

На правах рукописи



Анохин Александр Сергеевич

**ЭЛЕКТРО- И МАГНИТОКАЛОРИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТЫ В ОБЪЕМНЫХ СЕГНЕ-
ТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ И ФЕРРОМАГНИТНЫХ МАТЕРИАЛАХ**

Специальность 05.27.01– Твердотельная электроника, радиоэлектронные компо-
ненты, микро- и нано- электроника, приборы на квантовых эффектах, технические
науки

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Санкт-Петербург
2022

Работа выполнена в Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В. И. Ульянова (Ленина) (СПбГЭТУ «ЛЭТИ») на кафедре физической электроники и технологии.

Научный руководитель: **Семенов Александр Анатольевич**, доктор технических наук, доцент, заведующий кафедрой физической электроники и технологии СПбГЭТУ «ЛЭТИ».

Официальные оппоненты: **Фетисов Леонид Юрьевич**, доктор физико-математических наук, профессор федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования и науки "МИРЭА - Российский технологический университет", г. Москва;

Никитина Екатерина Викторовна, кандидат физико-математических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории наноэлектроники федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования и науки «Санкт-Петербургский национальный исследовательский Академический университет имени Ж.И. Алфёрова Российской академии наук», г. Санкт-Петербург.

Ведущая организация – АО «НПП Радар «ммс», г. Санкт-Петербург.

Защита диссертации состоится «9» июня 2022 г. в 16 часов на заседании диссертационного совета Д 212.238.04, созданного на базе ФГАОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В. И. Ульянова (Ленина)» по адресу: 197022, Санкт-Петербург, улица Профессора Попова, 5, литера Ф.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГАОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина)» и на сайте университета www.etu.ru в разделе «Подготовки кадров высшей квалификации» - «Объявление о защитах».

Отзывы на автореферат в двух экземплярах, заверенные печатью, просим направлять по адресу: 197022, Санкт-Петербург, улица Профессора Попова, д. 5, литера Ф
Автореферат разослан «8» апреля 2022 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 212.238.04
кандидат технических наук



Пермяков Н.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы: Одной из наиболее актуальных проблем в современной электронике является проблема отвода тепла от мощных или температурно-чувствительных компонентов, а также их термостабилизации. Выделение большой мощности в виде тепла зачастую ограничивает такие параметры электронных компонентов, как рабочее напряжение, максимальная рабочая частота, чувствительность. В то же время некоторые компоненты электроники являются температурно-нестабильными, поэтому произвольное изменение их температуры негативно сказывается на характеристиках приборов и устройств. Особенно остро данная проблема проявляет себя в современной измерительной технике и СВЧ микроэлектронике.

На данный момент наиболее перспективные технологии охлаждения и термостатирования основаны на использовании тепловых эффектов в твердом теле. Самым распространенным способом твердотельного охлаждения в настоящее время является технология, основанная на эффекте Пельтье в полупроводниковых материалах и металлах. Недостатком элементов Пельтье является низкий холодильный коэффициент, в результате чего их целесообразно использовать лишь при невысоких мощностях. В то же время стоимость элементов Пельтье достаточно высока из-за дорогостоящей технологии создания полупроводниковых гетероструктур. В связи со всеми указанными недостатками исследователи активно ищут альтернативные способы преобразования электрической энергии в тепловую. Одним из наиболее перспективных способов твердотельного охлаждения является преобразование энергии, основанное на калорических эффектах в сегнетоэлектриках, ферромагнетиках и сегнетоэластиках. По ряду причин наиболее перспективным с точки зрения практического применения является электрокалорический эффект (ЭКЭ), существенным образом проявляющийся в сегнетоэлектриках. Так же, в ряде технических отраслей большой интерес представляет магнитокалорический эффект (МКЭ), достигающий в объемных образцах ферро- и антиферромагнитных материалов нескольких десятков градусов.

Как правило, в литературе, посвященной калорическим эффектам, рассматривается возможность их использования в термодинамических циклах твердотельного охлаждения, аналогичных циклам, используемым в парокомпрессионных холодильных машинах (циклы Стирлинга, Брайтона, Эрикссона). Однако, в рамках традиционных термодинамических циклов мощность и энергоэффективность охлаждающих устройств на основе электро- и магнитокалорического эффектов главным образом ограничена способностью отводить тепло от активных калорических элементов посредством тепловых ключей – устройств и систем, управляющих протекающим через них тепловым потоком. Также следует отметить, что подобный подход ограничивает возможности миниатюризации охлаждающих устройств. Ранее в ряде работ был предложен цикл работы электрокалорических охлаждающих устройств, не требующий дополнительной организации теплообмена и основанный на различии величин электрокалорического эффекта при повышении и понижении

напряженности внешнего электрического поля при одинаковой начальной температуре. Данное явление связано с нелинейностью температурной зависимости электрической поляризации и ее производной по температуре. Для устройств, работающих на основе данного эффекта, ключевым параметром является не величина электрокалорического эффекта, а разница между электрокалорическими тепловыми откликами при поляризации и деполяризации, величину которой можно определить, как дифференциальный электрокалорический эффект θ . К сожалению, в большинстве литературных источников, посвященных ЭКЭ, приводятся только результаты измерений ЭКЭ или при поляризации, или при деполяризации образцов. Более того, при разработке и исследовании новых электрокалорических материалов сам факт того, что $\theta \neq 0$, как правило не принимается во внимание.

Целью настоящей работы являются исследование влияния технологических параметров изготовления керамических сегнетоэлектрических образцов и параметров импульсов управляющего напряжения на наблюдаемый в них электрокалорический эффект, а также разработка принципа работы магнитокалорических охлаждающих устройств без использования тепловых ключей.

В соответствии с этим были сформулированы следующие **задачи**:

- 1) Исследования влияния технологии изготовления и легирования марганцем на электрокалорический эффект в керамике на основе титаната бария.
- 2) Исследование влияния частоты, коэффициента заполнения, амплитуды и смещения импульсов управляющего напряжения на электрокалорический эффект в керамических материалах на основе титаната бария.
- 3) Моделирование и экспериментальное подтверждение работоспособности принципа магнитокалорического охлаждения без использования тепловых ключей.

Объекты исследований представляли собой объемные поликристаллические образцы сегнетоэлектрических керамических твердых растворов на основе титаната бария, а также объемные поликристаллические образцы гадолиния.

Научная новизна работы заключается в том, что впервые были получены следующие научные результаты:

Исследовано влияние температуры синтеза керамики титаната бария на величину и характер температурной зависимости электрокалорического эффекта.

Исследовано влияние легирования марганцем в концентрации до 2 мол.% на электрокалорический эффект в керамике на основе титаната бария.

Исследовано влияние амплитудных параметров прямоугольных импульсов управляющего напряжения на электрокалорический эффект в керамических материалах, родственных титанату бария (легированный титанат бария и твердые растворы на его основе).

Исследовано влияния частоты и коэффициента заполнения импульсов управляющего напряжения на электрокалорический эффект в керамиках на основе титаната бария.

Разработан и экспериментально продемонстрирован способ магнитокалорического охлаждения без использования тепловых ключей и активной регенерации тепла.

Практическая значимость: Результаты, полученные при исследовании влияния технологии синтеза сегнетокерамики титаната бария на электрокалорический эффект в ней, могут быть учтены при разработке технологии изготовления керамических активных элементов на основе титаната бария и родственных материалов в твердотельных охлаждающих устройствах.

Приведенные в работе данные о влиянии амплитудных параметров управляющего напряжения на электрокалорический эффект в сегнетокерамике могут быть использованы для оптимизации параметров управляющих сигналов при разработке электрокалорических охлаждающих устройств.

Изложенные в работе сведения об электрофизических и теплофизических свойствах, электрокалорическом эффекте исследованных сегнетоэлектрических материалов, а также данные о магнитных свойствах и магнитокалорическом эффекте в исследованных ферромагнитных материалах, могут представлять практический интерес для специалистов, работающих по данной тематике.

Предложенный в работе метод магнитокалорического охлаждения без использования активного магнитного регенератора, тепловых ключей и тепловых диодов, является принципиально новым и в будущем может быть положен в основу магнитокалорических охлаждающих и термостабилизирующих устройств

Достоверность полученных результатов подтверждается использованием общепринятых и апробированных методов исследования электрофизических и магнитных характеристик, современных высокоточных измерительных приборов и установок, хорошей воспроизводимостью результатов измерений, согласованностью экспериментальных, теоретических и литературных данных.

Основные положения, выносимые на защиту:

1) В изготовленной методом высокотемпературного синтеза керамике на основе титаната бария величина адиабатического изменения температуры в следствии электрокалорического эффекта вблизи фазового перехода зависит от температуры синтеза. При спекании в течение 1 часа максимальный электрокалорический эффект достигается при температуре синтеза 1350 °С, что соответствует технологическому режиму, при котором в керамике достигается максимальная относительная диэлектрическая проницаемость.

2) Керамические образцы титаната бария, легированного марганцем в количестве 1 мол.% обладают наибольшим удельным сопротивлением и демонстрируют наиболее величину электрокалорической эффективности $\Delta T/\Delta E$ (20 мК·см/кВ).

3) При использовании переполяризующих сигналов со значениями минимальной напряженности в пределах от 0 до -15 кВ/см и при максимальной напряженности 20 кВ/см в керамике на основе титаната бария и родственных ему материалов наблюдается увеличение дифференциального электрокалорического эффекта. В образцах титаната бария, легированного 1 мол.% марганца, при

понижении минимальной напряженности сигнала с 0 до -8 кВ/см наблюдается увеличение дифференциального электрокалорического эффекта на 40%.

4) В керамике на основе титаната бария, легированного марганцем, увеличение периода импульсов управляющего напряжения с 2 до 200 секунд при коэффициенте заполнения, равном 50% и напряженности, равной 20 кВ/см, приводит к снижению электрокалорического эффекта вблизи фазового перехода с 0.51 до 0.43 К, в керамике на основе титаната бария-стронция электрокалорический эффект в тех же условиях при напряженности 40 кВ/см снижается с 0.66 до 0.61 К. В обоих материалах уменьшение коэффициента заполнения импульса с 80 до 20% при фиксированном периоде, равном 10 с, приводит к увеличению дифференциального электрокалорического эффекта на ~20%.

5) При периодическом противофазном изменении магнитного поля в двух магнитокалорических элементах, обладающих тепловой связью посредством теплового буфера, средняя температура теплового буфера снижается по сравнению с начальной без использования тепловых ключей. Эффект понижения средней температуры теплового буфера носит накопительный характер. Экспериментально достигнутое понижение средней температуры теплового буфера при использовании гадолиниевых магнитокалорических активных элементов, при величине поля 1 Тл и частоте импульсов магнитного поля 100 мГц составило 0.19 К.

Апробация работы: Результаты работы были представлены на следующих научно-технических конференциях: 1) XLV-я Научная и учебно-методическая конференция Университета ИТМО (Санкт-Петербург, 2016 г.); 2) Всероссийская конференция «Электроника и микроэлектроника СВЧ», университет ЛЭТИ, (Санкт-Петербург, 2016 г.); 3) Всероссийская конференция «Электроника и микроэлектроника СВЧ», университет ЛЭТИ, (Санкт-Петербург, 2017 г.); 4) Всероссийская конференция «Электроника и микроэлектроника СВЧ», университет ЛЭТИ, (Санкт-Петербург, 2018 г.); 5) XXI Всероссийская конференция по физике сегнетоэлектриков, Казанский федеральный университет, Казань, 2017; 6) Международная молодежная конференция Физика.СПб, Физико-Технический институт им. А.Ф. Иоффе, Санкт Петербург, 2017; 7) Международная молодежная конференция Физика.СПб, Физико-Технический институт им. А.Ф. Иоффе, Санкт Петербург, 2018; 8) Международная конференция 8th International Conference on Caloric Cooling (Thermag VIII), Дармштадт; 9) Международная конференция IWAMO 2019 – International Workshop on Advanced Magnetic Oxides, Авейру.

Публикации: По теме диссертационной работы опубликованы 16 научных работ. В их числе 3 статьи в изданиях, рекомендованных ВАК России и 9 статей в изданиях, включенных в базы цитирования Web of Science и Scopus.

Личный вклад автора заключается в:

1) в выборе исследуемых материалов, разработке технологии и изготовлении экспериментальных образцов; 2) в разработке и создании автоматизированного экспериментальных стендов; 3) в проведении экспериментальных исследований образцов и обработке полученных данных; 4) в подготовке публикаций, докладов на

конференциях по тематике исследования; 5) в разработке методик и в проведении компьютерного моделирования.

Структура и объем диссертации: Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения и библиографии. Общий объем диссертации 145 страниц, включая 91 рисунок, 5 таблиц и список литературы из 116 наименования.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении диссертационной работы обоснована актуальность темы, приведена общая характеристика работы, сформулированы цели исследований и научные положения, выносимые на защиту, отмечена научная новизна и изложена практическая ценность полученных результатов.

В первой главе «Ферроики и феррокалорические эффекты» рассмотрены физические основы электро- и магнитокалорических эффектов. На основе литературных данных отражено современное состояние исследований наиболее перспективных и наиболее изученных модельных электро- и магнитокалорических материалов. Также в данной главе рассмотрены различные методы исследования калорических эффектов в объемных и пленочных материалах. В главе освещены вопросы, касающиеся разработки твердотельных охлаждающих устройств на основе калорических эффектов, рассмотрены существующие прототипы охлаждающих устройств и основные подходы к разработке дизайна и термодинамических циклов работы твердотельных охлаждающих устройств.

Во второй главе «Технология и методы экспериментального исследования» рассмотрены методы экспериментальных исследований, примененные при решении поставленных задач. Приведено детальное описание измерительных стендов, а также описан технологический маршрут изготовления экспериментальных образцов.

Исследованные в работе керамические образцы изготавливались методом высокотемпературного твердофазного синтеза при температурах 1250-1450 °С, основные группы исследованных материалов приведены в таблице 1. Изготовленные образцы после утонения и полировки имели форму диска диаметром 8-15 мм и толщиной 250-500 мкм. Все исследованные образцы обладали высокой плотностью (не менее 96% от теоретической) и низкой пористостью.

Таблица 1. Состав и обозначение основных групп исследованных материалов

Название	Стехиометрический состав
ВТО	BaTiO_3
ВМТО	$\text{BaMn}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ ($x = 0.5-2\%$)
BST	$\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ ($x = 65-70\%$)

Электроды на поверхности образцов формировались методом термического вакуумного напыления, а также с помощью вжигания серебро-палладиевой проводящей пасты.

В третьей главе «Исследование влияния легирования и технологии изготовления керамических образцов на электрокалорический эффект в титанате бария» рассмотрены вопросы, касающиеся технологических аспектов изготовления керамики на основе титаната бария и влияния одной из наиболее распространенных легирующих добавок, марганца, на электрокалорический эффект в соответствующей сегнетокерамике.

В первом подразделе данной главы проведено исследование влияния температуры синтеза керамики титаната бария на величину электрокалорического эффекта в ней. Диапазон температур синтеза керамики составлял от 1250 до 1400 °С. Изготовленные образцы за исключением образцов ВТО 1250-2 демонстрировали структуру перовскита, соответствующую титанату бария в тетрагональной фазе (P4mm). Полученные температурные зависимости диэлектрической проницаемости и электрокалорического эффекта при поляризации образцов показаны на рисунке 1. Измерение диэлектрической проницаемости производилось при частоте 1 кГц и напряжении, равном 1 В. Измерения ЭКЭ в титанате бария производились вблизи фазового перехода из тетрагональной фазы в орторомбическую (P4mm – Amm2), что соответствовало температурам 20 °С. Величина изменения напряженности при измерении ЭКЭ составляла 20 кВ/см. Приведенные данные показывают, что по мере повышения температуры синтеза величины максимальной низкочастотной диэлектрической проницаемости и ЭКЭ повышается вплоть до температуры, равной 1350 °С, а затем по мере увеличения температуры и длительности синтеза плавно снижаются. Зависимости максимальной диэлектрической проницаемости и ЭКЭ от температуры синтеза безотносительно длительности синтеза приведены на рисунке 2.

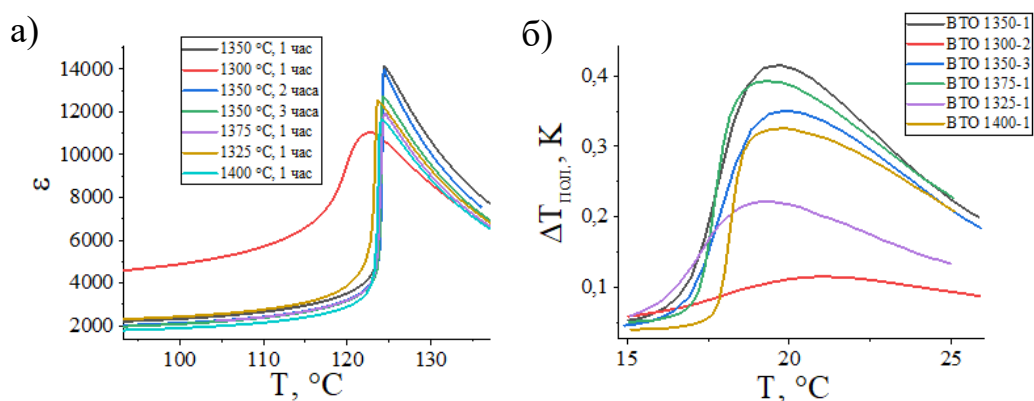


Рисунок 1. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости (1 кГц) (а) и ЭКЭ ($E = 20$ кВ/см) (б) образцов титаната бария

Влияние температуры синтеза титаната бария на ЭКЭ ранее не исследовалось. В данной работе показано, что существует наиболее оптимальный с точки зрения максимизации ЭКЭ режим синтеза керамики титаната бария, соответствующий обжигу при температуре 1350 °С в течение 1 часа.

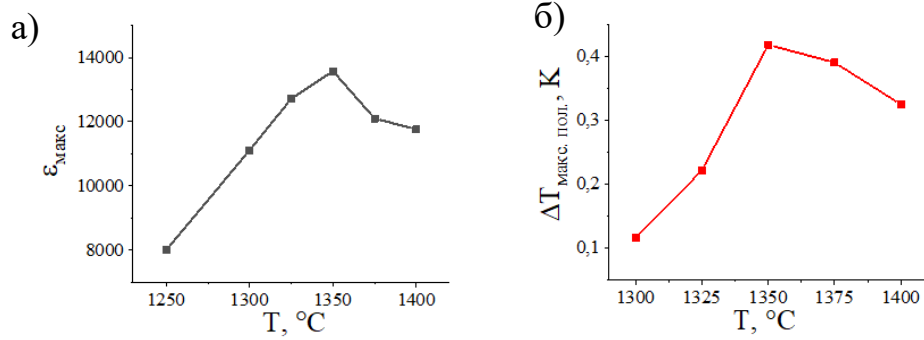


Рисунок 2. Зависимости максимальной относительной диэлектрической проницаемости (а) и ЭКЭ при поляризации для $E = 20$ кВ/см (б) от температуры синтеза керамики

Во втором разделе данной главы было рассмотрено влияния легирования марганцем керамики титаната бария на ЭКЭ в образцах на его основе. Дозы легирования марганцем составляли 0,5, 1 и 2 мол.% (ВМТО-0,5, ВМТО-1 и ВМТО-2 соответственно). Исследование электрофизических свойств изготовленных образцов показало, что по мере увеличения доли марганца диэлектрическая проницаемость керамики снижается (рисунок 3(а)), а величина токов утечки вплоть до 1 мол.% марганца падает, а затем вновь начинает увеличиваться (рисунок 3 (б)). Приведенные результаты измерения диэлектрической проницаемости соответствуют частоте 100 Гц, удельное сопротивление измерялось при температуре 27 °С и напряженности, равной 20 кВ/см.

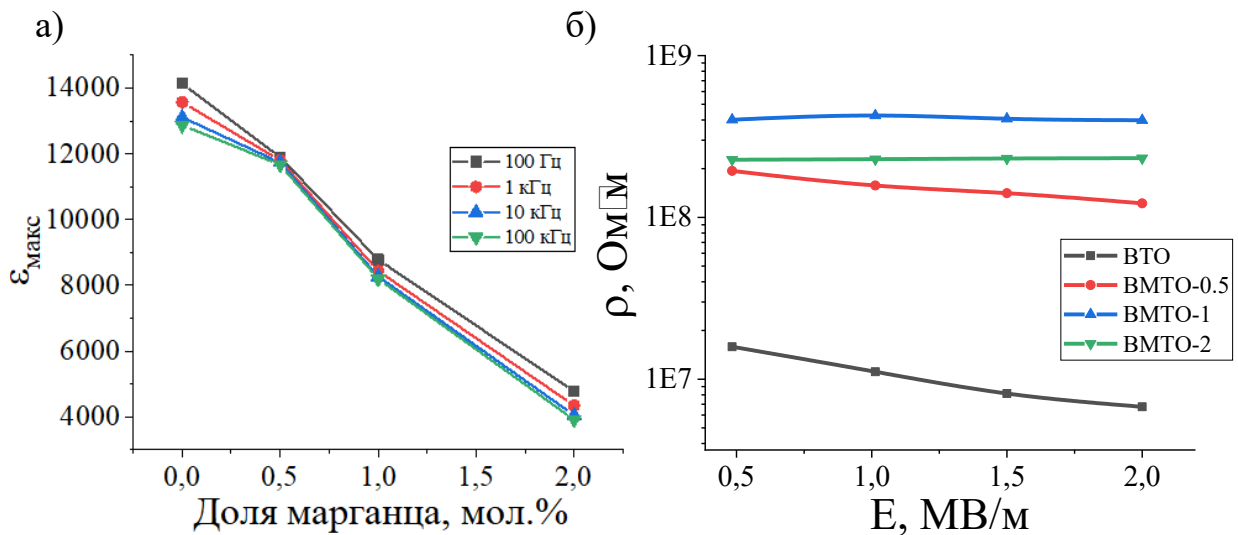


Рисунок 3. Зависимости максимальной относительной диэлектрической проницаемости (а) и удельного сопротивления при $E = 20$ кВ/см (б) образцов, легированных марганцем

Полученные результаты позволили определить, что с точки зрения применения в преобразователях на основе ЭКЭ наиболее оптимальным является состав ВМТО-1, характеризующийся сравнительно большой величиной диэлектрической проницаемости, поляризации и ее температурной производной, и демонстрирующий при

этом наименьшие джоулевы потери. Результаты измерения температурных зависимостей ЭКЭ при изменении напряженности ΔE , равном 7, 10, 15 и 20 кВ/см, приведены на рисунке 4.

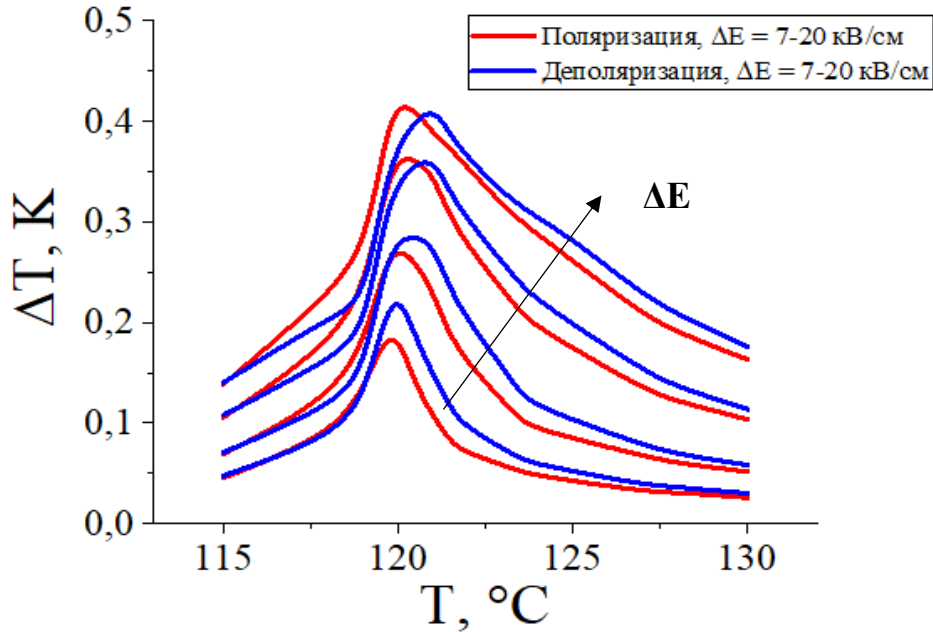


Рисунок 4. Температурная зависимость ЭКЭ в образцах ВМТО-1

Особый интерес представляет собой существенное различие величин ЭК теплового отклика при поляризации и деполяризации образца, вследствие чего целесообразно ввести величину дифференциального электрокалорического эффекта θ , определяемую как

$$\theta = |\Delta T_{\text{депол.}}| - |\Delta T_{\text{пол.}}|, \quad \theta_{\text{отн.}} = \frac{|\Delta T_{\text{депол.}}| - |\Delta T_{\text{пол.}}|}{\max(|\Delta T_{\text{пол.}}|, |\Delta T_{\text{депол.}}|)} \quad (1)$$

Очевидно, что θ является функцией температуры и электрического поля (ΔE). Данная характеристика, являющаяся общей для всех феррокалорических материалов (с поправкой на характер физического воздействия), будет более детально рассмотрена в последующих главах.

В четвертой главе «Влияние формы управляющего напряжения на электрокалорический эффект в керамике на основе титаната бария и твердых растворов титаната бария-стронция» рассматриваются способы повышения величины ЭКЭ и θ путем изменения параметров импульсов управляющего напряжения.

Первый подраздел посвящен исследованию влияния амплитудных параметров импульса на величину ЭКЭ. В качестве объектов исследования были выбраны образцы ВМТО-0.5, ВМТО-1, ВЗТ-90 и ряд других. Результаты измерения температурных зависимостей ЭКЭ в образцах ВМТО-1 при $E_{\text{макс.}}$, равной 20 кВ/см, и $E_{\text{мин.}}$, равной 0 (а), -3 (б) и -8 кВ/см (в), показаны на рисунке 5.

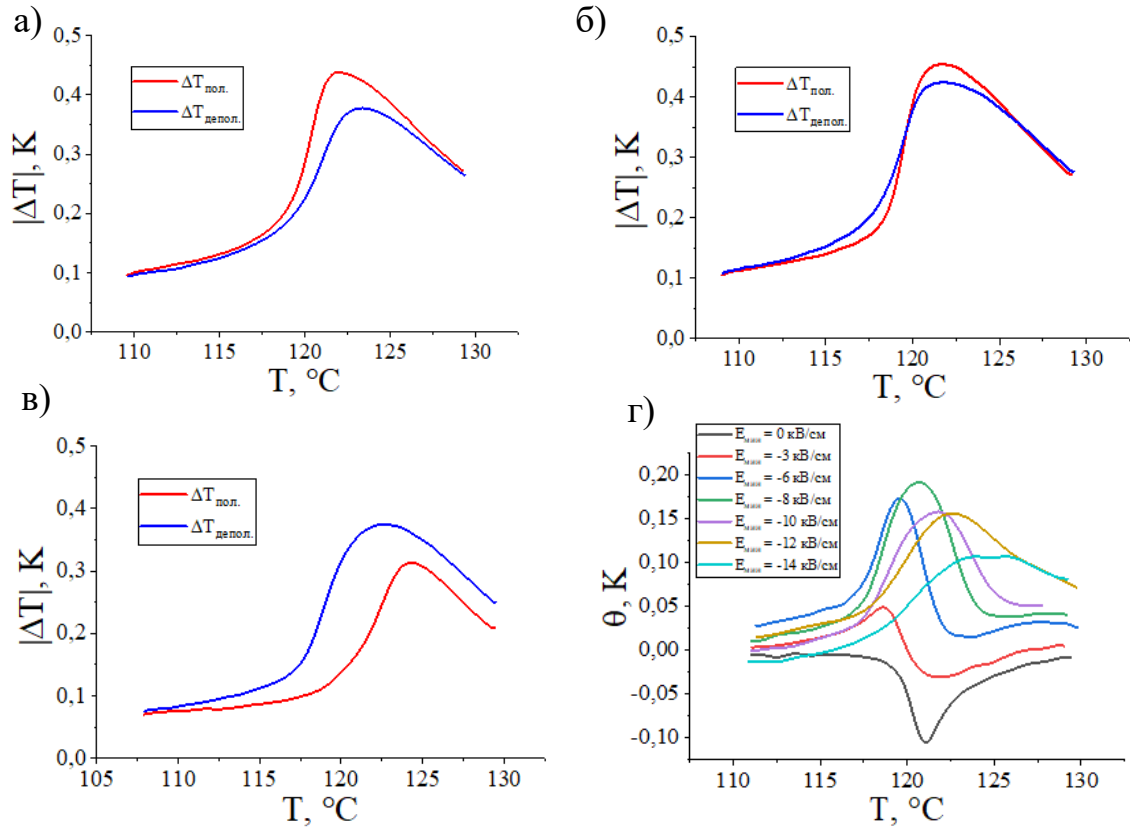


Рисунок 5. Температурные зависимости ЭКЭ в образцах ВМТО-1 при E_{\max} , равном 20 кВ/см и E_{\min} , равном 0 (а), -3 (б), -8 кВ/см (в) и температурная зависимость θ при различных E_{\min} . (г)

Там же приводятся температурные зависимости величины θ для различных величин E_{\min} . Из приведенных зависимостей следует, что понижение величины минимальной напряженности импульса позволяет существенно образом изменить величину θ , причем по мере повышения минимальной напряженности по модулю максимум θ сдвигается в сторону более высоких температур. Также повышения по модулю величины E_{\min} приводит к снижению абсолютных значений ΔT .

Причины влияния E_{\min} на величины ΔT и θ легко объяснить с помощью выражения (2), используемого при косвенных измерениях ЭКЭ:

$$\Delta T = -\frac{1}{C_E} \int_{E_{\min}}^{E_{\max}} T \cdot \left(\frac{dP}{dT} \right)_E dE \quad (2)$$

Следует отметить, что изменение величины E_{\min} при фиксированной величине E_{\max} не только изменяет пределы интегрирования функции dP/dT , но также меняет и саму форму гистерезиса поляризации, что показано на рисунке 6 на примере

образцов ВМТО-1. При работе в сегнетоэлектрической фазе траектории изменения поляризации при повышении поля до E_{\max} и понижении его величины до 0 практически не различаются, поэтому величина θ определяется в основном характером температурной зависимости dP/dT . В случае снижения E_{\min} ниже нуля траектории изменения поляризации при заряде и разряде сегнетоэлектрического конденсатора могут существенным образом различаться, что и приводит к различию в ЭК тепловых откликах. Данное явление характерно для различных сегнетоэлектрических материалов. В главе также были рассмотрены температурные зависимости ΔT при нулевой минимальной напряженности и θ для различных величин E_{\min} при E_{\max} , равном 20 кВ/см, соответствующие результаты для образцов VZT-90, ВМТО-0.5 показаны на рисунке 7. Из приведенных зависимостей следует, что в родственных титанату бария сегнетоэлектриках варьирование величины E_{\min} существенным образом влияет на величину θ и характер её температурного поведения.

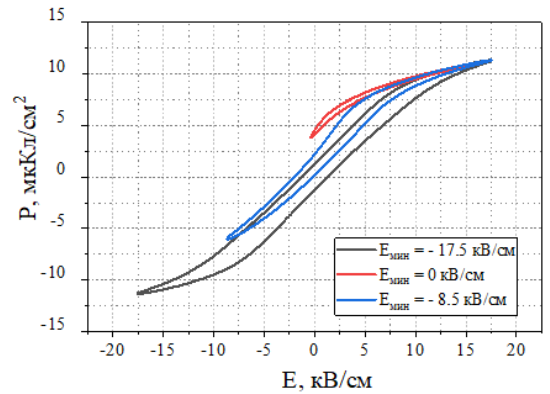


Рисунок 6. Полевая зависимость поляризации в образцах ВМТО-1 при варьировании E_{\min}

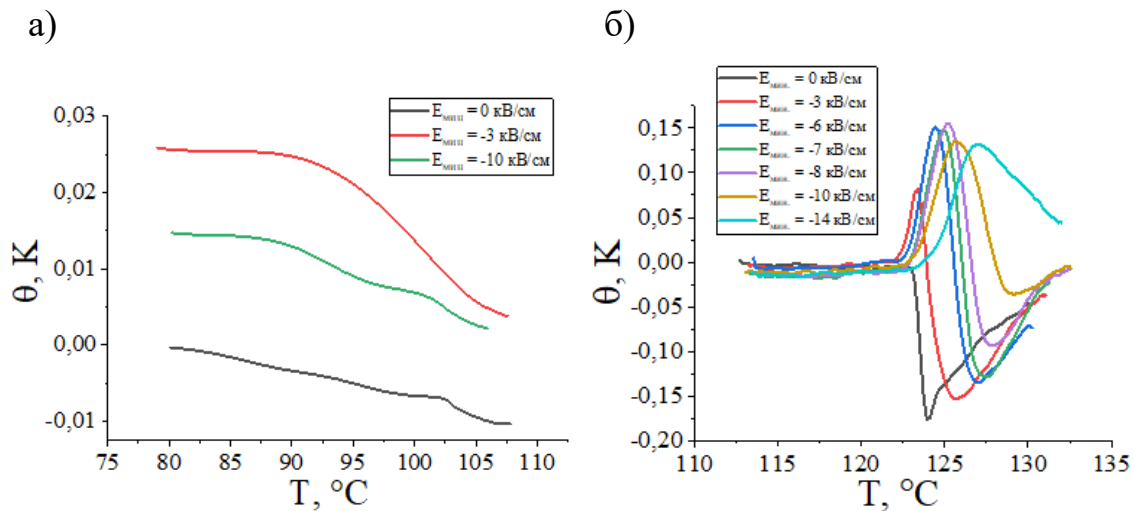


Рисунок 7. Температурные зависимости θ при $E_{\max} = 20$ кВ/см и различных величинах E_{\min} в образцах VZT-90 (а) и ВМТО-0.5 (б)

Второй раздел четвертой главы посвящен исследованию влияния периода и коэффициента заполнения прямоугольных импульсов управляющего напряжения на величины ΔT и θ в родственных титанату бария материалах. В качестве объектов исследования выступали образцы ВТО + 1% Mn и BST-65. влияние частоты управляющих импульсов на ЭКЭ измерялось в диапазоне периодов от 2 до 200 с при коэффициенте заполнения, равном 50%, полученные результаты показаны на

рисунке 8. На рисунке 9 приведены зависимости ЭКЭ при поляризации и деполяризации образца при периоде, равном 10 с и коэффициенте заполнения, меняющемся в диапазоне от 10 до 90%.

Из приведенных данных следует 2 основных вывода. Во-первых, частота импульсов управляющего напряжения может влиять на величину ЭКЭ. В образцах ВТО + 1% Мп данный эффект ярко выражен, увеличение периода с 2 до 200 с привело к снижению ЭКЭ в нем с 0.51 К до 0.43 К. В образцах BST-65 данный эффект наблюдается лишь при периодах менее 10 с.

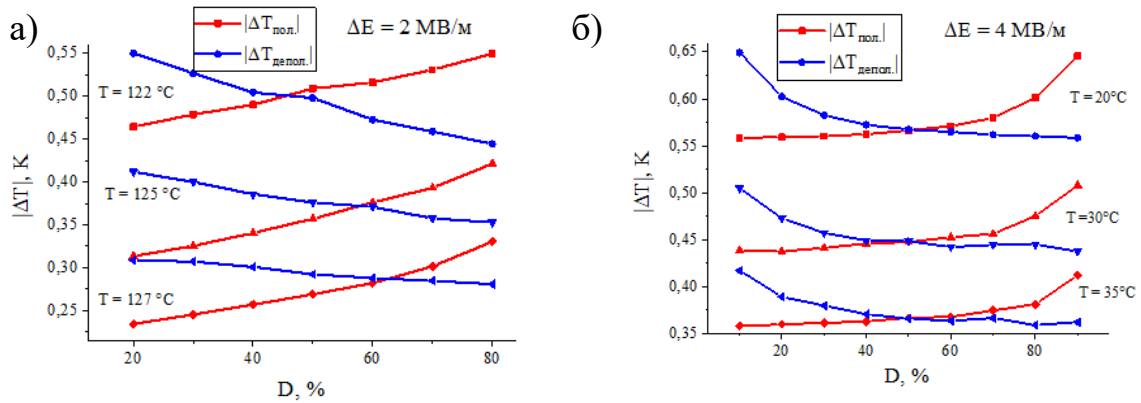


Рисунок 8. Зависимости ЭКЭ от коэффициента заполнения в образцах ВМТО-1 (а) и BST-65 (б)

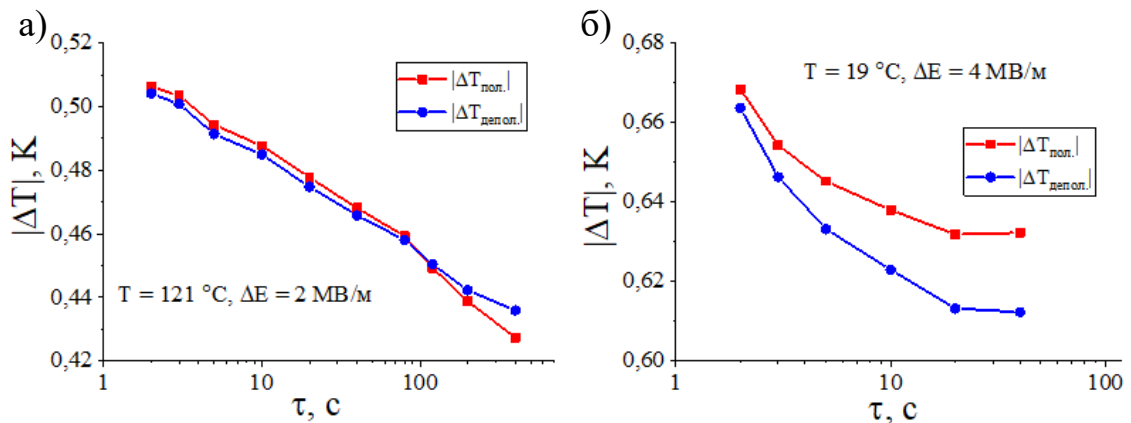


Рисунок 9. Зависимости ЭКЭ от периода импульсов в ВМТО-1 (а) и BST-65 (б)

В случае образцов ВМТО-1 столь сильная зависимость ЭКЭ от частоты импульсов вероятнее всего связана с тем, что при легировании в материале возникают механизмы релаксации поляризации с характерными временами, существенно превышающими характерные времена тепловой релаксации. В случае образцов BST-65 данные механизмы слабо выражены и не вносят заметного вклада. Второй вывод заключается в том, что увеличение коэффициента заполнения импульсов при фиксированном периоде сигнала приводит к снижению ЭКЭ при деполяризации и к росту ЭКЭ при поляризации.

В пятой главе «Исследование режимов твердотельного охлаждения на основе магнитокалорического эффекта в гадолинии» рассматриваются тепловые процессы в объемных образцах гадолиния при периодическом воздействии магнитных полей. В качестве объектов исследования использовались коммерчески доступные объемные поликристаллические образцы гадолиния размером порядка 4x3x2 мм. Различие МКЭ при намагничивании и размагничивании магнитокалорического материала при одинаковой начальной температуре (т.е. $\theta \neq 0$) связано с нелинейностью температурной зависимости производной намагниченности по температуре dM/dT , что проиллюстрировано на рисунке 10 (б). На рисунке 10 (а) показана температурная зависимость МКЭ исследуемых образцов гадолиния.

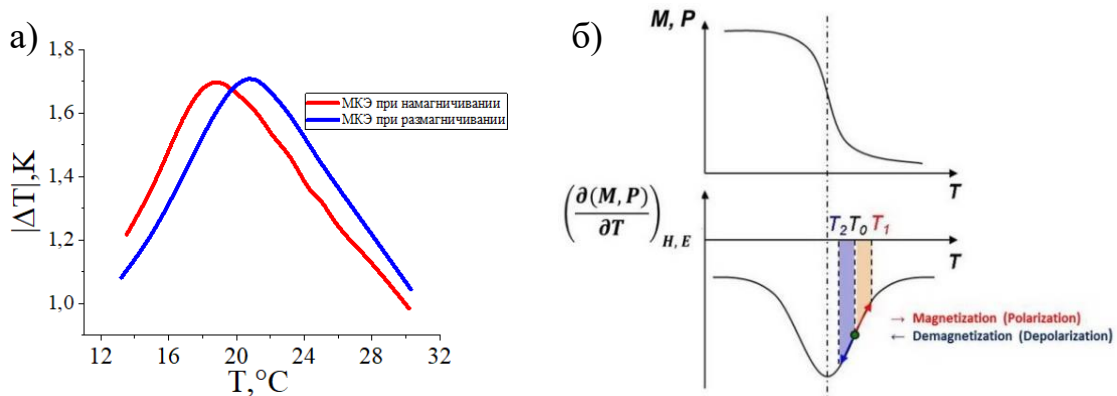


Рисунок 10. Температурная зависимость МКЭ в образцах гадолиния при $B = 1$ Тл (а) и поясняющая иллюстрация (б)

Как следует из приведенной зависимости, величина дифференциального магнитокалорического эффекта θ при используемом в эксперименте магнитном поле (1 Тл) вблизи комнатных температур составляла до 0.15 К. Проведенное экспериментальное исследование заключалось в измерении температурных диаграмм в системе, состоящей из двух гадолиниевых образцов, соединенных между собой медным тепловым буфером, обеспечивающим интенсивный теплообмен, при этом магнитное поле в образцах менялось противофазно. Модель экспериментальной конструкция отражена на рисунке 11 (а), соответствующий эксперименту цикл в T - S координатах приведен на рисунке 11 (б), схема эксперимента показана на рисунке 11 (в).

Моделирование конструкции, показанной на рисунке 11 (б), производилось на основе уравнения теплопроводности (3):

$$\rho \cdot C_H \cdot \frac{dT}{dt} + \nabla(-k \cdot \nabla T) = Q \quad (3)$$

в котором ρ - плотность материала, C_H - удельная теплоемкость материала при постоянном магнитном поле, k - коэффициент теплопроводности материала, а выделяемая в объеме теплота Q была равна нулю всюду кроме гадолиния, в котором Q определялась как (4)

$$Q = \frac{1}{\rho \cdot c_H} \cdot \Delta T_{\text{МКЭ}}. \quad (4)$$

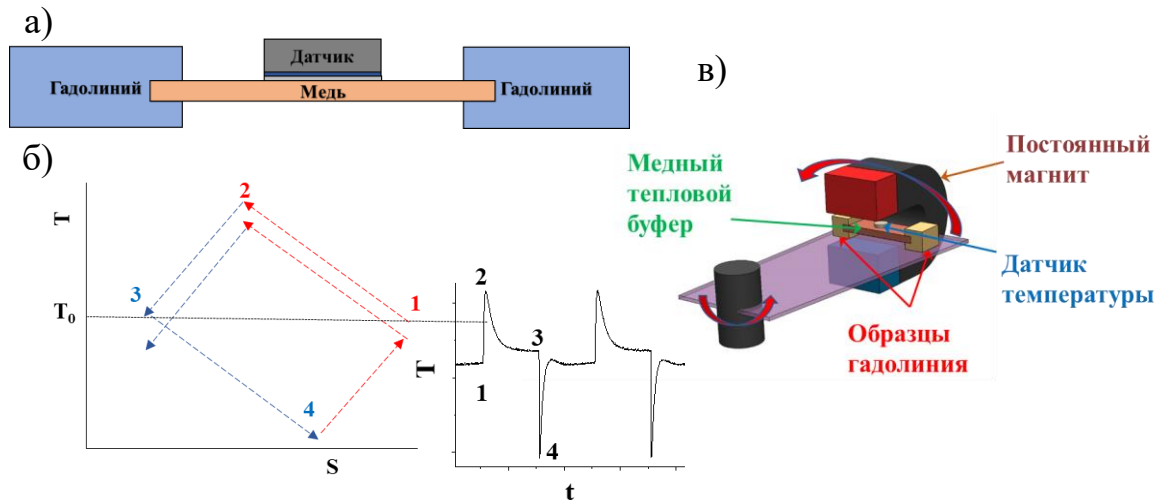


Рисунок 11. Схема экспериментальной системы (а) и соответствующий ей термодинамический цикл (б) и эскиз экспериментального макета (в)

Граничные условия имели вид (5)

$$-n \cdot (-k \cdot \nabla T) = h \cdot (T_{\text{терм.}} - T) \quad (5)$$

На рисунке 12 показаны полученные при моделировании температурные диаграммы в центральной части теплового буфера для различных частот внешнего магнитного поля (100 мГц – 100 Гц.).

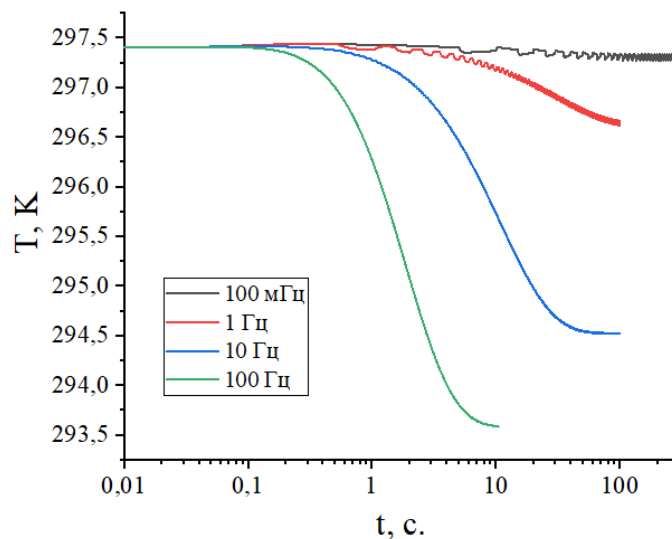


Рисунок 12. Температурные диаграммы теплового буфера при различных частотах магнитного поля

Экспериментальные температурные диаграммы для системы с двумя элементами, полученные при частоте 100 мГц, показаны на рисунке 13 (а). Ни рисунке 13

(б) сопоставлены расчетные и экспериментальные результаты. В эксперименте с двумя магнитокалорическими элементами наблюдалось снижение средней температуры теплового буфера ниже начальной, причем результирующее падение температуры превышало величину θ за счет теплообмена между противофазно перемагничиваемыми образцами гадолиния.

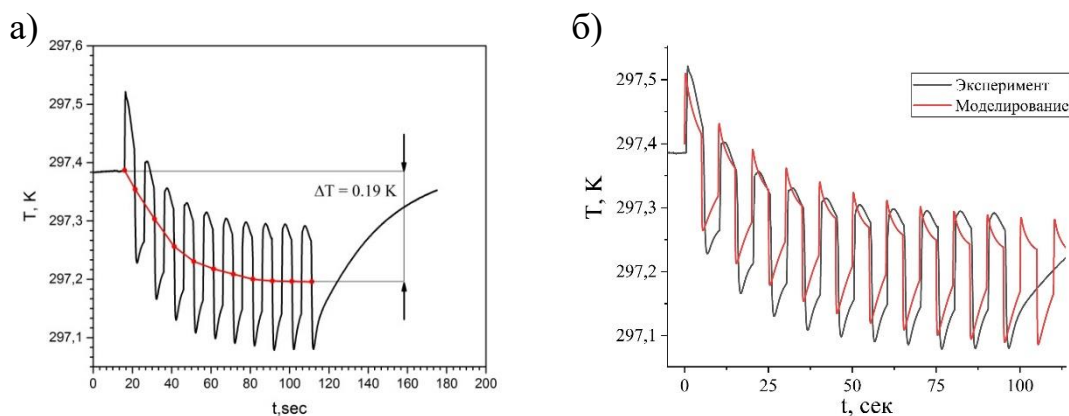


Рисунок 13. Экспериментальная температурная диаграмма МК охлаждения теплового буфера (а) её сопоставление с результатами моделирования (б)

Данное явление, ранее не описанное в литературе, может быть использовано для разработки твердотельных охлаждающих устройств на основе магнитокалорического эффекта без тепловых ключей. Выход средней температуры на насыщение связан с теплообменом между магнитной системой и термостатом ($h \neq 0$). Таким образом, можно сделать вывод, что принципиально рассмотренная в данной главе концепция магнитокалорического охлаждения является достаточно работоспособной, что подтверждается как экспериментальными результатами, так и результатами моделирования.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ РАБОТЫ

В диссертации приведены результаты исследований электрофизических свойств и электрокалорического эффекта в ряде сегнетоэлектрических материалов, а также результаты исследований магнитных свойств и магнитокалорического эффекта в ряде ферромагнитных материалов. Предложен новый принцип магнитокалорического охлаждения. Обнаружены новые динамические и амплитудные свойства электрокалорического эффекта.

1. Показано, что максимальная величина электрокалорического эффекта в керамике титаната бария при фиксированной длительности синтеза зависит от температуры синтеза. Наибольший электрокалорический эффект обнаружен в образцах, синтезированных при температуре $1350\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 1 часа, дальнейшее повышение температуры синтеза приводит к снижению величины ЭКЭ.

2. Определено, что легирования керамики титаната бария марганцем в концентрациях до 2 мол.% позволяет снизить токи утечки при сохранении большого по

- величине электрокалорического эффекта. Образцы, легированные 1 мол.% марганца, обладают наибольшей величиной электрокалорической эффективности в сравнении с другими концентрациями легирующей добавки ($\Delta T/\Delta E \approx 20$ мК·см/кВ).
3. Показано, что величина ЭКЭ в сегнетоэлектриках зависит от частоты и коэффициента заполнения импульсов управляющего напряжения.
 4. Обнаружено, что варьирование минимальной напряженности при фиксированной максимальной напряженности электрического поля при подаче прямоугольных импульсов управляющего напряжения позволяет повысить разницу между электрокалорическими откликами при поляризации и деполяризации образца.
 5. На основании результатов экспериментальных исследований и моделирования предложен новый принцип магнитокалорического охлаждения, не требующий использования тепловых ключей.

Часть результатов работы была получена при выполнении проекта в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ (Проект 0788-2020-0005/FSEE-2020-0005).

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Публикации в изданиях, индексируемых SCOPUS и Web Of Science и рекомендуемых ВАК:

- [1] Es'Kov, A. V. Experimental investigation of the electrocaloric response in ferroelectric materials / A.V. Es'Kov et al. // Technical Physics. – 2016. – Vol. 61. – No. 7. – P. 1112–1114.
- [2] Semenov, A. Mn-Doped BaTiO₃ Ceramics: Thermal and Electrical Properties for Multicaloric Applications / A. Semenov et al. //Materials. – 2019. – Т. 12. – №. 21. – С. 3592.
- [3] Starkov I. A., Anokhin A. S., Starkov A. S. Pulse shape effects in electrocaloric cooling //IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control. – 2020. – Т. 68. – №. 3. – С. 865-871.
- [4] Es' kov A. V. et al. Multiferroic properties of barium strontium titanate ceramics doped with gadolinium and iron //Ferroelectrics. – 2021. – Т. 574. – №. 1. – С. 109-114.
- [5] Анохин А. С. Электрокалорический микроохладитель для термоупругого фотоприемника / 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.
- [6] Старков И. А. Влияние температуры обжига на размер зерен и электрокалорический эффект керамики титаната бария / И. А. Старков и др.// Физика твердого тела. – 2022. – Т. 4. – С. 443.

Другие статьи и материалы международных и всероссийских конференций:

- [7] A. S. Anokhin. Simulating of solid-state electrocaloric cooler based on multi-layered ferroelectric capacitor structures / A. V. Es'kov, P. Yu. Belyavskiy, A. S. Anokhin, O. V. Pakhomov, A. A. Semenov, A. A. Nikitin, V. A. Krylov, M. T. Bui // *Journal of Physics Conference Series*. – 2017. – Т. 929. – №. 1. – С. 012083.1-012083.6.
- [8] A. S. Anokhin. Investigation of the electrocaloric effect in strontium barium niobate (SBN) ceramics with rare-earth dopants / A. V. Es'kov, A. S. Anokhin, M. T. Bui, O. V. Pakhomov, A. A. Semenov, P. Yu. Belyavskiy, A.B. Ustinov // *Journal of Physics: Conference Series*. – IOP Publishing. – 2018. – Т. 1038. – №. 1. – С. 012115.1-012115.5.
- [9] A. S. Anokhin Solid-state magnetocaloric cooler without heat switches/. A.V. Es'Kov, A. S. Anokhin, O. V. Pakhomov, A .A. Semenov, A. L. Kholkin, I. V. Baranov // 8th International Conference on Caloric Cooling (Thermag VIII). Proceedings: Darmstadt, Germany, September 16-20, 2018 - 2018, pp. 158-163.
- [10] A. S. Anokhin. Investigation of dielectric properties and electrocaloric effect in ferroelectric ceramics based on solid solution of lead magnesium niobate-lead zinc niobate / A. S. Anokhin, A. V. Es'kov, O. V. Pakhomov, A. A. Semenov, E. Lähderanta, M. T. Bui // *Journal of Physics: Conference Series*. – IOP Publishing. – 2018. – Т. 1135. – С. 012079.1-012079.4
- [11] Anokhin A. S. et al. Investigation of time and frequency characteristics of the electrocaloric response in ferroelectric materials // *Journal of Physics: Conference Series*. – IOP Publishing, 2020. – Т. 1697. – №. 1. – С. 012195.
- [12] Anokhin A. S. et al. Electrocaloric effect and dielectric properties in ferroelectric ceramics based on solid solution of barium-calcium titanate // *Journal of Physics: Conference Series*. – IOP Publishing, 2019. – Т. 1400. – №. 7. – С. 077004.
- [13] Анохин А. С. Влияние размера кристаллитов на электрокалорические характеристики в сегнетоэлектрических керамиках / Буй М. Т., Баранов И. В., Еськов А. В., Анохин А. С., Семенов А. А., Пахомов О. В. // *Вестник Международной академии холода*. – 2017. – № 1. – С. 66-71.
- [14] Анохин А. С. Исследование электрокалорического эффекта в керамике на основе твердого раствора магнониобата свинца–цинкониобата свинца / Еськов А. В., Анохин, А. С., Пахомов, О. В., Буй, М. Т., Буровихин, А. П., Белявский, П. Ю. // *Электроника и микроэлектроника СВЧ*. – 2017. – Т. 1. – №. 1. – С. 457-460.
- [15] Анохин А. С. Исследование электрокалорического эффекта в керамике на основе твердого раствора магнониобата свинца–цинкониобата свинца / Еськов А. В., Анохин, А. С., Пахомов, О. В., Буй, М. Т., Буровихин, А. П., Белявский, П. Ю. // *Электроника и микроэлектроника СВЧ*. – 2017. – Т. 1. – №. 1. – С. 457-460.
- [16] Анохин А. С. Ограничитель СВЧ мощности на основе колебательного контура с нелинейной емкостью / Анохин А. С., Юткина Н. В., Никитин А. А., Семенов А. А., Еськов А. В., Пахомов О. В., Буй М. Т. // *Электроника и микроэлектроника СВЧ*. – 2016. – Т. 2. – №. 1. – С. 84-88.
- [17] Анохин А. С. Исследование электрофизических и магнитных свойств керамики на основе твердого раствора ниобата бария-стронция, легированного гадолинием / Анохин А. С., Еськов А. В., Пахомов О. В., Семенов А. А., Буй М. Т. // *Электроника и микроэлектроника СВЧ*. – 2018. – Т. 1. – №. 1. – С. 577-581.