

15.2;06.4

Прямые измерения динамики электрокалорического отклика сегнетоэлектриков в условиях произвольного теплообмена

© Г.Ю. Сотникова, Г.А. Гаврилов, А.А. Капралов, Е.П. Смирнова

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: g.sotnikova@mail.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 7 июня 2019 г.

В окончательной редакции 11 июня 2019 г.

Принято к публикации 17 июня 2019 г.

Предложен новый эффективный метод прямых измерений электрокалорического эффекта при произвольных условиях теплообмена. Точность и достоверность измерений динамики изменения температуры образца обусловлены использованием фотодиодных температурных сенсоров среднего ИК-диапазона спектра с возможностью их *in situ* калибровки.

Ключевые слова: электрокалорический эффект, ИК-сенсоры температуры, сегнетоэлектрики-релаксоры.

DOI: 10.21883/PJTF.2019.19.48308.17912

Последние годы отмечены растущим интересом к изучению электрокалорического эффекта (ECE) в сегнетоэлектриках. ECE является обратным пирозлектрическому эффекту и рассматривается как новое решение для разработки эффективных накопителей энергии и охлаждающих устройств [1–4]. Изучение прямых и обратных эффектов преобразования тепловой энергии в электрическую в полярных материалах представляет также фундаментальный интерес, поскольку является инструментом для анализа природы поляризационных процессов. Количественными характеристиками, определяющими способность материала к преобразованию тепловой энергии, являются пирозлектрический коэффициент p и электрокалорическое изменение температуры δT при заданном электрическом поле E . Повышение метрологической достоверности измерений этих параметров всегда было и остается актуальной экспериментальной задачей. Разработан ряд аналитических методов изучения пиро- и электрокалорического эффектов в материалах различных типов: от объемных монокристаллов и керамики [5] до тонких пленок [2]. Все известные методы можно разделить на прямые и косвенные с точки зрения процедуры получения данных о динамике изменения температуры образца [1,6]. Как показывает анализ публикаций по ECE, результаты исследований, выполненных различными методами, имеют значительный разброс. Так, например, значения δT , полученные для керамики $\text{Ba}_{0.65}\text{Sr}_{0.35}\text{TiO}_3$ в калориметрах разных типов и с помощью ИК-камеры [7], различаются почти в 3 раза. Значительные расхождения в величине δT для одного и того же материала указывают на недостаточную достоверность результатов, подавляющее большинство которых получено с помощью косвенных методов (до 85% [1]) или температурных датчиков с недостаточными динамическими свойствами [8]. Наиболее достоверными методами измерений ECE в настоящее время считаются калориметрические методы, в которых реализуются

условия измерений, близкие к адиабатическим. Однако, используемые при этом вычислительные модели для расчета δT не учитывают теплообмен образца с внешней средой, что приводит к дополнительным погрешностям [6,8]. Таким образом, и в случае калориметрических измерений прямые методы измерения температуры предпочтительны [8], а в условиях произвольного теплообмена они являются единственно возможными. Теплообмен выступает в качестве обязательного условия практического применения исследуемых материалов, так как для эффективного извлечения тепла рабочий элемент преобразователя (накопителя энергии/охладителя) одновременно должен обеспечивать возможность приложения достаточно сильного электрического поля и обладать достаточной массой. В случае теплового контакта большой площади значение коэффициента теплопередачи H , характеризующее эффективность теплообмена между образцом и окружающей средой, может достигать величины $3400 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$ [9], в то время как для условий свободной конвекции воздуха типичные значения $H \approx 25\text{--}30 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$ [10]. Сегодня прямые методы измерения температуры в ECE-исследованиях осуществляются в основном контактными датчиками (типа Pt-100) или коммерчески доступными ИК-камерами. При этом вопросам надежности и достоверности этих измерений уделяется незаслуженно мало внимания. В настоящей работе предлагается новый метод прямых бесконтактных измерений температуры образца с использованием радиационных сенсоров среднего ($2\text{--}5 \mu\text{m}$) ИК-диапазона (MIR-сенсоры) на основе фотодиодов (ФД) A^3B^5 в качестве чувствительного элемента. Высокая спектральная чувствительность и селективность ($\Delta\lambda/\lambda_m \sim 0.1$), обусловленные использованием flip-chip-конструкции ФД и иммерсионной оптики [11], позволяют использовать для описания их работы в качестве датчика температуры монохроматическую модель на основе закона Планка. Это дает очевидную

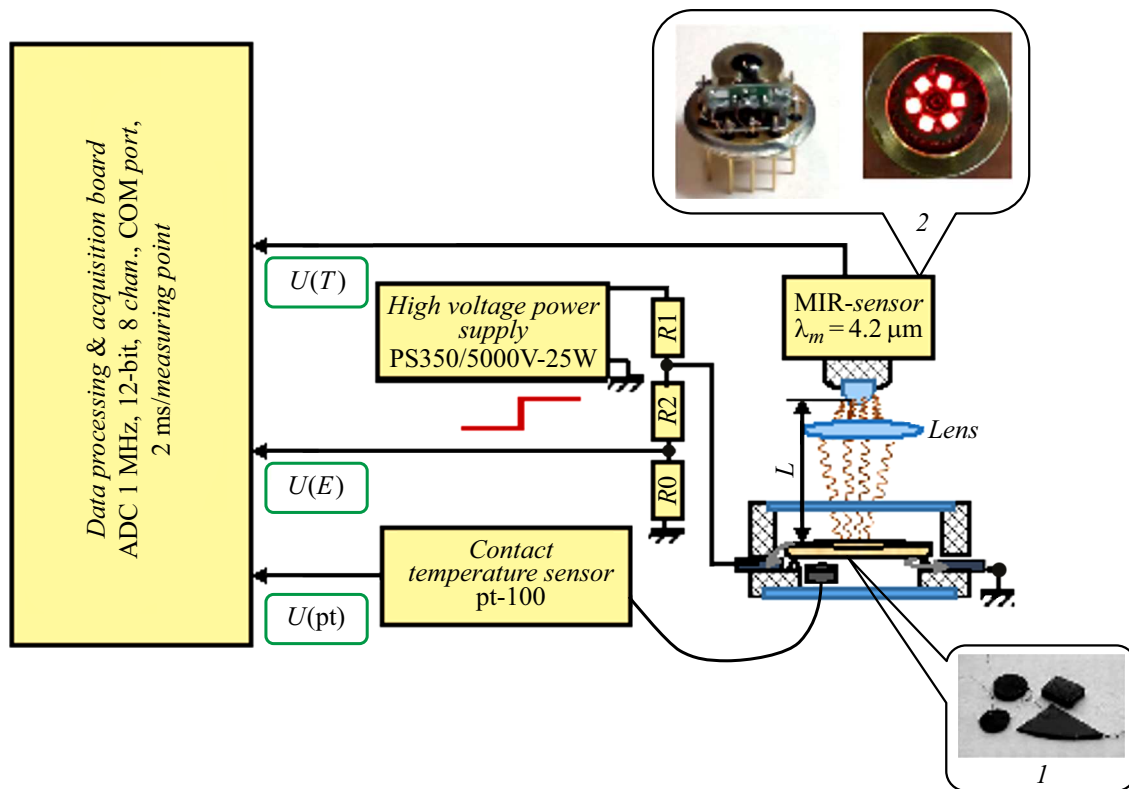


Рис. 1. Схема эксперимента для прямых измерений электрокалорического отклика с использованием MIR-сенсора.

функциональную связь фототока ФД (I_{ph}) с температурой поверхности исследуемого объекта (T), которая в приближении Вина для $\lambda T < 3000 \mu\text{m} \cdot \text{K}$ имеет вид

$$I_{ph}(T) = BS(\lambda_{eff})K(\lambda_{eff}) \frac{C1}{\lambda_{eff}^5} \times \exp\left(-\frac{C2}{\lambda_{eff}T}\right) = \theta \exp\left(-\frac{C2}{\lambda_{eff}T}\right), \quad (1)$$

где $C1$ и $C2$ — постоянные Планка, B — площадь поверхности объекта, на которой измеряется температура, $S(\lambda_{eff})$ — токовая фоточувствительность ФД, $K(\lambda_{eff})$ — коэффициент передачи теплового излучения, зависящий от пропускания промежуточной среды и излучательной способности объекта, λ_{eff} — эффективная длина волны измерений, зависящая от ширины спектральной характеристики ФД и диапазона измеряемых температур.

Именно неопределенность параметра θ является основным источником погрешности измерения температуры коммерчески доступными ИК-сенсорами, так как условия градуировки, выполняемой производителем, не могут точно соответствовать условиям реального эксперимента. С другой стороны, линейность зависимости фототока от интенсивности детектируемого излучения и модель MIR-сенсора в виде (1) позволяют выполнять *in situ* калибровку (уточнение параметра θ) перед началом каждого эксперимента по одному устойчивому температурному состоянию образца, контролируемому

эталонным (контактным) датчиком. Это устраняет систематические ошибки, характерные при использовании известных ИК-сенсоров, ограничивая погрешность измерений только шумами детектора MIR-сенсора. Дополнительным преимуществом MIR-сенсоров является их нечувствительность к засветкам с $\lambda < 1 \mu\text{m}$, что позволяет контролировать температуру объекта непосредственно в области воздействия на него лазерного излучения. Это было использовано нами ранее в лазерных тепловых методиках для определения коэффициента теплоотдачи H объемных материалов [10].

Схема эксперимента для прямых измерений температуры образца в ЕСЕ-исследованиях представлена на рис. 1. В качестве детектирующего элемента MIR-сенсора использовался иммерсионный ФД типа PD42Sr (ООО „ИоффеЛЕД“, www.ioffeled.com), чувствительный в узкой спектральной области $\lambda_m \pm \Delta\lambda = 4.1 \pm 0.2 \mu\text{m}$. Дополнительная сапфировая линза обеспечивала измерение температуры на участке поверхности диаметром $\sim 5 \text{mm}$ на расстоянии $L = 30 \text{m}$, что давало возможность контроля температуры образцов, в том числе в камерах калориметров и термостатов. Экспериментальные значения неопределенности показаний MIR-сенсора при быстройдействии 1 ms составили 50 мК при измерениях около 20°C, менее 5 мК в области 100°C и менее 1 мК при 200°C и более, что было ограничено только шумами элементной базы операционных усилителей и требуемым быстрым действием [12]. В наших экспериментах об-

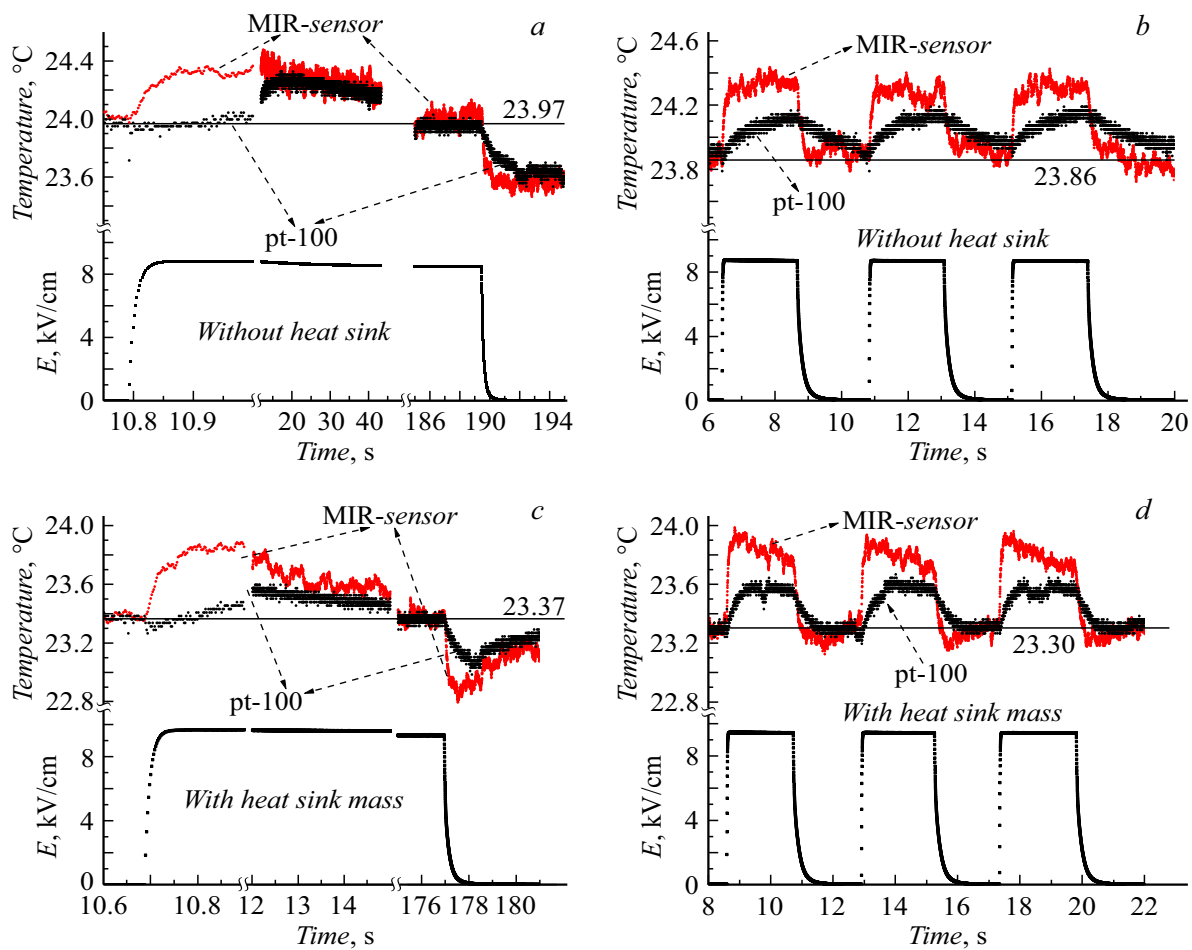


Рис. 2. Электрокалорические отклики свободного образца (*a, b*) и образца, одна из поверхностей которого находится в тепловом контакте со стальной пластинкой размером $10.6 \times 8.7 \times 2$ mm (*c, d*), при различных формах электрического воздействия $E(t)$.

разцы различной толщины и формы (вставка 1 на рис. 1) помещались в кювету с сапфировыми окнами, где свободно лежали на кольцевом держателе. На противоположные поверхности образца наносились электроды для подачи электрического поля и слой поглощающего материала для увеличения его излучательной способности. Электронное обрамление MIR-сенсора, смонтированное в едином с ФД корпусе ТО-8 с термоохладителем (вставка 2 на рис. 1), обеспечивало измерение фототока ФД и термостабилизацию параметров ФД и первого усилительного каскада. Встроенный светодиодный визир, установленный в плоскости иммерсионной линзы ФД, позволял контролировать размер и положение области измерения на поверхности образца. Контактный температурный датчик pt-100 (HERAEUS, www.heraeus.com) использовался для *in situ* калибровки MIR-сенсора и для сравнения его измерительных возможностей с предлагаемым MIR-сенсором. Цифровая часть схемы позволяла осуществлять одновременное аналого-цифровое преобразование и передачу данных от используемых в эксперименте сенсоров с частотой выборок 1 kHz. Для иллюстрации возможностей метода в работе приведены

результаты измерения динамики ЕСЕ-отклика образца керамического материала (сегнетоэлектрика-релаксора PMN–PSN) размером $7.6 \times 9.8 \times 1.2$ mm. На рис. 2 представлены ЕСЕ-отклики образца, находящегося в кювете в условиях свободного конвективного теплообмена (рис. 2, *a, b*), и при установке образца на теплоотвод (рис. 2, *c, d*) в виде стальной пластины размером $10.6 \times 8.7 \times 2$ mm при приложении/снятии электрического поля. Из рис. 2, *a* видно, что при использовании MIR-сенсора в условиях конвективного теплообмена при подаче на образец импульса электрического поля $E = 9.5$ kV/cm температура на его поверхности резко возрастает, $\delta T_{on} = 0.50 \pm 0.05$ K, а затем медленно падает до исходной температуры с постоянной времени $\tau = 2H/\rho CL \approx 50$ s (ρ — плотность, C — теплоемкость, L — толщина образца), соответствующей коэффициенту $H = 27$ W · m⁻² · K⁻¹), измеренному экспериментально для данного образца по методике, описанной в [10]. При снятии электрического поля наблюдается обратный скачок температуры: $\delta T_{off} = \delta T_{on}$. При наличии дополнительного теплоотвода (рис. 2, *c* и *d*) также наблюдаются резкие скачки температуры $\delta T_{on} = \delta T_{off}$

при значительно более быстрых временах релаксации к температуре окружающей среды. В обоих случаях амплитуда δT хорошо совпадает со значением, полученным для образца аналогичного материала в квазиadiaбатическом калориметре [13]. Из рис. 2 видно, что быстродействия контактного сенсора pt-100 явно недостаточно для контроля быстрых изменений температуры, характерных для процессов, ответственных за ЕСЕ. Более того, инерционность pt-100 зависит от условий теплоотвода (www.heraeus.com), поэтому она не только влияет на измеряемую амплитуду δT , но и существенно искажает истинную картину динамики ЕСЕ на образце в условиях различного теплоотвода.

Приведенные результаты убедительно доказывают, что предлагаемый новый метод исследования динамики электрокалорического отклика, основанный на прямых измерениях температуры образца бесконтактным быстродействующим MIR-сенсором, открывает широкие возможности для изучения природы ЕСЕ, обеспечивает необходимую точность и достоверность измерений и позволяет оценить перспективность материалов для практических приложений в элементах преобразователей тепловой энергии, работающих в существенно неadiaбатических условиях.

Финансирование работы

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (грант 18-02-00394).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Liu Y, Scott J.F., Dkhil B. // Appl. Phys. Rev. 2016. V. 3. N 3. P. 031102 (1–19). DOI: 10.1063/1.4958327
- [2] Pandya S., Wilbur J., Kim J., Gao R., Dasgupta A., Dames C., Martin L.W. // Nature Mater. 2018. V. 17. N 5. P. 432–438. DOI: 10.1038/s41563-018-0059-8
- [3] Zhang T., Qian X.-S., Gu H., Hou Y., Zhang Q.M. // Appl. Phys. Lett. 2017. V. 110. N 24. P. 243503 (1–4). DOI: 10.1063/1.4986508
- [4] Electrocaloric materials: new generation of cooler / Eds T. Correia, Q. Zhang. Springer, 2013. 253 p. DOI: 10.1007/978-3-642-40264-7
- [5] Plaznik U., Kitanoški A., Rožič B., Malič B., Uršič H., Drnovšek S., Čilenšek J., Vrabelj M., Poredoš A., Kutnjak Z. // Appl. Phys. Lett. 2015. V. 106. N 4. P. 043903 (1–4). DOI: 10.1063/1.4907258
- [6] Sanlialp M., Shvartsman V.V., Faye R., Karabasov M.O., Molin C., Gebhardt S., Defay E., Lupascu D.C. // Rev. Sci. Instrum. 2018. V. 89. N 3. P. 034903 (1–7). DOI: 10.1063/1.4997155
- [7] Rokosz M.K. // Metrology of the electrocaloric effect based on an infrared imaging technique. PhD Thesis. London: Imperial College, 2016. 191 p. spiral.imperial.ac.uk/handle/10044/1/47999
- [8] Бондарев В.С., Михалева Е.А., Флеров И.Н., Горев М.В. // ФТТ. 2017. Т. 59. В. 6. С. 1097–1105. DOI: 10.21883/PJTF.2019.19.48308.17912
- [9] Faye R., Strozyk H., Dkhil B., Defay E. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2017. V. 50. N 46. P. 464002 (1–7). DOI: 10.1088/1361-6463/aaa7c4/meta
- [10] Александров С.Е., Гаврилов Г.А., Капралов А.А., Мурамуков К.Л., Сотникова Г.Ю. // Письма в ЖТФ. 2017. Т. 43. В. 14. С. 104–110. DOI: 10.21883/PJTF.2019.19.48308.17912
- [11] Brunkov P.N., Il'inskaya N.D., Karandashev S.A., Lavrov A.A., Matveev B.A., Remennyi M.A., Stus' N.M., Usikova A.A. // Infrared Phys. Technol. 2015. V. 73. P. 232–237. DOI: 10.1016/j.infrared.2015.09.017
- [12] Aleksandrov S.E., Gavrilov G.A., Kapralov A.A., Sotnikova G.Y. // 4th Int. Conf. of photonics and information optics. Phys. Procedia. 2015. V. 73. P. 177–182.
- [13] Смирнова Е.П., Сотникова Г.Ю., Зайцева Н.В., Капралов А.А., Гаврилов Г.А., Сотников А.В. // ФТТ. 2018. Т. 60. В. 10. С. 1964–1968. DOI: 10.21883/FTT.2018.10.46524.111