



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102192614 B

(45) 授权公告日 2012. 11. 07

(21) 申请号 201010146958. 3

CN 1760605 A, 2006. 04. 19, 全文.

(22) 申请日 2010. 03. 12

US 2008/0152530 A1, 2008. 06. 26, 全文.

(73) 专利权人 香港理工大学
地址 中国香港九龙红磡

审查员 布文峰

(72) 发明人 白洋 郑广平 石三强

(74) 专利代理机构 深圳市顺天达专利商标代理
有限公司 44217

代理人 郭伟刚

(51) Int. Cl.

F25B 21/02 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1211353 A, 1999. 03. 17, 全文.

CN 100557340 C, 2009. 11. 04, 全文.

JP 2001-261435 A, 2001. 09. 26, 全文.

CN 1099009 C, 2003. 01. 15, 全文.

CN 1710355 A, 2005. 12. 21, 全文.

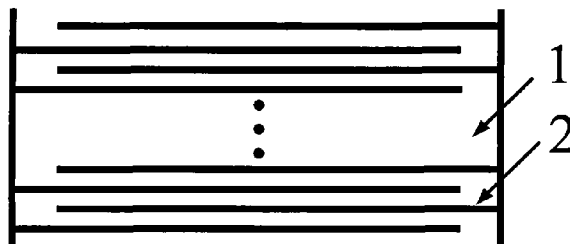
权利要求书 1 页 说明书 4 页 附图 3 页

(54) 发明名称

一种应用无铅铁电材料的片式微制冷器

(57) 摘要

本发明涉及一种应用无铅铁电材料的片式微制冷器,其包括铁电介质层与金属电极层交替构成的多层结构,所述铁电介质层采用无铅铁电材料;所述金属电极层上施加有用于控制所述铁电介质层的工作电场交替变化的周期方波信号,使铁电介质层工作电场的变化高于 100kV/cm。本发明的片式微制冷器采用流延工艺制备多层厚膜结构,通过超高电场条件实现了高电热效应,并具有以下有益效果:1) 环保:采用无铅铁电陶瓷为工作介质,符合环保要求;2) 高效:实际制冷量可达 2J/g 以上;3) 结构简单、生产工艺成熟、成本低廉。



1. 一种应用无铅铁电材料的片式微制冷器,其特征在于,包括铁电介质层与金属电极层交替构成的多层结构,所述铁电介质层采用无铅铁电材料;所述金属电极层上施加有用于控制所述铁电介质层的工作电场交替变化的周期方波信号,使铁电介质层工作电场的变化高于 100kV/cm ;

所述无铅铁电材料为电阻率高于 $1 \times 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$,击穿场强高于 100kV/cm 的无铅铁电陶瓷厚膜。

2. 根据权利要求 1 所述的片式微制冷器,其特征在于,所述金属电极层包括钯银合金电极层、银电极层、镍电极层或铜电极层。

3. 根据权利要求 1 所述的片式微制冷器,其特征在于,每层所述铁电介质层的厚度为 $0.5 \sim 20$ 微米,所述铁电介质层总层数为 $20 \sim 500$ 层。

4. 根据权利要求 1 所述的片式微制冷器,其特征在于,所述金属电极层的厚度为 $0.5 \sim 5$ 微米。

5. 根据权利要求 1 所述的片式微制冷器,其特征在于,所述周期方波信号电压最低值为 0V ,电压最高值为 $5 \sim 500\text{V}$,周期为 $2 \sim 2000$ 秒。

6. 根据权利要求 1 所述的片式微制冷器,其特征在于,所述周期方波信号的上升沿速度为 $0.1 \sim 200\text{V/s}$ 、下降沿速度为 $0.1 \sim 200\text{V/s}$,且上升沿速度小于等于下降沿速度。

7. 根据权利要求 1 所述的片式微制冷器,其特征在于,所述铁电介质层及所述金属电极层采用流延工艺制备成所述多层结构。

8. 根据权利要求 1 所述的片式微制冷器,其特征在于,所述无铅铁电材料主要成分为钛酸钡。

9. 根据权利要求 1 所述的片式微制冷器,其特征在于,所述无铅铁电材料主要成分为 $(1-x)\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3$,其中 $x=0 \sim 0.2$ 。

一种应用无铅铁电材料的片式微制冷器

技术领域

[0001] 本发明涉及电子元器件领域,尤其涉及一种应用无铅铁电材料的片式微制冷器。

背景技术

[0002] 近十几年高性能便携电子设备的飞速增长推动电子技术向小型化、集成化方向迅速发展,三维高密度封装已经成为业界的主流技术。电子设备中越来越多元件被集成到越来越小的封闭空间以内,设备工作时大量元器件同时放热会造成局部高温,引发各种失效,使系统可靠性大大降低,因此系统的整体散热设计与高效制冷器件的应用已经成为电子系统可靠运行的关键。

[0003] 目前普遍采用的冷却风扇体积大不利于系统小型化,循环冷却系统又容易发生泄露,因此高效固态制冷技术成为人们研究的热点之一,其中铁磁相变制冷和铁电相变制冷是两种很有前途的固态制冷技术。铁磁相变制冷效率高制冷量大,已被应用于低温制冷领域,但该方法需要高磁场,很难应用于小型电子设备;而铁电相变制冷所需的高电场可以很容易的在低电压条件下通过降低铁电介质层厚度来实现,因此对于各种微电子设备与微机电系统而言,基于铁电相变的微制冷器件是最理想的方案。

[0004] 铁电制冷利用电热效应进行工作,已有近 80 年的研究历史,国内外研究者对不同材料体系所进行的大量研究工作,主要集中在通过改变材料体系与成份来获得高电热系数,但具有较高的电热系数都是铅基铁电陶瓷,无铅铁电陶瓷的电热系数比铅基铁电陶瓷低一个数量级。虽然铅基铁电材料的电热效应更好,但是含铅材料会造成严重的环境污染和人体中毒问题,无铅化已成为各类电子产品需要严格遵守的准则。2006 年,欧洲就已经强制实施了《关于在电子电气设备中禁止使用某些有害物质指令》的法规,含铅铁电陶瓷电子元件也在被限制使用的范围以内,不能采用各类铅基铁电陶瓷制造微型制冷器件。

[0005] 因此,如何解决无铅铁电材料电热系数低的问题,开发出具有实际应用前景的无铅铁电微制冷器称为目前电子行业迫切的需求。

发明内容

[0006] 本发明要解决的技术问题在于,针对现有技术的上述缺陷,提供一种应用无铅铁电材料的片式微制冷器。

[0007] 本发明解决其技术问题所采用的技术方案是:

[0008] 构造一种应用无铅铁电材料的片式微制冷器,其包括铁电介质层与金属电极层交替构成的多层结构,所述铁电介质层采用无铅铁电材料;所述金属电极层上施加有用于控制所述铁电介质层的工作电场交替变化的周期方波信号,使铁电介质层工作电场的变化高于 100kV/cm。

[0009] 本发明所述的片式微制冷器,其中,所述无铅铁电材料为电阻率高于 $1 \times 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$,击穿场强高于 100kV/cm 的无铅铁电陶瓷厚膜。

[0010] 本发明所述的片式微制冷器,其中,所述金属电极层包括钯银合金电极层、银电极

层、镍电极层或铜电极层。

[0011] 本发明所述的片式微制冷器,其中,每层所述铁电介质层的厚度为 0.5 ~ 20 微米,所述铁电介质层总层数为 20 ~ 500 层。

[0012] 本发明所述的片式微制冷器,其中,所述金属电极层的厚度为 0.5 ~ 5 微米。

[0013] 本发明所述的片式微制冷器,其中,所述周期方波信号电压最低值为 0V,电压最高值为 5 ~ 500V,周期为 2 ~ 2000 秒。

[0014] 本发明所述的片式微制冷器,其中,所述周期方波信号的上升沿速度为 0.1 ~ 200V/s、下降沿速度为 0.1 ~ 200V/s,且上升沿速度小于等于下降沿速度。

[0015] 本发明所述的片式微制冷器,其中,所述铁电介质层及所述金属电极层采用流延工艺制备成所述多层结构。

[0016] 本发明所述的片式微制冷器,其中,所述无铅铁电材料主要成分为钛酸钡。

[0017] 本发明所述的片式微制冷器,其中,所述无铅铁电材料主要成分为 $(1-x)\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3$,其中 $x = 0 \sim 0.2$ 。

[0018] 本发明的片式微制冷器采用流延工艺制备多层厚膜结构,通过超高电场条件实现了高电热效应,并具有以下有益效果:1) 环保:采用无铅铁电陶瓷为工作介质,符合环保要求;2) 高效:实际制冷量可达 2J/g 以上;3) 结构简单、生产工艺成熟、成本低廉。

附图说明

[0019] 下面将结合附图及实施例对本发明作进一步说明,附图中:

[0020] 图 1 为本发明较佳实施例的片式微制冷器结构示意图;

[0021] 图 2 是本发明较佳实施例的加于片式微制冷器的周期方波信号示意图一;

[0022] 图 3 是本发明较佳实施例的片式微制冷器的实测吸热量示意图一;

[0023] 图 4 是本发明较佳实施例的加于片式微制冷器的周期方波信号示意图二;

[0024] 图 5 是本发明较佳实施例的片式微制冷器的实测吸热量示意图二。

具体实施方式

[0025] 下面结合图示,对本发明的优选实施例作详细介绍。

[0026] 本发明实施例提供的应用无铅铁电材料的片式微制冷器结构如图 1 所示,其包括由铁电介质层 1 及金属电极层 2 交替构成的多层结构,其中铁电介质层 1 由无铅铁电材料构成。在金属电极层 2 上施加有用于控制铁电介质层 1 的工作电场交替变化的周期方波信号(未图示),使铁电介质层 1 工作电场的变化高于 100kV/cm。

[0027] 依据热力学理论,要获得高铁电制冷效果,大电热系数与强电场是两个关键条件。此前的大量研究显示,无铅铁电材料的电热系数非常低,难以产生显著的制冷效果,无法实用化。

[0028] 本实施例的片式微制冷器以无铅铁电材料作为工作介质,由铁电介质层与金属电极层交叠构成多层结构,并采用周期方波信号进行驱动,使铁电介质层工作电场超过 100kV/cm,以超高电场诱导铁电材料固态相变,获得高铁电制冷效果。这样就在很大程度上避开了无铅铁电材料的弱点,使应用无铅铁电材料的微制冷器也可以达到高制冷效果。

[0029] 本实施例中,无铅铁电材料的主要成分为钛酸钡 (BaTiO_3),或主要成分为 $(1-x)$

$\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3$ (BNT-BT) 无铅铁电陶瓷, 其中 $x = 0 \sim 0.2$ 。优选地, 无铅铁电材料采用电阻率高于 $1 \times 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$, 击穿场强高于 100 kV/cm 的无铅铁电陶瓷厚膜。

[0030] 本实施例中, 金属电极层优选采用钯银合金电极层、银电极层、镍电极层或铜电极层中的一种或多种。

[0031] 本实施例中, 周期方波信号电压最低值为 0 V , 电压最高值为 $5 \sim 500 \text{ V}$, 周期方波信号的周期为 $2 \sim 2000$ 秒。电压周期变化所导致铁电介质层工作电场的变化高于 100 kV/cm 。单次电压变化 (一次升压或降压) 所导致的热量变化, 可以通过电压变化量和电压变化速度进行调控。周期方波信号的上升沿速度优选为 $0.1 \sim 200 \text{ V/s}$ 、下降沿速度为 $0.1 \sim 200 \text{ V/s}$, 且上升沿速度小于等于下降沿速度, 使得铁电介质层工作电场高于 100 kV/cm , 以超高电场诱导铁电固态相变, 获得高铁电制冷效果。

[0032] 本实施例的片式微制冷器可采用流延工艺制备而成, 其具有制冷效率高、环保、结构简单、生产工艺成熟、成本低廉等优点。为达到更好的制冷效果, 每层铁电介质层的厚度优选为 $0.5 \sim 20$ 微米, 铁电介质层的总层数为 $20 \sim 500$ 层, 每层金属电极层的厚度则优选为 $0.5 \sim 5$ 微米。

[0033] 以下举两个具体制备及测试实施例进行说明:

[0034] 制备及测试实施例 1:

[0035] 采用流延工艺制备以 BaTiO_3 为铁电介质层, 以镍为金属电极层的多层结构的样品。其中每层铁电介质层厚度 1.5 微米, 金属电极层厚度 1.5 微米, 总铁电介质层层数为 180 层。

[0036] 采用周期方波信号驱动样品进行工作, 周期方波信号波形图如图 2 所示, 电压最大值为 50 V , 周期方波信号的电压最小值为 0 V , 升压速率 25 V/s , 降压速率 25 V/s 。利用差热扫描量热仪测试样品的吸放热量, 结果如图 3 所示。

[0037] 制备及测试实施例 2:

[0038] 采用流延工艺制备以 $0.94\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3-0.06\text{BaTiO}_3$ 为铁电介质层, 以钯银合金为金属电极层的多层结构的样品。其中铁电介质层厚度为 2 微米, 金属电极层厚度 1.5 微米, 总铁电介质层层数为 100 层。

[0039] 采用周期方波信号驱动样品进行工作, 周期方波信号波形图如图 4 所示, 电压最大值为 25 V , 电压最小值为 0 V , 升压速率 1 V/s , 降压速率 25 V/s 。利用差热扫描量热仪测试样品的吸放热量, 结果如图 5 所示。

[0040] 同样可以采用流延工艺制备铁电介质层厚度为 0.5 微米或 20 微米, 铁电介质层总层数为 20 层或 500 层, 金属电极厚度为 0.5 微米或 5 微米的片式微制冷器样品, 在此不一一列举出。并产生不同的周期方波信号, 采用以上各实施例同样的方法对各样品进行测试, 其测试效果均可达到预期目的, 解决了无铅铁电材料电热系数低的问题, 利用超高交变电场实现了铁电制冷。

[0041] 本发明的片式微制冷器采用流延工艺制备多层厚膜结构, 解决了无铅铁电材料电热系数低的问题, 利用超高交变电场实现了铁电制冷, 可广泛应用于微电子、微机电系统中的局部温度控制。并具有以下有益效果: 1) 环保: 采用无铅铁电材料为工作介质, 符合环保要求; 2) 高效: 主要通过超高电场条件实现了高电热效应, 实际制冷量可达 2 J/g 以上; 3) 结构简单、生产工艺成熟、成本低廉。

[0042] 应当理解的是,对本领域普通技术人员来说,可以根据上述说明加以改进或变换,而所有这些改进和变换都应属于本发明所附权利要求的保护范围。

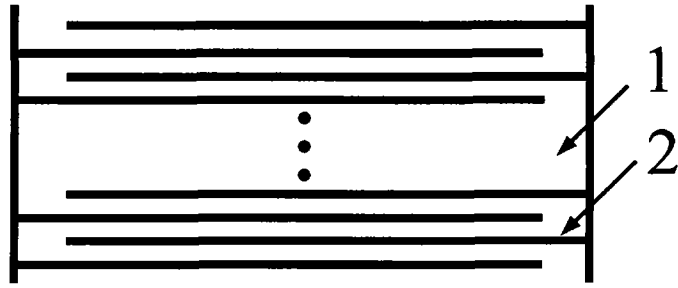


图 1

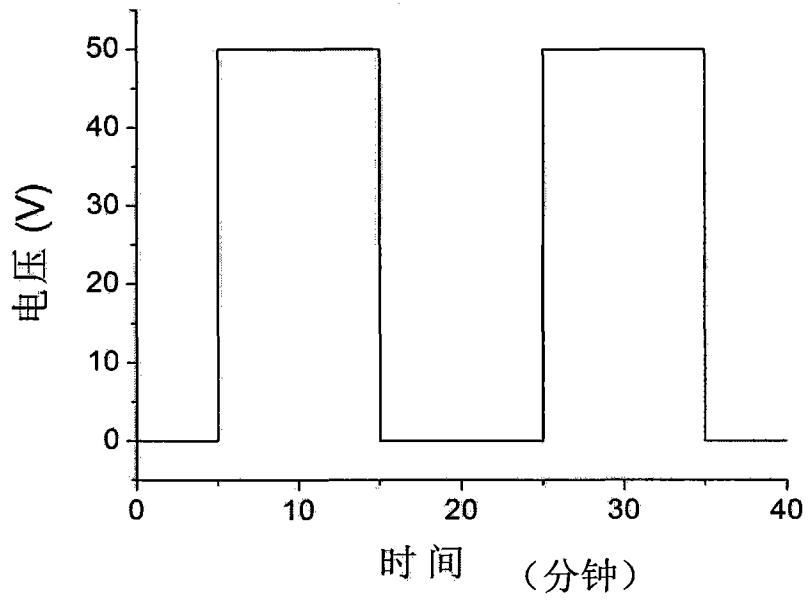


图 2

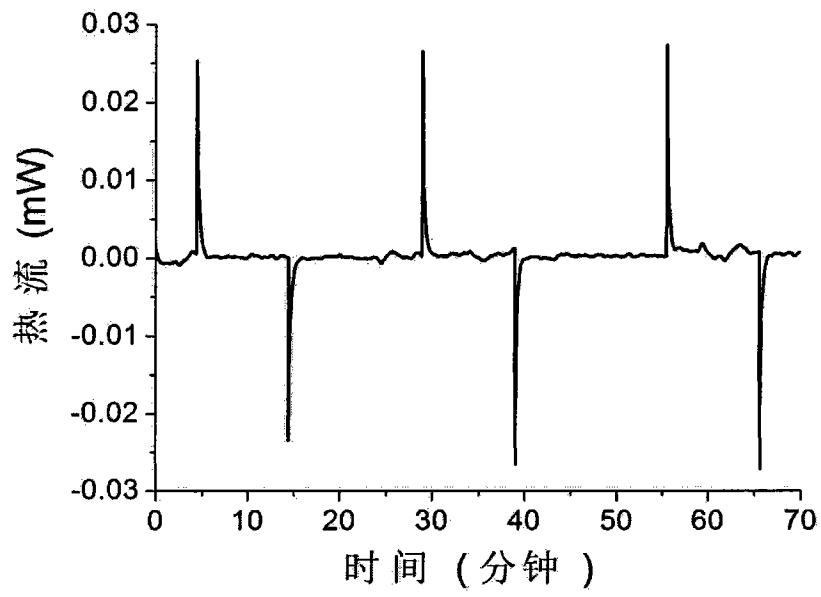


图 3

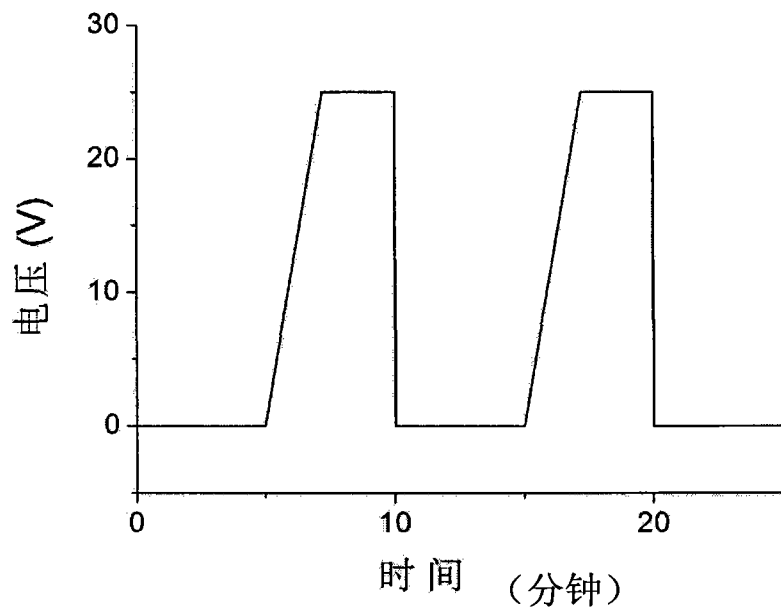


图 4

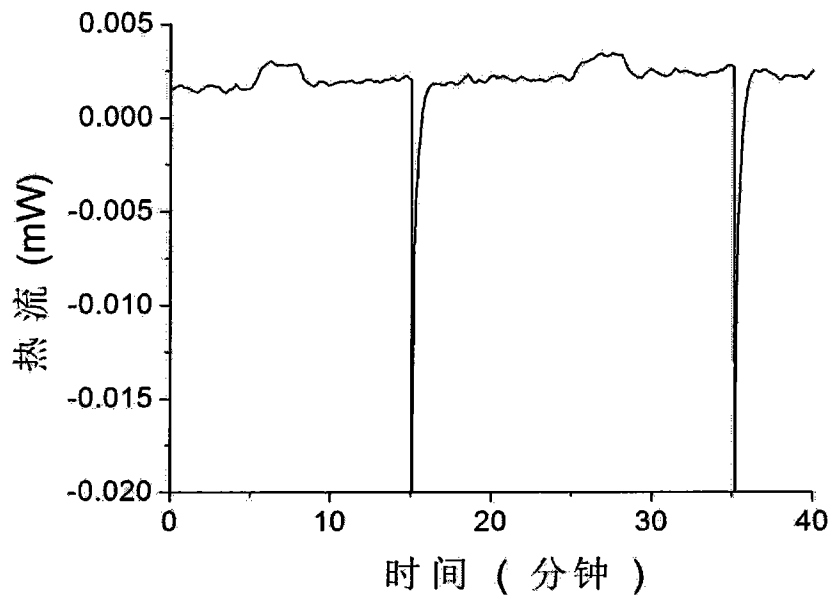


图 5