

15.2

Особенности динамики температурного отклика сегнетоэлектрической керамики при исследовании электрокалорического эффекта

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

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

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

Поступило в Редакцию 3 августа 2021 г.

В окончательной редакции 3 августа 2021 г.

Принято к публикации 14 сентября 2021 г.

Определение температурного отклика образца на внешнее электрическое поле является основным способом изучения электрокалорического эффекта в сегнетоэлектриках. На примере образца твердого раствора $0.65\text{PbFe}_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_3-0.35\text{PbTiO}_3$ показано, что при увеличении напряженности электрического поля в образце может реализоваться эффект шнурования тока, приводящий к образованию локальных областей повышенной проводимости. В силу малого объема шнура связанные с ним тепловые эффекты обладают малыми характерными временами, сравнимыми с временами электрокалорического отклика образца, и могут приводить к значительным ошибкам при детектировании электрокалорического эффекта.

Ключевые слова: электрокалорический эффект, температурный отклик, сегнетоэлектрическая керамика, эффект шнурования тока.

DOI: 10.21883/PJTF.2021.24.51795.18982

Последние годы отмечены растущим интересом к изучению электрокалорического эффекта (ЕСЕ) в сегнетоэлектриках, который рассматривается как один из новых подходов для разработки эффективных накопителей энергии и твердотельных охлаждающих устройств [1–4]. Анализ динамики электрокалорического отклика образца в широком диапазоне изменения амплитуд, форм и длительностей воздействия электрического поля представляет значительный фундаментальный и прикладной интерес, так как позволяет получить новую информацию о поляризационных процессах в различных материалах и оценить перспективы их практического использования. Повышение метрологической достоверности измерения количественных характеристик ЕСЕ, а именно электрокалорических разности температур (δT) и коэффициента $e = \delta T / \Delta E$ (здесь ΔE — диапазон изменения электрического поля), остается актуальной экспериментальной задачей наряду с определением пробивной напряженности электрического поля E_{bd} . Величина реально достижимого значения ΔE , не приводящего к пробую, может стать основным фактором, ограничивающим возможность практического применения ЕСЕ в силу соотношения $\delta T \sim \Delta E \leq E_{bd}$. Однако в опубликованных работах по исследованию ЕСЕ вопросам изменения проводимости материалов при приложении сильного внешнего электрического поля и связанным с этим тепловым эффектам, ограничивающим реально достижимую величину δT , уделяется незаслуженно мало внимания. Эта проблема неразрывно связана с общей задачей исследования материалов при воздействии электрических полей, решение которой во многом определяет перспективы создания и развития электронной компонентной базы на

основе полупроводниковых и диэлектрических материалов [5–10]. Помимо развития теории необратимого „объемного“ теплового пробоя, вызванного потребностью предсказывать поведение изоляционных материалов в сильных электрических полях [5], большой интерес вызывает изучение „локальных“ явлений, связанных с наличием различного вида дефектов на поверхности и в объеме полупроводников, приводящих к локальному увеличению плотности тока при приложении поля и соответственно локальному разогреву образцов: микроплазменный пробой [6], эффект „шнурования тока“ [7,8]. Эти исследования, пик которых пришелся на 60–80-е годы прошлого столетия и был связан с бурным развитием полупроводниковой элементной базы, не потеряли своей актуальности. В настоящее время возросший интерес к этим исследованиям связан с активным поиском новых эффективных материалов для солнечной энергетики [9], для электромеханических преобразователей на основе сегнетоэлектрических полимеров, монокристаллов и керамики различного состава, преимуществами которой являются легкость изготовления, прочность, стабильность, возможность получения сложных конфигураций [10].

Явление, аналогичное микроплазменному пробую в полупроводниках, описано нами в работе [11], где на примере исследования партии образцов многослойных структур сегнетоэлектрической керамики (релаксора) $0.55\text{Pb}-\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3-0.45\text{PbSc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ было показано, что при значениях $E \sim (1/2)E_{bd}$ (E_{bd} — ожидаемое значение пробойного поля) на фоне электрокалорического отклика образцов возникают явления, проявляющиеся в виде резких выбросов температуры. Получен-

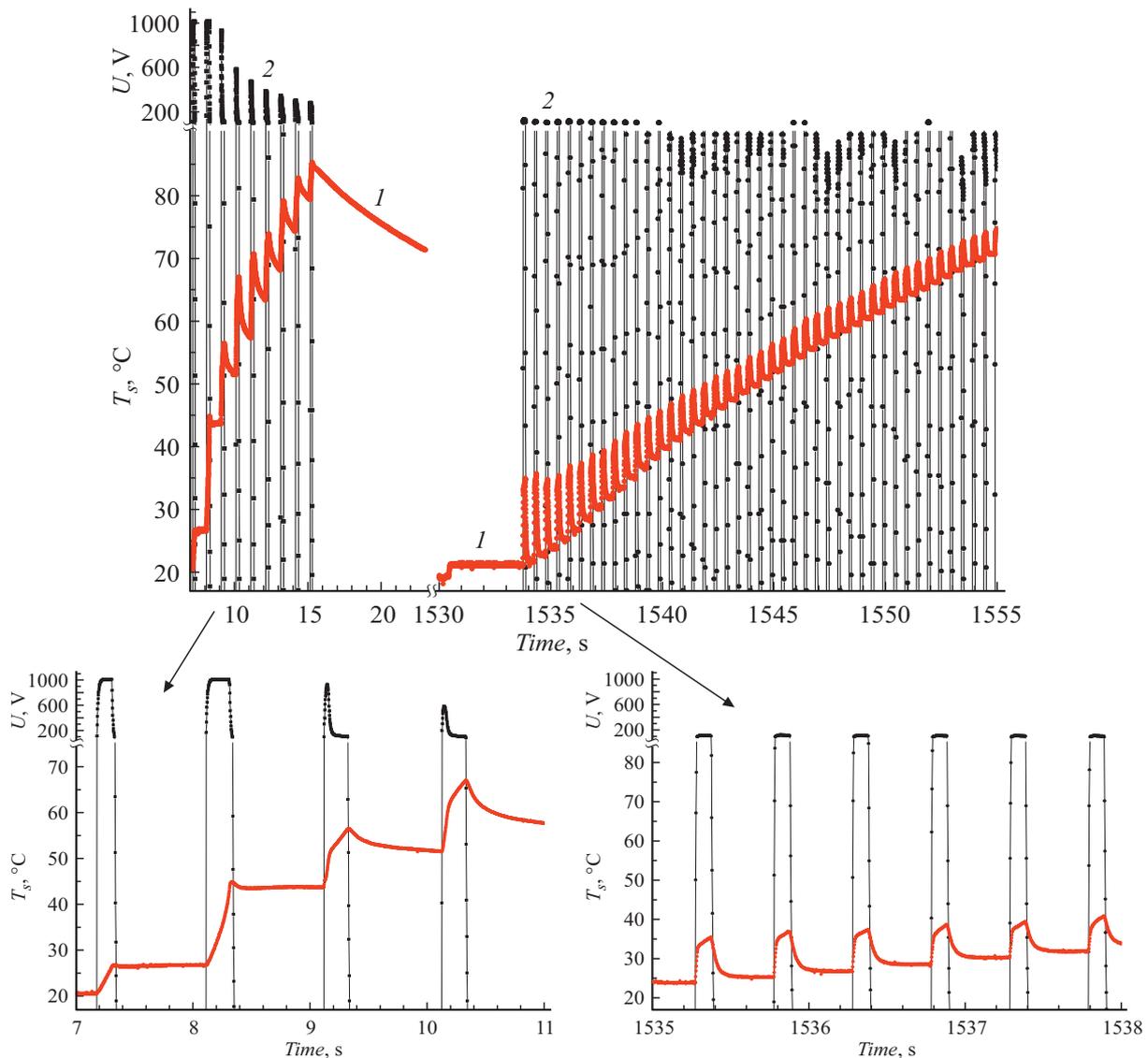


Рис. 1. Экспериментальные эпюры синхронного мониторинга температурного отклика T_s (кривая 1) и напряжения U (кривая 2) на образце сегнетоэлектрической керамики твердого раствора $0.65\text{PbFe}_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_3-0.35\text{PbTiO}_3$ (диаметр 10 mm, толщина 0.92 mm) при приложении к нему последовательности прямоугольных импульсов напряжения амплитудой $U = 1000$ V. В нижней части рисунка приведены участки эпюр, отражающие разный характер тепловых эффектов в образце, вызванных объемной проводимостью образца и эффектом шнурования тока.

ный эффект хорошо описывается в рамках модели частичного разряда в диэлектриках [12], искажает динамику температурного отклика образца и может приводить к завышению экспериментальных значений δT .

В настоящей работе нами представлены результаты исследования модельного объекта — сегнетоэлектрического твердого раствора $0.65\text{PbFe}_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_3-0.35\text{PbTiO}_3$ (PFW–PT), расположенного вблизи морфотропной фазовой границы (МФГ) [13]. Наличие МФГ у твердых растворов является характерной особенностью, а также существенным требованием для получения высоких электромеханических и диэлектрических характеристик и, как показывают экспериментальные данные, перспективных электрокалорических свойств [14].

В экспериментах использовались образцы сегнетоэлектрической керамики PFW–PT в виде таблеток толщиной $d \sim 0.3-1$ mm, диаметром $D \sim 10$ mm с возженными серебряными электродами. Исследование температурного отклика образца на приложение электрического поля (прямой метод измерения δT при изучении ЕСЕ) проводилось с использованием многоканальной экспериментальной установки, методик и алгоритмов прямых измерений пиро- и электрокалорического эффектов, опубликованных в [15].

На рис. 1 приведены результаты мониторинга температурного отклика образца толщиной $d = 0.92$ mm при приложении к нему последовательности прямоугольных импульсов напряжения с периодом 400 ms и

длительностью 100–200 ms при амплитуде $U = 1000$ V ($E \sim 10$ kV/cm), устанавливаемой на выходе высоковольтного источника напряжения TREK609E-6. Значение $E \ll E_{bd} \approx 30$ kV/cm, где E_{bd} — ожидаемая величина пробивной напряженности для данного образца (диэлектрическая проницаемость $\epsilon \sim 10\,000$ в области комнатной температуры [13]), рассчитанная в соответствии с [16]. Одновременно с бесконтактным контролем температуры поверхности образца (кривая 1 на рис. 1) осуществлялся контроль напряжения (кривая 2 на рис. 1) непосредственно на образце с временным разрешением 2 ms. Из рис. 1 видно, что в течение первых импульсов поля (до 9 s) наблюдается линейный разогрев образца, характерный для джоулевого нагрева „объемным“ током проводимости, присущим данному образцу с известными значениями плотности (ρ), теплоемкости (c) и удельной проводимости ($\sigma(T)$). Заметим, что в диапазоне температур 20–110°C зависимость $\sigma(T)$ носит экспоненциальный характер [17]. После 9-й секунды эксперимента наблюдается изменение характера температурного отклика, сопровождаемое падением напряжения на образце, обусловленным предельной величиной тока используемого источника. Участок температурного отклика после выключения импульсов поля (после 15-й секунды эксперимента, рис. 1) позволяет определить постоянную времени тепловой релаксации образца $\tau_0 = 2H/\rho cd \approx 30$ s с учетом реальных условий теплообмена, определяемых коэффициентом теплообмена (H) в условиях конкретного эксперимента (см. методику в [15]). При последующей подаче импульсов высокого напряжения ($t > 1530$ s, рис. 1) температурный отклик образца имеет вид обратимых тепловых эффектов с временами релаксации τ_{on} (включение), τ_{off} (выключение) $\ll \tau_0$, при этом амплитуда импульсов напряжения не соответствует установленному значению $U = 1000$ V (рис. 1), а ограничивается уровнем $U = 200$ V. Такая динамика температурного отклика образца PFW–PT хорошо согласуется с моделью обратимого электронно-теплого пробоя, разработанной ранее для полупроводниковых материалов и вызванной эффектом шнурования тока [7,8]. Как следует из [8], характерные времена таких тепловых процессов составляют $\tau_{on} \sim 10^{-6} - 10^{-10}$ s для полупроводниковых структур толщиной $d \sim 1$ μ m связаны с малым объемом шнура, а небольшое затягивание $\tau_{off} > \tau_{on}$ обусловлено наложением двух тепловых процессов: быстрое выключение шнура тока и медленное остывание нагретого объема образца в целом.

Результаты, представленные на рис. 2, позволяют рассчитать количественные параметры регистрируемого теплового эффекта в исследуемом образце: постоянные времени $\tau_{on} = 15$ ms, $\tau_{off} = 40$ ms и амплитуду $dT = 10^\circ$ C при температуре образца вблизи комнатной. Значение $\tau_{on} = 15$ ms хорошо согласуется с характерными временами электрокалорического отклика образцов аналогичного размера сегнетоэлектрической керамики различного состава, полученными экспериментально в [15]. В то же время регистрируемая амплитуда

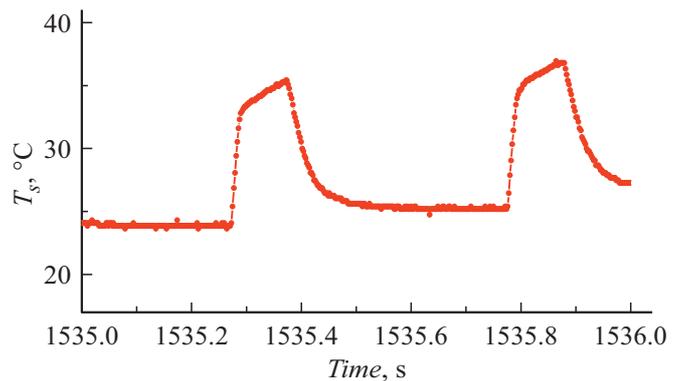


Рис. 2. Температурный отклик образца сегнетоэлектрической керамики твердого раствора $0.65\text{PbFe}_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_3 - 0.35\text{PbTiO}_3$, демонстрирующий обратимый электронно-тепловой эффект в режиме шнурования тока.

температурного отклика $dT = 10^\circ$ C значительно превосходит типичные значения электрокалорической разности температур $\delta T \sim 1 - 2^\circ$ C, достигнутой на данный момент в объемных керамических образцах различного состава [1–4].

В настоящей работе впервые экспериментально зарегистрирован обратимый тепловой эффект, наблюдаемый для сегнетоэлектрического твердого раствора $0.65\text{PbFe}_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_3 - 0.35\text{PbTiO}_3$, расположенного на МФГ, который может быть объяснен в рамках модели обратимого электронно-теплого пробоя, связанного с эффектом шнурования тока. Полученные значения постоянных времени нагрева и охлаждения сопоставимы с характерными временами электрокалорического отклика керамических материалов.

Выявленные особенности динамики температурного отклика материала во внешних электрических полях имеют особое значение при исследованиях ЕСЕ, требующих приложения переменного электрического поля с максимально возможной амплитудой, не приводящей к пробоям образца. Неконтролируемое возникновение „аномалий“ температурного отклика образца сегнетоэлектрической керамики на воздействие внешнего электрического поля, связанных с локальными изменениями его проводимости, может привести к значительным ошибкам при регистрации ЕСЕ в новых материалах и завышению δT при численном моделировании ЕСЕ без учета реальной величины допустимого изменения рабочего напряжения. Избежать таких ошибок можно только при одновременном контроле динамики изменения температуры и напряжения на исследуемом образце с высоким временным разрешением, а также условий теплообмена, определяющих истинную величину постоянной времени тепловой релаксации образца в целом.

В работе продемонстрирована актуальность комплексного изучения закономерностей и механизмов объемного и локального изменения проводимости сегнетоэлектрических материалов, которое представляет значи-

тельный фундаментальный и практический интерес, что стимулирует дальнейшие исследования.

Благодарности

Авторы выражают благодарность М.Е. Левинштейну за плодотворные дискуссии об электронно-тепловых механизмах пробоя в полупроводниках.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках госзадания (научные темы 0040-2019-0019, 0040-2019-0031).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Y. Liu, J.F. Scott, B. Dkhil, Appl. Phys. Rev., **3**, 031102 (2016). DOI: 10.1063/1.4958327
- [2] S. Pandya, J. Wilbur, J. Kim, R. Gao, A. Dasgupta, C. Dames, L.W. Martin., Nature Mater., **17**, 432 (2018). DOI: 10.1038/s41563-018-0059-8
- [3] T. Zhang, X.-S. Qian, H. Gu, Y. Hou, Q.M. Zhang, Appl. Phys. Lett., **110**, 243503 (2017). DOI: 10.1063/1.4986508
- [4] *Electrocaloric materials: new generation of cooler*, ed. by T. Correia, Q. Zhang (Springer, 2013). DOI: 10.1007/978-3-642-40264-7
- [5] Г.А. Воробьев, Ю.П. Похолков, Ю.Д. Королев, В.И. Меркулов, *Физика диэлектриков (область сильных полей)* (Изд-во ТПУ, Томск, 2003).
- [6] И.В. Грехов, Ю.Н. Сережкин, *Лавинный пробой p-n-переходов в полупроводниках* (Энергия, Л., 1980).
- [7] В.В. Пасынков, Л.С. Чиркин, *Полупроводниковые приборы* (Высш. шк., М., 1987).
- [8] *Электронные явления в халькогенидных стеклообразных полупроводниках*, под ред. К.Д. Цэндина (Наука, СПб., 1996), с. 224–299.
- [9] K.A.K. Niazi, W. Akhtar, H.A. Khan, Y. Yang, S. Athar, Solar Energy, **190**, 34 (2019). DOI: 10.1016/j.solener.2019.07.063
- [10] М. Лайнс, А. Гласс, *Сегнетоэлектрики и родственные им материалы* (Мир, М., 1981).
- [11] Г.Ю. Сотникова, Г.А. Гаврилов, А.А. Капралов, Р.С. Пассет, Е.П. Смирнова, ФТТ, **62** (10), 1631 (2020). DOI: 10.21883/FTT.2020.10.49911.099
- [12] M. Refaey, A.A. Hossam-Eldin, T. Negm, in *18th IEEE Int. Middle East Power Systems Conf. (MEPCON)* (Helwan, Egypt, 2016). DOI: 10.1109/MEPCON.2016.7836959
- [13] E. Smirnova, A. Sotnikov, M. Shevelko, N. Zaitseva, H. Schmidt, J. Mater. Sci., **56**, 4753 (2021). DOI: 10.1007/s10853-020-05613-3
- [14] Y. Bai, D. Wei, L.-J. Qiao, Appl. Phys. Lett., **107**, 192904 (2015). DOI: 10.1063/1.4935424
- [15] G.Yu. Sotnikova, G.A. Gavrilov, A.A. Kapralov, K.L. Muratkov, E.P. Smirnova, Rev. Sci. Instrum., **91**, 015119 (2020). DOI: 10.1063/1.5108639
- [16] C. Neusel, G.A. Schneider, J. Mech. Phys. Solids, **63**, 201 (2014). DOI: 10.1016/j.jmps.2013.09.009

- [17] Г.Ю. Сотникова, Г.А. Гаврилов, К.Л. Муратиков, Р.С. Пассет, Е.П. Смирнова, ФТТ, **63** (6), 730 (2021). DOI: 10.21883/FTT.2021.06.50930.024