния размера зерна на электрокалорический эффект

Рассмотрим объемную поликристаллическую керамику на основе BST и PMN-PT. С учетом механических напряжений и размера зерна термодинамический потенциал \tilde{G} , как функция поляризации P_i и электрической напряженности E_i , имеет вид [8]:

$$\begin{aligned} \tilde{G} = & \alpha_1^*(T, d)(P_1^2 + P_2^2 + P_3^2) + \alpha_{11}(P_1^4 + P_2^4 + P_3^4) + \\ & + \alpha_{12}^*(d)(P_1^2 P_2^2 + P_2^2 P_3^2 + P_3^2 P_1^2) + \alpha_{111}(P_1^6 + P_2^6 + P_3^6) + \\ & + \alpha_{112}(P_1^4(P_2^2 + P_3^2) + P_2^4(P_1^2 + P_3^2) + P_3^4(P_1^2 + P_2^2)) + \\ & + \alpha_{113}P_1^2 P_2^2 P_3^2 + \alpha_{1111}(P_1^8 + P_2^8 + P_3^8) + \alpha_{1112}(P_1^6(P_2^2 + P_3^2) + \\ & + P_2^6(P_1^2 + P_3^2) + P_3^6(P_1^2 + P_2^2)) + \alpha_{1122}(P_1^4 P_2^4 + P_2^4 P_3^4 + P_3^4 P_1^4) + \\ & + \alpha_{1123}(P_1^4 P_2^2 P_3^2 + P_1^2 P_2^4 P_3^2 + P_1^2 P_2^2 P_3^4) - E_1 P_1 - E_2 P_2 - E_3 P_3. \end{aligned} \quad (1)$$

При приложении электрического поля поперечно сечению образца

$$\vec{E} = \vec{e}_1 E_1 + \vec{e}_2 E_2 + \vec{e}_3 E_3,$$

только компонент $\vec{e}_1 E_1 \neq 0$, а остальные компоненты $\vec{e}_2 E_2 = \vec{e}_3 E_3 = 0$. Таким образом

$$\vec{E} = \vec{e}_1 E_1; E_1 = E.$$

Отсюда может быть получен вектор поляризации, образующийся при приложении электрического поля к образцу:

$$\vec{P} = \vec{e}_1 P_1 + \vec{e}_2 P_2 + \vec{e}_3 P_3;$$

$$P_2 = P_3 = 0; P_1 \neq 0;$$

$$\vec{P} = \vec{e}_1 P; P_1 = P.$$

Тогда термодинамический потенциал имеет вид

$$\tilde{G} = \alpha_1^*(T, d)P^2 + \alpha_{11}P^4 + \alpha_{111}P^6 + \alpha_{1111}P^8 - EP,$$

где

$$\alpha_1^*(T, d) = \alpha_1(T) + \frac{K_1}{d}.$$

Условие равновесия системы представляется, как

$$\begin{aligned} \frac{\partial \tilde{G}}{\partial P} &= 0; \\ \frac{\partial}{\partial P} [\alpha_1^*(T, d)P^2 + \alpha_{11}P^4 + \alpha_{111}P^6 + \alpha_{1111}P^8 - EP] &= 0; \\ 8\alpha_{1111}P^7 + 6\alpha_{111}P^5 + 4\alpha_{11}P^3 + 2\alpha_1^*(T, d)P - E &= 0. \end{aligned} \quad (2)$$

Отсюда получим значение поляризации как функцию от напряженности, температуры и размера зерна

$$P = P(E, T, d).$$

Изменение температуры, возникающее вследствие электрокалорического эффекта при приложении электрического поля на образец равно

$$\Delta T = -T \int_0^E \frac{1}{C_E(T, E)} \left(\frac{\partial P(E, T, d)}{\partial T} \right) dE. \quad (3)$$

На рис. 1 показаны температурные зависимости, полученные экспериментальным путем и на основе мо-

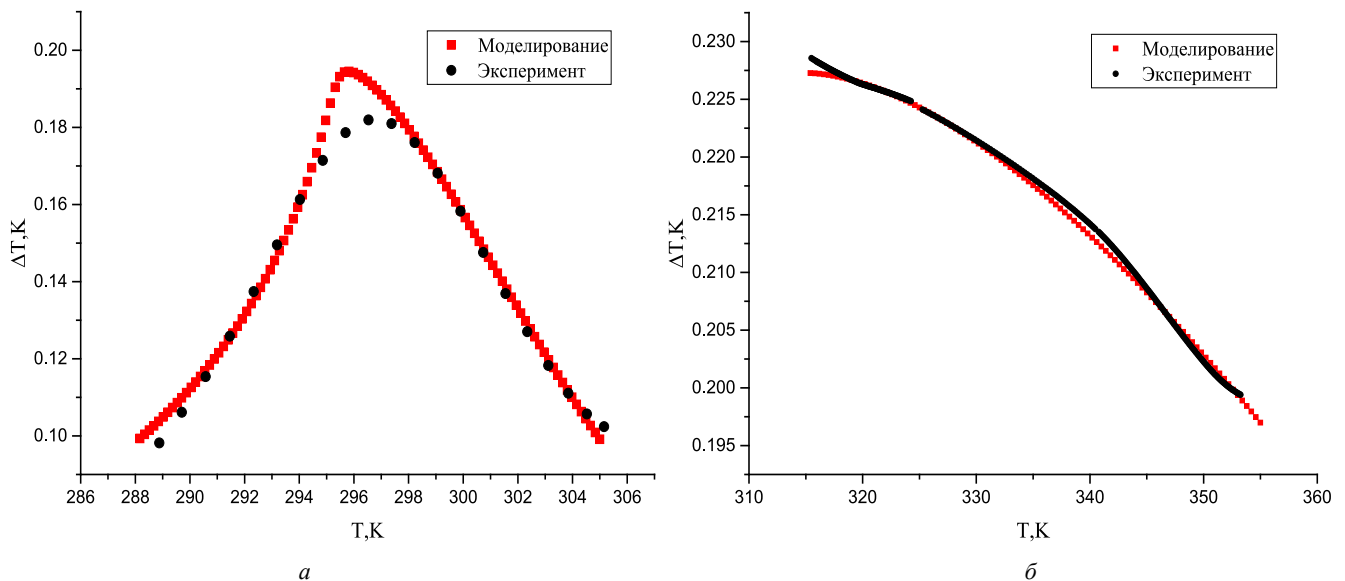


Рис. 1. Сравнение теоретической температурной зависимости изменения температуры с экспериментальными данными: а — BST (0.65); б — PMN-PT (0.9)

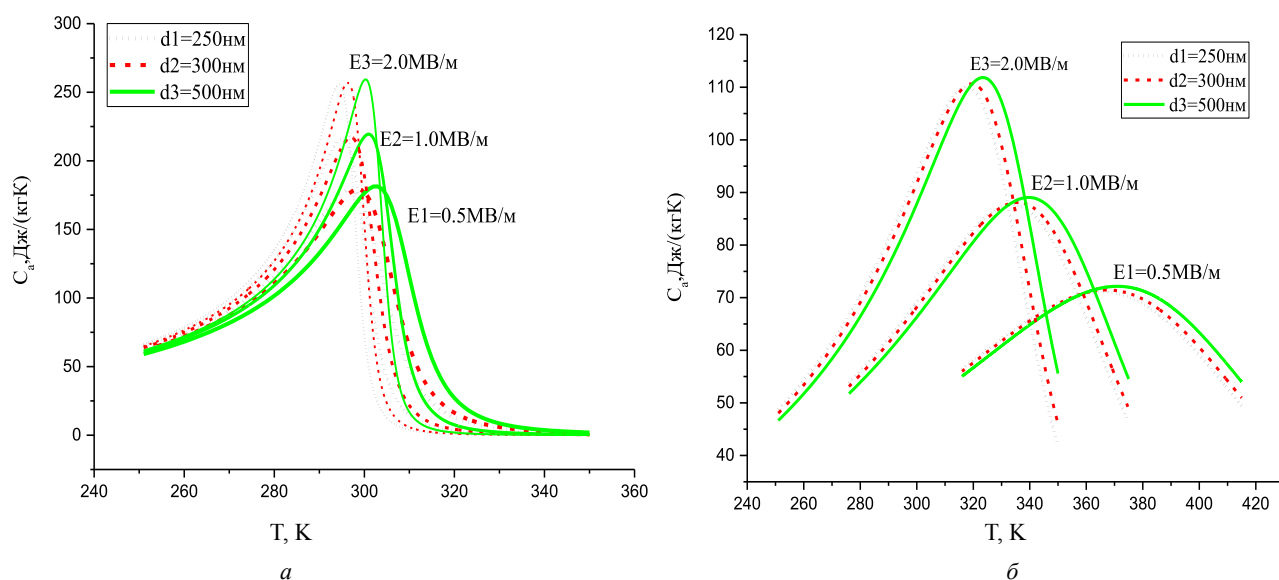


Рис. 2. Зависимость аномальной теплоемкости образцов от размера зерна: а — BST (0.65); б — PMN-PT (0.9)

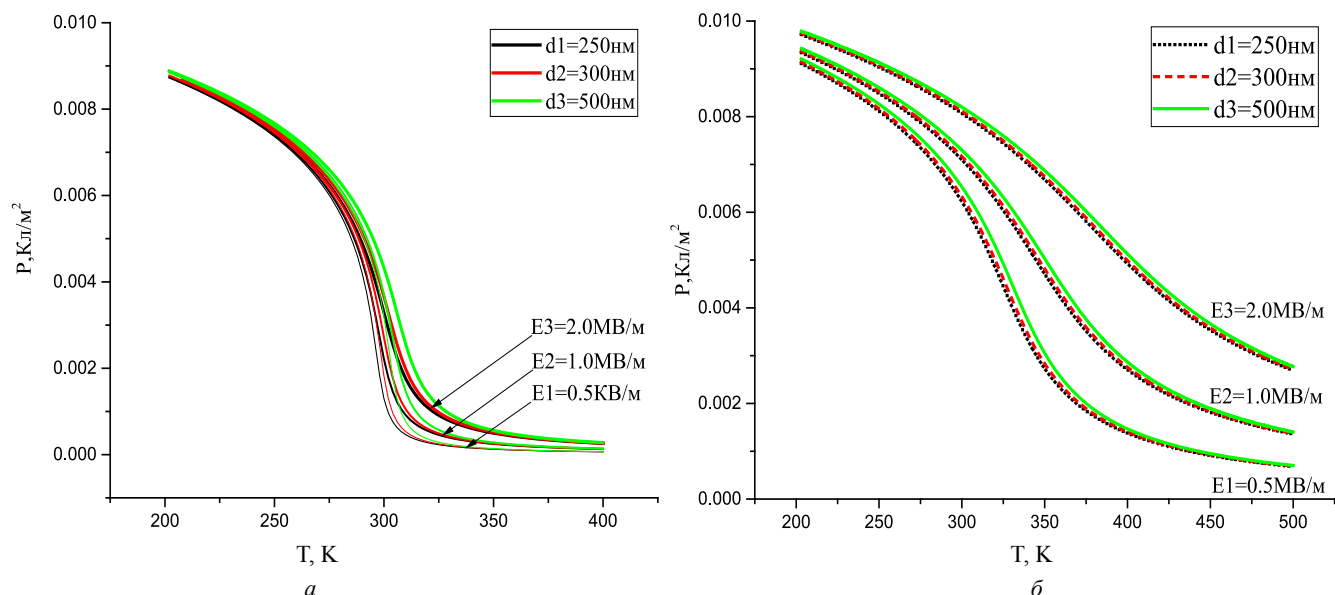


Рис. 3. Изменение электрической поляризации при различных размерах зерна для образцов: а — BST (0.65); б — PMN-PT (0.9)

делирования, электрокалорического отклика в образцах BST (0.65) (рис. 1, а) и PMN-PT (0,9) (рис. 1, б). Для образца BST (0.65) левая и правая части теоретических и экспериментальных данных совпадают с отклонением не больше 0,01 К, а пик теоретически полученной зависимости выше пика экспериментальной зависимости. Для образца PMN-PT (0,9) экспериментальная зависимость совпадает с полученной теоретически с погрешностью 0.01 К.

На рис. 2 приведена зависимость аномальной теплоемкости образцов BST (0.65) (рис. 2, а) и PMN-PT (0.9) (рис. 2, б) от размера зерна при различных напряженностях. При увеличении размера зерна пик аномальной теплоемкости повышается и смещается в сторону увеличения температуры. С повышением напряженности пик аномальной теплоемкости увеличивается и смещается в сторону уменьшения температуры.

На рис. 3 показаны зависимости электрической поляризации от размера зерна при различных электрических напряженностях для образцов BST (0.65) (рис. 3, а) и PMN-PT (0.9) (рис. 3, б). Очевидно, что электрическая поляризация увеличивается с увеличением размера зерна. При увеличении электрической напряженности величина поляризации повышается, точка перегиба поляризации смещается в область более высоких температур. Влияние размера зерна на свойства керамики на основе BST (0.65) более ярко выражено по сравнению с керамикой на основе PMN-PT (0.9), а влияние электрической напряженности на свойства керамики на основе PMN-PT (0.9) менее выражено, чем в керамике на основе BST (0.65).

На рис. 4 приведена температурная зависимость производной поляризации по температуре при различных размерах зерна и при различных значениях электрической напряженности для керамик на основе BST (0.65)

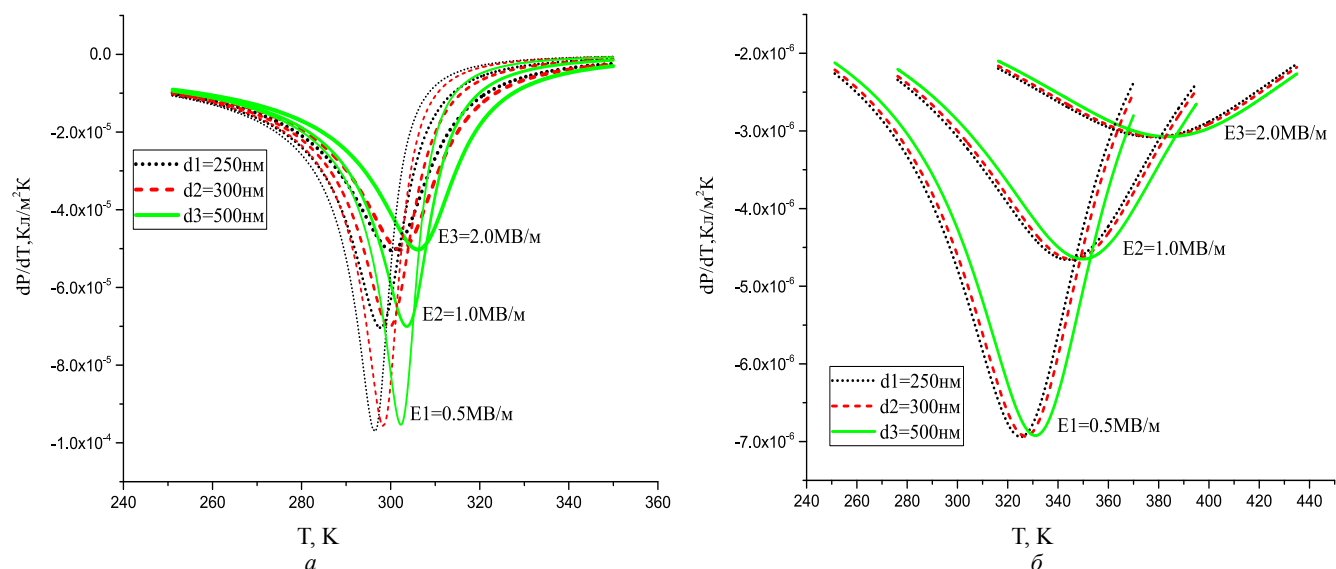


Рис. 4. Температурные зависимости производной поляризации по температуре при различных размерах зерна для керамик на основе: а — BST (0.65); б — PMN-PT (0.9)

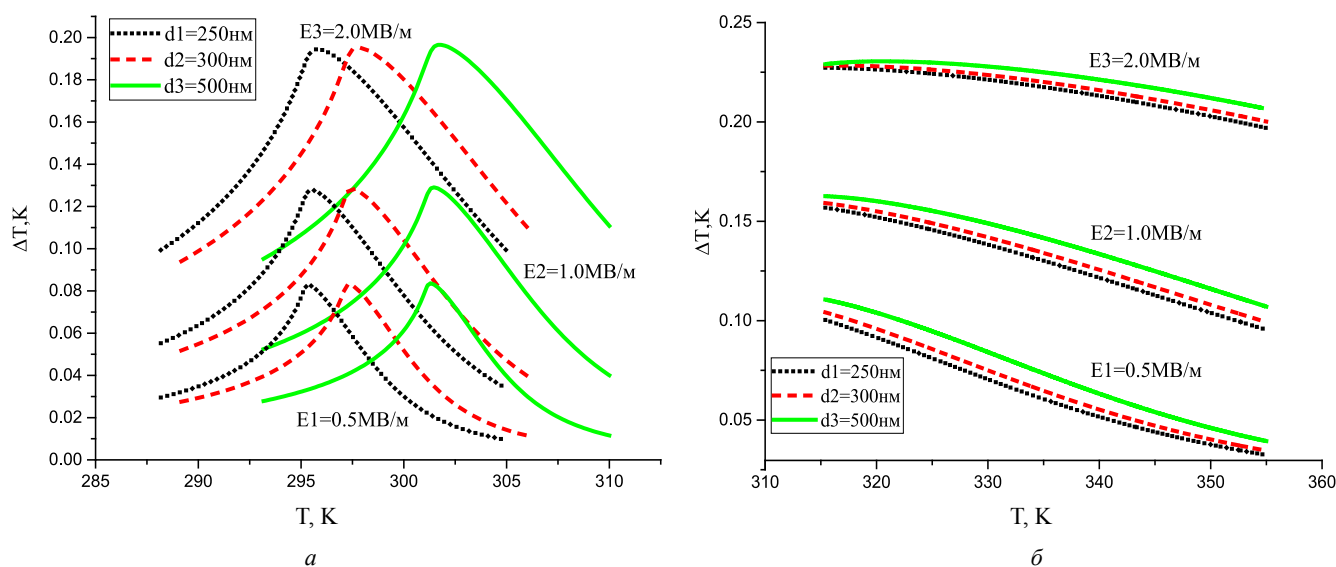


Рис. 5. Температурная зависимость величины электрокалорического эффекта при различных размерах зерна для образцов: а — BST (0.65); б — PMN-PT (0.9)

(рис. 4, а) и PMN-PT (0.9) (рис. 4, б). При увеличении размера зерна, а также при увеличении значения электрической напряженности пик производной поляризации по температуре повышается и смещается на право. Причем увеличение значения электрической напряженности смещает пик первой производной электрической поляризации по температуре в образце PMN-PT (0.9) сильнее, чем в образце BST (0.65).

На рис. 5 приведены зависимости электрокалорического отклика от температуры при различных размерах зерна и при различных значениях электрической напряженности. Для обоих образцов, с увеличением значения электрической напряженности или с повышением размера зерна электрокалорический отклик увеличивается. На образце BST (0.65) при увеличении размера зерна максимальный электрокалорический отклик смещается в область более высоких температур.

На рис. 6 показаны зависимость максимальной величины электрокалорического эффекта от размера зерна (рис. 6. а) и зависимость температуры максимального электрокалорического эффекта от размера зерна (рис. 6. б) для образца BST (0.65). При повышении размера зерна со значения $d_1 = 250$ нм до $d_3 = 500$ нм, максимальная величина электрокалорического отклика увеличивается на 0,02 К, а температура, соответствующая максимальному электрокалорическому отклику, смещается на 5,5 К.

В работах [9–11] было проведено численное моделирование тепловых процессов в системе, работающей на основе электрокалорического эффекта. Данная система предназначена для термостатирования фотоприемника на термоупругом эффекте. В данной работе рассмотрены тепловые процессы в аналогичной системе, однако в качестве активного материала используются сегне-

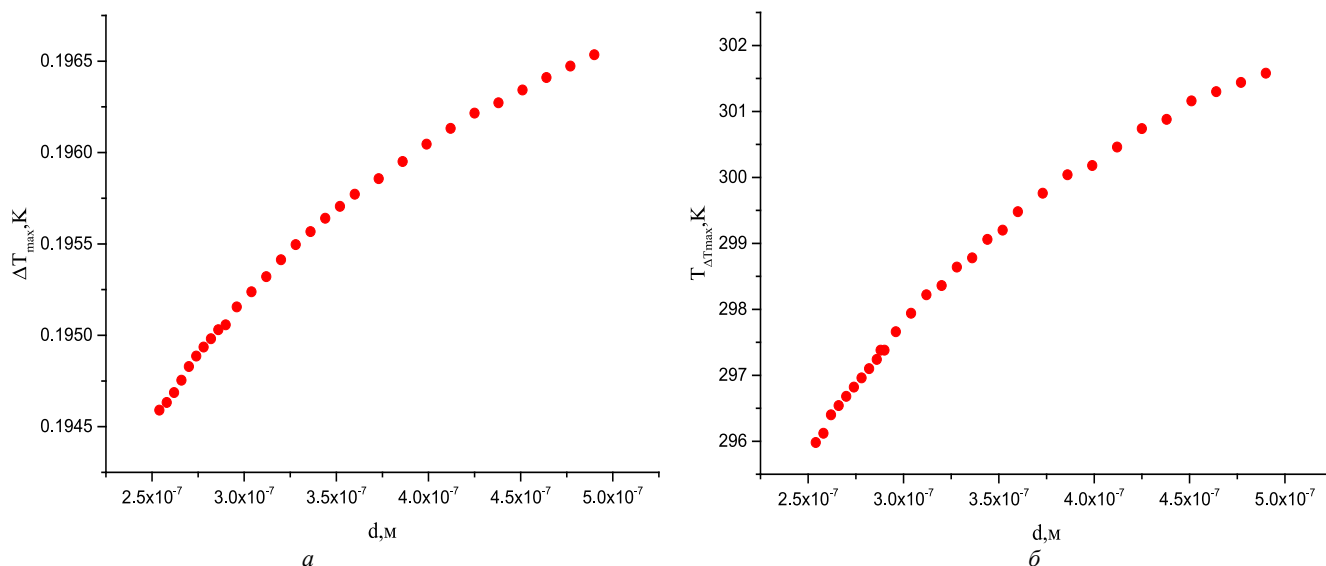


Рис. 6. Зависимость максимальной величины электрокалорического эффекта от размера зерна (а) и зависимости температуры максимального электрокалорического эффекта от размера зерна (б) для образца BST (0.65)

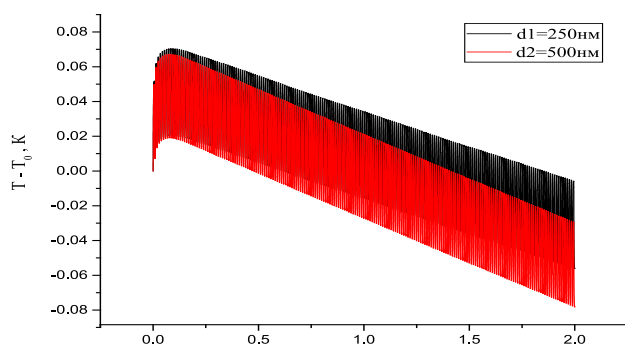


Рис. 7. Зависимость температурной стабилизации от размера зерна

тоэлектрические элементы на основе BST со средним размером зерна, составляющим как $d_1 = 250$ нм так и $d_3 = 500$ нм. Зависимость температуры теплового буфера от времени для элементов с различным размером зерна показана на рис. 7. В рамках модели предполагалось, что рассматриваемая структура находилась в адиабатических условиях и не обменивалась теплом со средой, а напряженность на соседних емкостных элементах менялась с фазовым сдвигом, составлявшим π . Исходя из того, что максимум ЭКЭ для образцов с разным размером зерна достигается при различных температурах, начальная температура при моделировании подбиралась, как $T_0 = T(\Delta T_{\max}) + 2$, исходя из того, что рабочий диапазон температур рассматриваемой системы термостабилизации располагается выше температуры Кюри. Тем не менее, сравнение полученных температурных диаграмм обосновано ввиду сопоставимой крутизны зависимостей $\Delta T(T)$ для разных размеров зерна. На основании результатов моделирования можно сделать вывод, что мощность системы термостабилизации при повышении размера зерна образцов на основе BST с 250 нм до 500 нм повышается на $\sim 10\%$.

Образцы с кристаллитами большего размера могут быть получены путем увеличения температуры отжига, времени отжига или использованием для прессования исходной шихты, состоящей из более крупных фракций [12], что достижимо за счет изменения режима помола.

Заключение

В работе предложена модель, оценивающая влияние размера зерна сегнетоэлектрической керамики на ее электрокалорические свойства, при различных величинах напряженности электрического поля. В результате численного моделирования установлено, что при увеличении размера кристаллитов с $d_1 = 250$ нм до $d_3 = 500$ нм максимальная величина электрокалорического отклика увеличивается на 10% или 0,02 К, а максимум температурной зависимости электрокалорического отклика смещается на 5,5 К. Так же в силу характера зависимости максимального электрокалорического отклика от размера зерна можно сделать вывод, что увеличение размера кристаллитов до величин выше 500 нм не приводит к существенному росту максимальной величины электрокалорического эффекта, однако в то же время электрическая прочность такой керамики с ростом размера зерна снижается, поэтому дальнейшее увеличение размера зерна нецелесообразно с точки зрения использования керамики в охлаждающих устройствах на основе электрокалорического эффекта.

Литература (References)

1. A. Mischenko, Q. Zhang, J. Scott, R. Whatmore, and N. Mathur, *Science* 311, 1270 (2006).
2. B. Neese, B. Chu, S.-G. Lu, Y. Wang, E. Furman, and Q. Zhang, *Science* 321, 821 (2008).
3. Еськов А. В., Белявский П. Ю. и др. Экспериментальное исследование электрокалорического отклика в сегнетоэлектрических материалах // ЖТФ. 2016, том 86, № 7. С. 151–153. [Es'kov A. V., Belyavskii P. Yu. et al. Pilot study of an electro-

- caloric response in the segnetoelektricheskikh materials. *ZhTF*. 2016, Vol, 86, No. 7. p. 151–153. (in Russian)]
4. Average Grain Size in Polycrystalline Ceramics, MEL I. MENDELSON, Fairchild Semiconductor Research and Development Laboratory, Palo Alto, California 94304.
 5. D. A. Kiselev, I. K. Bdikin, E. K. Selezneva, K. Bormanis, A. Sternberg and A. L. Kholkin, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 40 (2007) 7109–7112.
 6. A. Yu. Emelyanov, N. A. Pertsev, S. Hoffmann-Eifert, U. Bo. Ttger & R. Waser, *Journal of Electroceramics*, 9, 5–16, 2002.
 7. Zhe Zhao, Vincenzo Buscaglia, Massimo Viviani, Maria Teresa Buscaglia, Liliana Mitoseriu, Andrea Testino, Mats Nygren, Mats Johnsson and Paolo Nanni, *Physical Review B* 70, 024107 (2004).
 8. J. H. Qiu and Q. Jiang, *Journal of Applied Physics* 105, 034110 (2009).
 9. Фам Шон Лам, Буй Минь Туан. Физические основы и принципы построения приемников оптического излучения на термоупругом эффекте в кристаллическом кварце. // Известия СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 4'2011. С. 15–20. [Fam Shon Lam, Bui Min' Tuan. Physical bases and the principles of creation of receivers of optical radiation on thermoelastic effect in crystal quartz. *Izvestiya SPbGETU "LETI"* 4'2011. p. 15–20. (in Russian)]
 10. Польщиков Г. В., Фам Шон Лам, Буй Минь Туан. Тепловое поле приемников излучения на термоупругом эффекте в кристаллическом кварце при полиимпульсном воздействии. Известия СПбГЭТУ «ЛЭТИ» 6'2013. С. 14–18. [Pol'shchikov G. V., Fam Shon Lam, Bui Min' Tuan. The thermal field of receivers of radiation on thermoelastic effect in crystal quartz at polypulse influence. *Izvestiya SPbGETU "LETI"* 6'2013. С. 14–18. (in Russian)]
 11. М. Т. Буй, И. В. Баранов, О. В. Пахомов, А. В. Еськов, А. С. Анохин, А. А. Семенов, П. Ю. Белявский // Вестник Международной академии холода, 2016, № 4, с. 63–67. [Buy M. T., Baranov I. V., Pakhomov O. V., Eskov A. V., Anokhin A. S., Semenov A. A., Belyavsky P. Yu. Electrocaloric microcooler for thermoelastic detector. *Vestnik Mezhdunarodnoi akademii kholoda*, 2016, No 4, p. 63–67. (in Russian)]
 12. Yongqiang Тан, Jialiang Zhang, Yanqing Wu, Chunlei Wang, Vladimir Koval, Baogui Shi, Haitao Ye, Ruth McKinnon, Giuseppe Viola Haixue Yan. Unfolding grain size effects in barium titanate ferroelectric ceramics, *Scientific Reports*, 5, Article number: 9953 (2015)



Х МЕЖДУНАРОДНАЯ НАУЧНО-ПРАКТИЧЕСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ

«КРИОТЕРАПИЯ В РОССИИ»

18 мая 2016

<p>Организаторы конференции:</p> <ul style="list-style-type: none"> ✓ Университет ИТМО ✓ Комитет по здравоохранению правительства Санкт-Петербурга ✓ Северо-Западный государственный медицинский университет им. И.И.Мечникова 	<p>Цель конференции: Обсуждение новых достижений в научных исследованиях и лечебной практике. Обмен практическим опытом.</p> <p>Место проведения: Университет ИТМО 191002, Санкт-Петербург, ул. Ломоносова, 9</p>
--	---

Основные научные направления конференции:

- Методология общей криотерапии, результаты научных исследований, новые сферы применения, сочетания общей криотерапии с другими методами;
- Техника и технология криотерапии, основы эффективности и безопасности, новые направления в развитии криотерапевтической аппаратуры;
- Криогенная медицинская техника и технологии.

Сроки представления материалов:

Заявка на участие в конференции направляется в Организационный комитет до 18 апреля 2017 г. по e-mail: crioterapia2008@rambler.ru или по факсу: +7 (812) 315-05-48.

Тексты докладов должны быть получены оргкомитетом не позднее 12 апреля 2016 г.

Участие в конференции и публикация докладов бесплатные.

Доклады участников конференции будут опубликованы в сборнике трудов конференции «Криотерапия в России-2017», который будет размещен в Научной электронной библиотеке eLIBRARY.RU