



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 118871405 A

(43) 申请公布日 2024. 10. 29

(21) 申请号 202380021441.7

(22) 申请日 2023.03.28

(30) 优先权数据

2022-059401 2022.03.31 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.08.12

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2023/012593 2023.03.28

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/190558 JA 2023.10.05

(71) 申请人 株式会社村田制作所

地址 日本

(72) 发明人 广濑左京

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任

公司 11021

专利代理师 朴云龙

(51) Int. Cl.

C04B 35/497 (2006.01)

F25B 21/00 (2006.01)

H10N 15/10 (2006.01)

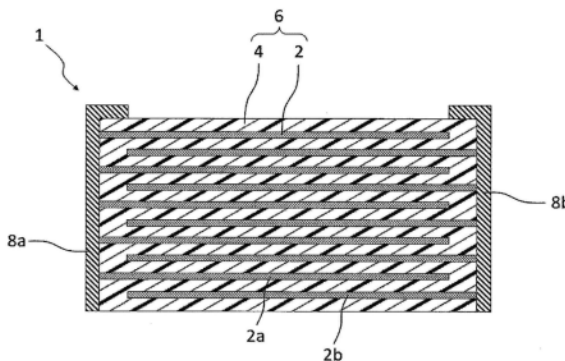
权利要求书1页 说明书15页 附图8页

(54) 发明名称

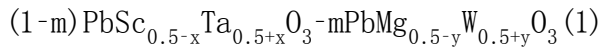
陶瓷

(57) 摘要

本公开提供一种由式(1):  $(1-m) \text{PbSc}_{0.5-x} \text{Ta}_{0.5+x} \text{O}_3 - m \text{PbMg}_{0.5-y} \text{W}_{0.5+y} \text{O}_3$  (1) 表示的陶瓷, 在式(1)中, m满足  $0.60 \leq m \leq 0.95$ , 在  $0 \leq x, 0 \leq y$  的情况下, 满足  $x \leq 0.1, y \leq 0.1$  且  $0 \leq x+y \leq 0.13$ , 在  $0 > x, 0 \leq y$  的情况下, 满足  $-0.1 \leq x < 0$  且  $0 \leq y \leq 0.1$ , 在  $0 \geq x, 0 > y$  的情况下, 满足  $-0.1 \leq x, -0.1 \leq y$  且  $-0.13 \leq x+y < 0$ , 在  $0 < x, 0 > y$  的情况下, 满足  $0 < x \leq 0.1$  且  $-0.1 \leq y < 0$ .



1. 一种陶瓷,由式(1)表示,



在式(1)中,

m满足 $0.60 \leq m \leq 0.95$ ,

在 $0 \leq x, 0 \leq y$ 的情况下,满足 $x \leq 0.1, y \leq 0.1$ 且 $0 \leq x+y \leq 0.13$ ,

在 $0 > x, 0 \leq y$ 的情况下,满足 $-0.1 \leq x < 0$ 且 $0 \leq y \leq 0.1$ ,

在 $0 \geq x, 0 > y$ 的情况下,满足 $-0.1 \leq x, -0.1 \leq y$ 且 $-0.13 \leq x+y < 0$ ,

在 $0 < x, 0 > y$ 的情况下,满足 $0 < x \leq 0.1$ 且 $-0.1 \leq y < 0$ 。

2. 根据权利要求1所述的陶瓷,其中,

在所述式中,

在 $0 \leq x, 0 \leq y$ 的情况下,满足 $0 \leq x+y \leq 0.1$ ,

在 $0 \geq x, 0 > y$ 的情况下,满足 $-0.1 \leq x+y < 0$ 。

3. 根据权利要求1或2所述的陶瓷,其中,

在所述式中,x为0,y为0。

4. 根据权利要求1~3中的任一项所述的陶瓷,其中,

在所述式中,m满足 $0.6 \leq m \leq 0.9$ 。

5. 根据权利要求1~4中的任一项所述的陶瓷,其中,

所述陶瓷的晶体构造具有钙钛矿构造。

6. 一种热电效应元件,交替地层叠有贵金属电极和权利要求1~5中的任一项所述的陶瓷。

7. 根据权利要求6所述的热电效应元件,其中,

所述贵金属电极由Pt形成。

8. 一种电子部件,构成为具有权利要求6或7所述的热电效应元件。

9. 一种电子设备,构成为具有权利要求6或7所述的热电效应元件或者权利要求8所述的电子部件。

## 陶瓷

## 技术领域

[0001] 本公开涉及陶瓷。

## 背景技术

[0002] 近年来,作为冷却元件,利用热电效应的新的固体冷却元件以及冷却系统备受瞩目,其研究开发在广泛地进行。与使用了作为温室效应气体的制冷剂的现有的冷却系统相比较,具有不需要制冷剂且高效以及低功耗这样的优点,此外,因为不使用压缩机,所以还具有安静这样的优点。为了得到优异的热电效应,要求如下的材料,即,转变温度处于所希望的温度区域,且能够施加大的电场。作为这样的材料,PbSc<sub>0.5</sub>Ta<sub>0.5</sub>O<sub>3</sub>(以下,也将包含Pb、Sc以及Ta的陶瓷称为“PST”)(专利文献1、非专利文献1~2)、以及PbMg<sub>0.5</sub>W<sub>0.5</sub>O<sub>3</sub>(以下,也将包含Pb、Mg以及W的陶瓷称为“PMW”)作为有希望的材料而为人所知。在非专利文献3中,提到PbMg<sub>0.5</sub>W<sub>0.5</sub>O<sub>3</sub>示出大的正和负的热电效应。

[0003] 在先技术文献

[0004] 专利文献

[0005] 专利文献1:国际公开第2021/131142号

[0006] 非专利文献

[0007] 非专利文献1:Nature volume 575,第468-472页(2019)

[0008] 非专利文献2:Ferroelectrics,184,239(1996)

[0009] 非专利文献3:Adv.Funct.Mater.31,2101176(2021)。

## 发明内容

[0010] 发明要解决的问题

[0011] PMW为反铁电体,具有如下特征,即,通过施加阈值电压以上的电压,从而转变为铁电体。在该阈值电压以下,PMW的热电效应非常小,若超过阈值电压,则根据所施加的电压的大小而示出热电效应。也就是说,在将PMW用作固体冷却元件的情况下,需要施加超过PMW的阈值电压的大的电压,示出热电效应所需的电场强度也变高。

[0012] 本公开的目的在于,提供一种在比以往低的电场下示出大的热电效应的陶瓷。更具体地,其目的在于,提供一种与以往的PMW相比在低电场下示出大的热电效应的陶瓷。

[0013] 用于解决问题的技术方案

[0014] 本公开涉及一种陶瓷,由式(1)表示,

[0015]  $(1-m)\text{PbSc}_{0.5-x}\text{Ta}_{0.5+x}\text{O}_3-m\text{PbMg}_{0.5-y}\text{W}_{0.5+y}\text{O}_3$  (1)

[0016] [在式(1)中,

[0017] m满足 $0.60 \leq m \leq 0.95$ ,

[0018] 在 $0 \leq x, 0 \leq y$ 的情况下,满足 $x \leq 0.1, y \leq 0.1$ 且 $0 \leq x+y \leq 0.13$ ,

[0019] 在 $0 > x, 0 \leq y$ 的情况下,满足 $-0.1 \leq x < 0$ 且 $0 \leq y \leq 0.1$ ,

[0020] 在 $0 \geq x, 0 > y$ 的情况下,满足 $-0.1 \leq x, -0.1 \leq y$ 且 $-0.13 \leq x+y < 0$ ,

- [0021] 在 $0 < x, 0 > y$ 的情况下, 满足 $0 < x \leq 0.1$ 且 $-0.1 \leq y < 0$ 。]
- [0022] 本公开包含以下的方式。
- [0023] [1]一种陶瓷, 由式(1)表示,
- [0024]  $(1-m)\text{PbSc}_{0.5-x}\text{Ta}_{0.5+x}\text{O}_3\text{-mPbMg}_{0.5-y}\text{W}_{0.5+y}\text{O}_3$  (1)
- [0025] [在式(1)中,
- [0026] m满足 $0.60 \leq m \leq 0.95$ ,
- [0027] 在 $0 \leq x, 0 \leq y$ 的情况下, 满足 $x \leq 0.1, y \leq 0.1$ 且 $0 \leq x+y \leq 0.13$ ,
- [0028] 在 $0 > x, 0 \leq y$ 的情况下, 满足 $-0.1 \leq x < 0$ 且 $0 \leq y \leq 0.1$ ,
- [0029] 在 $0 \geq x, 0 > y$ 的情况下, 满足 $-0.1 \leq x, -0.1 \leq y$ 且 $-0.13 \leq x+y < 0$ ,
- [0030] 在 $0 < x, 0 > y$ 的情况下, 满足 $0 < x \leq 0.1$ 且 $-0.1 \leq y < 0$ 。]
- [0031] [2]根据上述[1]所述的陶瓷, 其中,
- [0032] 在所述式中,
- [0033] 在 $0 \leq x, 0 \leq y$ 的情况下, 满足 $0 \leq x+y \leq 0.1$ ,
- [0034] 在 $0 \geq x, 0 > y$ 的情况下, 满足 $-0.1 \leq x+y < 0$ 。
- [0035] [3]根据上述[1]或[2]所述的陶瓷, 其中,
- [0036] 在所述式中, x为0, y为0。
- [0037] [4]根据上述[1] ~ [3]中的任一项所述的陶瓷, 其中,
- [0038] 在所述式中, m满足 $0.6 \leq m \leq 0.9$ 。
- [0039] [5]根据上述[1] ~ [4]中的任一项所述的陶瓷, 其中,
- [0040] 所述陶瓷的晶体构造具有钙钛矿构造。
- [0041] [6]一种热电效应元件, 交替地层叠有贵金属电极和上述[1] ~ [5]中的任一项所述的陶瓷。
- [0042] [7]根据上述[6]所述的热电效应元件, 其中,
- [0043] 所述贵金属电极由Pt形成。
- [0044] [8]一种电子部件, 构成为具有上述[6]或[7]所述的热电效应元件。
- [0045] [9]一种电子设备, 构成为具有上述[6]或[7]所述的热电效应元件或者上述[8]所述的电子部件。
- [0046] 发明效果
- [0047] 根据本公开, 能够提供一种在低电场下示出大的热电效应的陶瓷。更具体地, 能够提供一种与以往的PMW相比在低电场下示出大的热电效应的陶瓷。

## 附图说明

- [0048] 图1示出PMW的15°C下的电极化-电场强度曲线。
- [0049] 图2示出本发明的范围内的试样的-18°C下的电极化-电场强度曲线。
- [0050] 图3是作为本公开的一个实施方式的热电效应元件的概略剖视图。
- [0051] 图4是用于说明热电效应的测定序列(sequence)的图。
- [0052] 图5示出试样编号1的PMW的15°C下的电极化-电场强度曲线。
- [0053] 图6示出试样编号1的PMW的15°C下的热电效应和电场强度的关系。
- [0054] 图7示出试样编号1的PMW的电场强度20MV/m下的热电效应和温度的关系。

[0055] 图8示出试样编号2的PST的电场强度15MV/m下的热电效应和温度的关系。

[0056] 图9示出试样编号2的PST和试样编号6的试样的电场强度15MV/m下的热电效应和温度的关系。

[0057] 图10是示出针对各种x以及y的组成的特性试验的结果的图。

### 具体实施方式

[0058] 以下,参照附图对本公开的陶瓷以及使用了该陶瓷的热电效应元件进行详细说明。不过,本实施方式的热电效应元件以及各构成要素的形状以及配置等并不限于图示的例子。

[0059] [陶瓷]

[0060] 本公开的一个实施方式涉及的陶瓷以Pb、Sc、Ta、Mg以及W为主成分。上述陶瓷是包含Pb、Sc、Ta、Mg以及W的复合氧化物,

[0061] Pb的含有比率与Sc、Ta、Mg以及W的合计的含有比率实质上相等,

[0062] 在将Sc的含有比率设为“ $0.5-x$ ”的情况下,Ta的含有比率为“ $0.5+x$ ”,在将Mg的含有比率设为“ $0.5-y$ ”的情况下,W的含有比率为“ $0.5+y$ ”,

[0063] 关于x以及y的范围,

[0064] 在 $0 \leq x, 0 \leq y$ 的情况下,满足 $x \leq 0.1, y \leq 0.1$ 且 $0 \leq x+y \leq 0.13$ ,

[0065] 在 $0 > x, 0 \leq y$ 的情况下,满足 $-0.1 \leq x < 0$ 且 $0 \leq y \leq 0.1$ ,

[0066] 在 $0 \geq x, 0 > y$ 的情况下,满足 $-0.1 \leq x, -0.1 \leq y$ 且 $-0.13 \leq x+y < 0$ ,

[0067] 在 $0 < x, 0 > y$ 的情况下,满足 $0 < x \leq 0.1$ 且 $-0.1 \leq y < 0$ ,

[0068] 在将Mg和W的合计的含有比率设为“m”的情况下,Sc和Ta的合计的含有比率为“ $1-m$ ”,m的范围为 $0.60 \leq m \leq 0.95$ 。另外,上述比率全部为摩尔比。通过设为上述的范围的组成,从而能够在低电场下得到大的热电效应。

[0069] 另外,上述的所谓“Pb的含有比率与Sc、Ta、Mg以及W的合计的含有比率实质上相等”,并不限于Pb的含有比率与Sc、Ta、Mg以及W的合计的含有比率完全相等的情况。也就是说,所谓“Pb的含有比率与Sc、Ta、Mg以及W的合计的含有比率实质上相等”,还包含Pb的含有比率与Sc、Ta、Mg以及W的合计的含有比率之差按摩尔比例如在3%以内的情况。

[0070] 关于本公开的陶瓷的组成,例如,能够通过如下方式进行分析以及测定,即,使用高频电感耦合等离子体发光光谱分析法、荧光X射线分析法等进行组成分析。

[0071] 所谓热电效应,是起因于物质内的电偶极矩由于电场的变化而变得一致或者紊乱时的熵的变化的吸热/发热现象。本发明中的热电效应的性能指标也可以是绝热温度变化( $\Delta T$ )。也就是说,所谓“热电效应大”,也可以意味着绝热温度变化( $\Delta T$ )大。在本发明中,绝热温度变化( $\Delta T$ )越大,越优选。

[0072] 所谓绝热温度变化 $\Delta T$ ,意味着由于向陶瓷施加电场以及/或者将施加于陶瓷的电场除去而产生的陶瓷的温度变化。具体地,可以是施加电场之前的陶瓷的温度与刚刚施加了电场之后的陶瓷的温度之差,或者,也可以是除去电场之前的陶瓷的温度与刚刚除去了电场之后的陶瓷的温度之差。

[0073] 一般来说,施加于陶瓷的电场强度越大,绝热温度变化 $\Delta T$ 越大。此外,绝热温度变化 $\Delta T$ 具有如下的倾向,即,施加电场时的陶瓷的温度越接近反铁电体转变温度(或者铁电

体转变温度),绝热温度变化 $\Delta T$ 越大。例如,随着陶瓷的温度变得低于转变温度,热电效应急剧地变小。具体地,如果是转变温度为大约 $20 \sim 30^\circ\text{C}$ 的以往的PMW,则陶瓷的温度为 $0^\circ\text{C}$ 以下时的热电效应具有显著地下降的倾向。

[0074] 在另一个方式中,上述陶瓷也可以是由式(1)表示的陶瓷,

[0075]  $(1-m)\text{PbSc}_{0.5-x}\text{Ta}_{0.5+x}\text{O}_3 - m\text{PbMg}_{0.5-y}\text{W}_{0.5+y}\text{O}_3$  (1)

[0076] [在式(1)中,

[0077]  $m$ 满足 $0.60 \leq m \leq 0.95$ ,

[0078] 在 $0 \leq x, 0 \leq y$ 的情况下,满足 $x \leq 0.1, y \leq 0.1$ 且 $0 \leq x+y \leq 0.13$ ,

[0079] 在 $0 > x, 0 \leq y$ 的情况下,满足 $-0.1 \leq x < 0$ 且 $0 \leq y \leq 0.1$ ,

[0080] 在 $0 \geq x, 0 > y$ 的情况下,满足 $-0.1 \leq x, -0.1 \leq y$ 且 $-0.13 \leq x+y < 0$ ,

[0081] 在 $0 < x, 0 > y$ 的情况下,满足 $0 < x \leq 0.1$ 且 $-0.1 \leq y < 0$ 。]

[0082] 通过将 $x, y$ 以及 $m$ 设为上述的范围,从而能够在低电场下得到大的热电效应(例如,在施加了 $8\text{MV}/\text{m}$ 的电场强度的情况下为 $0.8\text{K}$ 以上)。

[0083] 本公开并不被任何理论所限制,但是,认为可得到如上所述的效果的机理如下。

[0084] 作为示出大的热电效应的物质,有示出反铁电体的PMW以及示出铁电体的 $\text{PbSc}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3$ (以下,也将包含Pb、Sc以及Ta的陶瓷称为“PST”)。PMW以及PST分别示出由于B位的阳离子(如果是PMW,则是Mg以及W,如果是PST,则是Sc以及Ta)排列而在转变时具有大的潜热的反铁电性以及铁电性。

[0085] 在PMW的情况下,在相转变温度以下示出源自于其反铁电性的负的热电效应(在施加电场时吸热,在除去电场时发热),在转变温度附近示出大的正的热电效应(在施加电场时发热,在除去电场时吸热)。也就是说,热电效应的正负根据温度而反转。作为在实际应用上使用的热电效应,可以是正的热电效应以及负的热电效应中的任意者。在PMW的情况下,为了得到大的负的热电效应,需要 $10\text{MV}/\text{m}$ 以上的大的电场强度,若不足 $10\text{MV}/\text{m}$ ,则只示出非常小的热电效应。

[0086] 一般来说,已知B位的两个阳离子的离子半径差越大越容易排列,PMW与PST相比较,Mg和W的离子半径差大,因此B位容易排列,与PST不同,具有如下的特征,即,即使不进行长时间的热处理,B位的离子也会排列。在本公开中,通过对PMW添加PST,从而成功地降低了反铁电体的阈值电压。可认为,这是由于PMW的B位的排列适度地下降了。

[0087] 所谓阈值电压,如图1所示,意味着电极化急剧地变大的电压(大约 $18\text{MV}/\text{m}$ )。在阈值电压以下,是排列为电极化相互抵消的状态,在阈值电压以上,电极化开始向电场方向对齐。在更强的电场下,与一般的铁电体同样地,成为极化全部向一个方向对齐的状态。即,反铁电体可通过施加阈值电压以上的电压而感应为具有与铁电体同样的电极化的状态。反铁电体在阈值电压以下是排列为电极化相互抵消(图1中的A的状态)的状态,因此不示出热电效应,若超过阈值电压,则电极化变得一致(图1中的B的状态),因此根据电压的大小而示出正或负的热电效应。

[0088] 如图2所示,如果是本公开的陶瓷,则阈值电压下降。由此,本公开的陶瓷变得即使在低的电场下也能够显现热电效应。另外,对于铁电体,若一旦施加电场,则成为残留有一部分极化的状态(称为剩余极化),与之相应地,施加电场时、除去电场时的熵变化变小,热电效应产生损失。另一方面,对于反铁电体,若除去电场,则电极化完全归零,因此不产生热

电效应的损失。

[0089] 此外,在本发明中,通过对PMW添加PST,从而不仅成功地降低了反铁电体的阈值电压,还成功地将PMW的转变温度降低到了室温以下。也就是说,与以往的PMW相比,本公开的陶瓷即使在0°C以下(例如,-15°C)也能够得到优异的热电效应。

[0090] 此外,进一步地,在本发明中,还能够使得不会在实际使用的温度范围(例如,-20~0°C)、比较低的电场强度(8MV/m以上)下引起热电效应的正负的反转。因此,与以往的PMW相比较,本公开的陶瓷的热电效应的控制性提高,在将本公开的陶瓷用作冷却系统的情况下,不需要复杂的控制。

[0091] 在一个方式中,关于x以及y的范围,

[0092] 在 $0 \leq x, 0 \leq y$ 的情况下,满足 $x \leq 0.1, y \leq 0.1$ 且 $0 \leq x+y \leq 0.12$ ,

[0093] 在 $0 > x, 0 \leq y$ 的情况下,满足 $-0.1 \leq x < 0$ 且 $0 \leq y \leq 0.1$ ,

[0094] 在 $0 \geq x, 0 > y$ 的情况下,满足 $-0.1 \leq x, -0.1 \leq y$ 且 $-0.12 \leq x+y < 0$ ,

[0095] 在 $0 < x, 0 > y$ 的情况下,满足 $0 < x \leq 0.1$ 且 $-0.1 \leq y < 0$ 。

[0096] 在一个方式中,关于x以及y的范围,

[0097] 在 $0 \leq x, 0 \leq y$ 的情况下,满足 $x \leq 0.1, y \leq 0.1$ 且 $0 \leq x+y \leq 0.11$ ,

[0098] 在 $0 > x, 0 \leq y$ 的情况下,满足 $-0.1 \leq x < 0$ 且 $0 \leq y \leq 0.1$ ,

[0099] 在 $0 \geq x, 0 > y$ 的情况下,满足 $-0.1 \leq x, -0.1 \leq y$ 且 $-0.11 \leq x+y < 0$ ,

[0100] 在 $0 < x, 0 > y$ 的情况下,满足 $0 < x \leq 0.1$ 且 $-0.1 \leq y < 0$ 。

[0101] 在一个方式中,关于x以及y的范围,

[0102] 在 $0 \leq x, 0 \leq y$ 的情况下,满足 $0 \leq x+y \leq 0.1$ ,

[0103] 在 $0 > x, 0 \leq y$ 的情况下,满足 $-0.1 \leq x < 0$ 且 $0 \leq y \leq 0.1$ ,

[0104] 在 $0 \geq x, 0 > y$ 的情况下,满足 $-0.1 \leq x+y < 0$ ,

[0105] 在 $0 < x, 0 > y$ 的情况下,满足 $0 < x \leq 0.1$ 且 $-0.1 \leq y < 0$ 。

[0106] 在一个方式中,关于x以及y的范围,

[0107] 在 $0 \leq x, 0 \leq y$ 的情况下,满足 $0 \leq x+y \leq 0.08$ ,

[0108] 在 $0 > x, 0 \leq y$ 的情况下,满足 $-0.08 \leq x < 0$ 且 $0 \leq y \leq 0.08$ ,

[0109] 在 $0 \geq x, 0 > y$ 的情况下,满足 $-0.08 \leq x+y < 0$ ,

[0110] 在 $0 < x, 0 > y$ 的情况下,满足 $0 < x \leq 0.08$ 且 $-0.08 \leq y < 0$ 。

[0111] 在一个方式中,关于x以及y的范围,

[0112] 在 $0 \leq x, 0 \leq y$ 的情况下,满足 $0 \leq x \leq 0.05$ 且 $0 \leq y \leq 0.05$ ,

[0113] 在 $0 > x, 0 \leq y$ 的情况下,满足 $-0.05 \leq x < 0$ 且 $0 \leq y \leq 0.05$ ,

[0114] 在 $0 \geq x, 0 > y$ 的情况下,满足 $-0.05 \leq x < 0$ 且 $-0.05 \leq y < 0$ ,

[0115] 在 $0 < x, 0 > y$ 的情况下,满足 $0 < x \leq 0.05$ 且 $-0.05 \leq y < 0$ 。

[0116] 在另一个方式中,关于x以及y的范围,

[0117] 在 $0 \leq x, 0 \leq y$ 的情况下,满足 $0 \leq x+y \leq 0.05$ ,

[0118] 在 $0 > x, 0 \leq y$ 的情况下,满足 $-0.05 \leq x < 0$ 且 $0 \leq y \leq 0.05$ ,

[0119] 在 $0 \geq x, 0 > y$ 的情况下,满足 $-0.05 \leq x+y < 0$ ,

[0120] 在 $0 < x, 0 > y$ 的情况下,满足 $0 < x \leq 0.05$ 且 $-0.05 \leq y < 0$ 。

[0121] 在一个方式中,x以及y的范围也可以是将以上列举的“ $0 \leq x, 0 \leq y$ 的情况”、“ $0 > x, 0$

≤y的情况”、“≥x、0>y的情况”、以及“0<x、0>y的情况”下的x以及y的范围任意地组合而决定的范围。

[0122] 在优选的方式中,上述x以及y为0。即,由 $(1-m)\text{PbSc}_{0.5-x}\text{Ta}_{0.5+x}\text{O}_3-m\text{PbMg}_{0.5-y}\text{W}_{0.5+z}\text{O}_3$ 表示的式子变成 $(1-m)\text{PbSc}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3-m\text{PbMg}_{0.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_3$ 。

[0123] 在一个方式中,关于m,也可以是 $0.60 < m \leq 0.95$ 。

[0124] 从提高低电场下的热电效应的观点出发,上述m的范围优选为 $0.60 \leq m \leq 0.90$ ,更优选为 $0.70 \leq m \leq 0.90$ ,进一步优选为 $0.70 \leq m \leq 0.80$ 。

[0125] 从提高低温时的热电效应的观点出发,上述m的范围优选为 $0.60 \leq m \leq 0.90$ ,更优选为 $0.65 \leq m \leq 0.90$ ,进一步优选为 $0.65 \leq m \leq 0.85$ 。

[0126] 从得到负的热电效应的观点出发,上述m的范围也可以是 $0.90 \leq m \leq 0.95$ 。

[0127] 从得到正的热电效应的观点出发,上述m的范围也可以是 $0.60 \leq m \leq 0.80$ 。

[0128] 本发明的一个实施方式涉及的陶瓷的晶体构造也可以是钙钛矿构造。所谓具有钙钛矿构造的陶瓷,意味着不仅包含只具有“钙钛矿型的晶体构造”的陶瓷,还包含具有“类似钙钛矿型的晶体构造”的陶瓷。例如,所谓具有钙钛矿构造的陶瓷,也可以是具有如下晶体构造的陶瓷,即,在X射线衍射中,能够由陶瓷领域的技术人员识别为钙钛矿的晶体构造。

[0129] [热电效应元件]

[0130] 本公开的热电效应元件具有交替地层叠有电极层和以本公开的陶瓷为主成分的陶瓷层的层叠体。

[0131] 如图3所示,本公开的一个实施方式的热电效应元件1具有交替地层叠有电极层2a、2b(以下,也总称为“电极层2”)和陶瓷层4的层叠体6、以及与电极层2连接的外部电极8a、8b(以下,也总称为“外部电极8”)。电极层2a以及2b分别与配置在层叠体6的端面的外部电极8a以及8b电连接。若从外部电极8a以及8b施加电压,则在电极层2a与电极层2b之间形成电场。由于该电场,陶瓷层4因热电效应而发热。此外,若除去电压,则电场消失,其结果是,陶瓷层4因热电效应而吸热。

[0132] 上述电极层2是所谓的内部电极。电极层2除了具有对陶瓷层4提供电场的功能以外,还可以具有在陶瓷层4与外部之间传递热量的功能。

[0133] 上述电极层也可以是主成分由贵金属构成的电极层。在此,上述电极层中的所谓“主成分”,意味着电极层由80质量%以上的贵金属构成,例如,意味着电极层的95质量%以上为贵金属,更优选98质量%以上为贵金属,进一步优选99%以上为贵金属,更进一步优选99.5质量%以上为贵金属,特别优选99.9质量%以上为贵金属。

[0134] 在本说明书中,所谓“贵金属”,例如,可以是Au、Ag、Pt或者Pd。从提高低温时的热电效应的观点出发,在本公开中使用的电极层的主成分可以是Pt或者Pd。也就是说,可以是Pt电极层或者Pd电极层。不过,从化学耐久性的改善以及/或者成本的观点出发,上述贵金属的电极层也可以是Pt以及/或者Pd和其它元素(例如,Ag、Pd、Rh、Au等)的合金(例如,Ag-Pd合金等)或者混合物。即使上述Pt电极层或者Pd电极层由这些合金或者混合物构成,也能够得到同样的效果。此外,也可以包含有可能作为杂质而混入的其它元素,特别是不可避免的元素(例如,Fe、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 等)。在该情况下,也能够得到同样的效果。

[0135] 上述电极层2的厚度优选为 $0.2\mu\text{m}$ 以上且 $10\mu\text{m}$ 以下,更优选为 $1.0\mu\text{m}$ 以上且 $5.0\mu\text{m}$ 以下,例如可以为 $2.0\mu\text{m}$ 以上且 $5.0\mu\text{m}$ 以下或者 $2.0\mu\text{m}$ 以上且 $4.0\mu\text{m}$ 以下。通过将电极层的厚度

设为 $0.5\mu\text{m}$ 以上,从而能够减小电极层的电阻,此外,能够提高热传递效率。此外,通过将电极层的厚度设为 $10\mu\text{m}$ 以下,从而能够增大陶瓷层的厚度(进而,能够增大陶瓷层的体积),能够进一步增大作为元件整体而通过热电效应处理的热量。此外,能够进一步减小元件。

[0136] 上述陶瓷层4可以将一种陶瓷作为主成分,也可以将两种以上的陶瓷作为主成分。

[0137] 在此,上述陶瓷层中的所谓“主成分”,意味着陶瓷层实质上由对象的陶瓷构成,例如,意味着陶瓷层的90质量%以上为对象的陶瓷,更优选95%以上为对象的陶瓷,进一步优选98质量%以上为对象的陶瓷,更进一步优选99质量%以上为对象的陶瓷,特别优选99.5质量%以上为对象的陶瓷。作为其它成分,可以是具有烧绿石构造这样的与钙钛矿构造不同的构造的晶相、作为杂质而混入的其它元素,特别是不可避免的元素(例如,Zr、C等)。

[0138] 上述陶瓷层4的组成能够通过高频电感耦合等离子体发光光谱分析法、荧光X射线分析法等来求出。此外,陶瓷层4的构造能够通过粉末X射线衍射来求出。

[0139] 上述陶瓷层4的厚度可以优选为 $5\mu\text{m}$ 以上且 $100\mu\text{m}$ 以下,更优选为 $5\mu\text{m}$ 以上且 $50\mu\text{m}$ 以下,进一步优选为 $10\mu\text{m}$ 以上且 $50\mu\text{m}$ 以下,更进一步优选为 $20\mu\text{m}$ 以上且 $50\mu\text{m}$ 以下,特别优选为 $20\mu\text{m}$ 以上且 $40\mu\text{m}$ 以下。通过使陶瓷层的厚度更厚,从而能够增大元件所能够处理的热量。通过使陶瓷层的厚度更薄,从而能够得到更高的 $\Delta T$ ,此外,还能够提高耐电压。

[0140] 上述陶瓷层4的耐电压可以优选为 $15\text{MV}/\text{m}$ 以上,更优选为 $20\text{MV}/\text{m}$ 以上,进一步优选为 $25\text{MV}/\text{m}$ 以上。通过使陶瓷层的耐电压更高,从而能够施加更大的电压(电场),能够得到更大的 $\Delta T$ 。

[0141] 作为构成一对外部电极8a、8b的材料,没有特别限定,可列举Ag、Cu、Pt、Ni、Al、Pd、Au或者它们的合金(例如,Ag-Pd等),可以是由这些金属和玻璃构成的电极,也可以是由金属和树脂构成的电极。其中,关于金属,尤其优选Ag。

[0142] 上述热电效应元件1交替地层叠有电极层2和陶瓷层4,但是在本公开的上述热电效应元件中,电极层以及陶瓷层的层叠片数没有特别限定。此外,内部电极也可以不全部与外部电极连接,根据用于缓解热传递、压电、电致伸缩所导致的应力等的需要,也可以包含不与外部电极连接的内部电极。

[0143] 在上述热电效应元件1中,内部电极和陶瓷层实质上在整个面接触,但是本公开的热电效应元件并不限于这样的构造,只要是能够对陶瓷层施加电压(电场)的构造就没有特别限定。此外,热电效应元件1为长方体的块形状,但是本公开的热电效应元件的形状并不限于此,例如,也可以是圆筒状、片状,进而还可以具有凹凸或者贯通孔等。此外,也可以为了进行热传递、与外部的热交换而在表面露出内部电极。

[0144] 上述的本实施方式的陶瓷以及热电效应元件例如像以下那样制造。

[0145] 作为原料而称量高纯度的氧化铅( $\text{Pb}_3\text{O}_4$ )、氧化钽( $\text{Ta}_2\text{O}_5$ )、氧化钪( $\text{Sc}_2\text{O}_3$ )、碳酸镁( $\text{MgCO}_3$ )、以及氧化钨( $\text{WO}_3$ ),使得在烧成后成为所希望的组成比率。将上述的原料与部分稳定化氧化锆(PSZ)球、纯水、分散剂等一起用球磨机进行粉碎混合。然后,在对进行了粉碎混合的浆料进行干燥、粒化之后,例如在大气中在 $800^\circ\text{C} \sim 900^\circ\text{C}$ 的条件下进行焙烧。将得到的焙烧粉与PSZ球、乙醇、甲苯、分散剂等进行混合并粉碎。接着,在得到的粉碎粉添加溶解的粘合剂溶液并进行混合,从而制作片材成型用的浆料。将制作的浆料在支承体上成型为片状,并印刷Pt电极膏。将进行了印刷的片材和未进行印刷的片材层叠成所希望的构造,然后在 $100\text{MPa} \sim 200\text{MPa}$ 的压力下进行压接,并进行切割,由此制作未加工小片(green chip)。未

加工小片在大气中在 $500^{\circ}\text{C} \sim 600^{\circ}\text{C}$ 下进行热处理,由此进行脱粘合剂处理。接着,使用例如矾土制的密闭匣钵,将脱粘合剂后的小片与用于营造Pb氛围的 $\text{PbZrO}_3$ 粉一起在 $800^{\circ}\text{C} \sim 1400^{\circ}\text{C}$ 下进行烧成。然后,用砂纸打磨小片的端面,并涂敷外部电极膏,在给定温度下进行烧接处理,能够得到如图3所示的热电效应元件。

[0146] 本公开的热电效应元件示出优异的热电效应,因此能够用作热管理元件,特别是冷却元件(包含空气调节器等空调装置、冰箱、冰柜的冷却泵元件/热泵元件)。

[0147] 此外,本公开还提供构成为具有本公开的热电效应元件的电子部件和构成为具有本公开的热电效应元件或者电子部件的电子设备。

[0148] 作为电子部件,没有特别限定,例如可列举:用于空调、冰箱或者冰柜的电子部件或者用于电动汽车、混合动力车的空调的电子部件(例如,电池);中央处理装置(CPU)、硬盘(HDD)、电源管理IC(PMIC)、功率放大器(PA)、收发器IC、电压调节器(VR)等集成电路(IC)、发光二极管(LED)、白炽灯、半导体激光器等发光元件、场效应晶体管(FET)等能够成为热源的部件;以及其它部件,例如,锂离子电池、基板、散热器、壳体等在电子设备中普遍使用的部件。

[0149] 作为电子设备,没有特别限定,例如可列举空调、冰箱或者冰柜、用作热泵的空调、电动汽车或者混合动力车的空调、便携式电话、智能电话、个人计算机(PC)、平板型终端、硬盘驱动器、数据服务器等小型电子设备。

[0150] 本公开的热电元件能够用作对上述电子部件以及上述电子设备的热(温度)进行管理的热管理系统(或者温度管理系统)。作为热管理系统,例如,可列举对上述电子部件以及上述电子设备进行冷却的冷却系统。

[0151] 实施例

[0152] <热电效应元件的制作>

[0153] 作为原料,准备了高纯度的氧化铅( $\text{Pb}_3\text{O}_4$ )、氧化钽( $\text{Ta}_2\text{O}_5$ )、氧化钪( $\text{Sc}_2\text{O}_3$ )、碳酸镁( $\text{MgCO}_3$ )、以及氧化钨( $\text{WO}_3$ )。称量这些原料,使得在烧成后成为如表1~表4所示的给定的组成比率,将其与直径为2mm的部分稳定化氧化锆(PSZ)球、纯水以及分散剂一起用球磨机进行16小时的粉碎混合。然后,用热板对进行了粉碎混合的浆料进行干燥并进行粒化,然后在大气中在 $850^{\circ}\text{C}$ 的条件下进行了2小时的焙烧。

[0154] 将得到的焙烧粉与直径为5mm的PSZ球、乙醇、甲苯以及分散剂一起进行16小时的混合,并进行了粉碎。接着,对得到的粉碎粉添加溶解的粘合剂溶液,并进行4小时的混合,从而制作了片材成型用的浆料。将制作的浆料通过刮刀法在PET薄膜上以与给定的陶瓷层的厚度相应的厚度成型为片状,并切割为长条,然后丝网印刷了铂内部电极膏。另外,关于所制作的层叠元件的片材厚度,通过改变在片材成型时使用的刮刀的间隙而进行了控制。

[0155] 将印刷了铂内部电极膏的片材和未印刷铂内部电极膏的片材层叠给定片数,然后在150MPa的压力下进行压接,并进行切割,由此制作了未加工小片。未加工小片在大气中在 $550^{\circ}\text{C}$ 下进行24小时的热处理,由此进行了脱粘合剂处理。接着,将未加工小片与营造Pb氛围用的 $\text{PbZrO}_3$ 粉一起封入到矾土制的密闭匣钵,并在 $900 \sim 1300^{\circ}\text{C}$ 下烧成了4小时。处于本发明的范围内的试样能够在 $900 \sim 1250^{\circ}\text{C}$ 的温度下充分烧成。表1所示的作为比较例的试样编号1的试样在 $1400^{\circ}\text{C}$ 的高温下烧成之后,在 $1000^{\circ}\text{C}$ 下进行了1000小时的热处理。

[0156] 然后,用砂纸打磨小片的端面,并涂敷Ag外部电极膏,在 $750^{\circ}\text{C}$ 的温度下进行烧接

处理,从而得到了如图3所示的热电效应元件。

[0157] 对于陶瓷层的厚度为 $40\mu\text{m}$ 的元件,得到的元件的大小为大约 $L10.2\text{mm}\times W7.2\text{mm}\times T0.88$ 。此外,被内部电极层夹着的陶瓷层为19层,电极面积为 $49\text{mm}^2/\text{层}$ ,总电极面积为 $49\text{mm}^2\times 19$ 层。另外,在进行了元件的剖面研磨之后,使用扫描电子显微镜对通过以上得到的元件的陶瓷层的厚度进行了确认。

[0158] <评价>

[0159] (组成)

[0160] 使用高频电感耦合等离子体发光光谱分析法以及荧光X射线分析法对得到的元件的陶瓷组成进行了确认。

[0161] (晶体构造)

[0162] 为了对得到的元件的晶体构造进行评价,进行了粉末X射线衍射测定。从各批次随机地选择一个元件,用乳钵进行粉碎,然后获取了X射线衍射曲线。根据得到的X射线衍射曲线,确认了陶瓷的晶体构造是否为钙钛矿构造,此外,根据强度比估计了有无杂质相(主要为烧绿石相)和存在比率。将钙钛矿构造的存在比为0.95以上的情况视为主成分具有钙钛矿构造,钙钛矿构造的存在比小于0.95的情况则判断为存在异相。

[0163] (热电效应)

[0164] 用Kapton胶带将直径为 $50\mu\text{m}$ 的极细K热电偶粘附于元件表面的中央部,始终监控温度,用Ag膏在外部电极两端粘接施加电压用的引线,并使用高电压产生装置施加了电压。

[0165] 通过按如图4的(a)的曲线图所示的序列对试样施加电压,从而对热电效应进行了评价。即,首先,对试样施加电压,并按其原样地保持电压,接着,除去所施加的电压,保持该状态,反复该操作,并测定了热电效应的变化。在按这样的序列对铁电体施加了电压的情况下,在施加电压的工序中,与施加同时,试样温度上升,在保持施加状态的工序中,热逐渐地扩散,试样温度下降至与施加电压前相同的温度,在除去所施加的电压的工序中,与除去同时,试样温度下降,在保持非施加状态的工序中,试样温度逐渐地上升至原来的温度(参照图4的(b))。这是由于,铁电畴因施加电压、除去电压而变得一致或者紊乱,通过熵变化,从而可得到这样的吸热/发热效应(热电效应)。

[0166] 另一方面,在按如图4的(a)的曲线图所示的序列对反铁电体施加了电压的情况下,如图4的(c)所示,在特定的温度区域中,示出与铁电体相反的热电效应,即,示出在施加电压时温度下降(吸热)且在除去电压时温度上升(发热)的负的热量效应。

[0167] 关于绝热温度变化 $\Delta T$ ,在本实施例中,施加给定的电压,然后保持50秒钟的施加的状态,并测定了温度,接着,除去电压,然后保持50秒钟的未施加的状态,并测定了温度。将该序列重复了3次。在施加电压以及除去电压的序列中,始终测定元件的温度,并根据该温度变化求出了绝热温度变化 $\Delta T$ 。此外,对在 $-15^\circ\text{C}$ 下施加了 $8\text{MV}/\text{m}$ 以及 $15\text{MV}/\text{m}$ 的电场时的绝热温度变化 $\Delta T$ 的绝对值分别为 $0.8\text{K}$ 以上以及 $1.5\text{K}$ 以上的试样进行Go判定。将结果示于表1~表4。

[0168] 以下,示出上述的评价结果。另外,表中标注了“※”的试样为比较例,其它试样为实施例。

[0169] [表1]

试样 编号	(1-m)PbSc <sub>0.5-x</sub> Ta <sub>0.5+x</sub> O <sub>3</sub> -mPbMg <sub>0.5-y</sub> W <sub>0.5+y</sub> O <sub>3</sub>			绝热温度变化 $\Delta T$ 的 绝对值 (K)		-20°C~0°C 的 热量效应的符号和有无符号 反转	晶体构造
	m	x	y	8 MV/m	15 MV/m		
※ 1	1	0	0	0.1	0.15	负, 无反转	钙钛矿构造
※ 2	0	0	0	0.9	0.3	正, 无反转	钙钛矿构造
※ 3	0.55	0	0	0.5	1.2	正, 无反转	钙钛矿构造
4	0.6	0	0	1	2	正, 无反转	钙钛矿构造
5	0.7	0	0	1.3	2.5	正, 无反转	钙钛矿构造
6	0.8	0	0	1.5	2.7	正, 无反转	钙钛矿构造
7	0.9	0	0	1	2.2	负, 无反转	钙钛矿构造
8	0.95	0	0	0.8	1.5	负, 无反转	钙钛矿构造
※ 9	0.97	0	0	0.1	0.2	负, 有反转	钙钛矿构造

[0170]

[0171] [表2]

[0172]

试样编号	(1-m)PbSc <sub>0.5-x</sub> Ta <sub>0.5+x</sub> O <sub>3</sub> -mPbMg <sub>0.5-y</sub> W <sub>0.5+y</sub> O <sub>3</sub>			绝热温度变化 $\Delta T$ 的绝对值 (K)		晶体构造
	m	x	y	8 MV/m	15 MV/m	
10	0.6	0	0	1	2	钙钛矿构造
11	0.6	0.05	0.05	1	1.8	钙钛矿构造
※ 12	0.6	0.08	0.08	-	-	异相多
※ 13	0.6	0.1	0.1	0.5	1.4	钙钛矿构造
14	0.6	0.05	-0.05	1	2	钙钛矿构造
15	0.6	0.08	-0.08	1.1	1.9	钙钛矿构造
16	0.6	0.1	-0.1	1.1	2.1	钙钛矿构造
※ 17	0.6	0.1	-0.11	-	-	异相多
※ 18	0.6	0.11	-0.1	-	-	异相多
19	0.6	-0.05	-0.05	1	1.7	钙钛矿构造
※ 20	0.6	-0.08	-0.08	-	-	异相多
※ 21	0.6	-0.1	-0.1	-	-	异相多
22	0.6	-0.05	0.05	1	1.8	钙钛矿构造
23	0.6	-0.08	0.08	1	1.7	钙钛矿构造
24	0.6	-0.1	0.1	1	1.6	钙钛矿构造
※ 25	0.6	-0.1	0.11	-	-	异相多
※ 26	0.6	-0.11	0.1	-	-	异相多
27	0.6	0	0.05	1.1	1.7	钙钛矿构造
28	0.6	0	0.08	1	1.8	钙钛矿构造
29	0.6	0	0.1	1.1	1.7	钙钛矿构造
※ 30	0.6	0	0.11	-	-	异相多
31	0.6	0.05	0	1	1.7	钙钛矿构造
32	0.6	0.08	0	1	1.8	钙钛矿构造
33	0.6	0.1	0	1	1.9	钙钛矿构造
※ 34	0.6	0.11	0	-	-	异相多
35	0.6	0	-0.05	1	1.9	钙钛矿构造
36	0.6	0	-0.08	1.1	2.1	钙钛矿构造
37	0.6	0	-0.1	1	2	钙钛矿构造
※ 38	0.6	0	-0.11	-	-	异相多
39	0.6	-0.05	0	1	1.9	钙钛矿构造
40	0.6	-0.08	0	1	1.8	钙钛矿构造
41	0.6	-0.1	0	1	2	钙钛矿构造
※ 42	0.6	-0.11	0	-	-	异相多

[0173] [表3]

[0174]

试样编号	(1-m)PbSc <sub>0.5-x</sub> Ta <sub>0.5+x</sub> O <sub>3</sub> -mPbMg <sub>0.5-y</sub> W <sub>0.5+y</sub> O <sub>3</sub>			绝热温度变化 $\Delta T$ 的绝对值 (K)		晶体构造
	m	x	y	8 MV/m	15 MV/m	
43	0.8	0	0	1.5	2.7	钙钛矿构造
44	0.8	0.05	0.05	1.3	2.5	钙钛矿构造
※ 45	0.8	0.08	0.08	-	-	异相多
※ 46	0.8	0.1	0.1	0.6	1.4	钙钛矿构造
47	0.8	0.05	-0.05	1.1	2.3	钙钛矿构造
48	0.8	0.08	-0.08	1.2	2.5	钙钛矿构造
49	0.8	0.1	-0.1	1.2	2.6	钙钛矿构造
※ 50	0.8	0.1	-0.11	-	-	异相多
※ 51	0.8	0.11	-0.1	-	-	异相多
52	0.8	-0.05	-0.05	1.1	2.6	钙钛矿构造
※ 53	0.8	-0.08	-0.08	-	-	异相多
※ 54	0.8	-0.1	-0.1	-	-	异相多
55	0.8	-0.05	0.05	1	2.2	钙钛矿构造
56	0.8	-0.08	0.08	1.5	2.4	钙钛矿构造
57	0.8	-0.1	0.1	1.4	2.6	钙钛矿构造
※ 58	0.8	-0.1	0.11	-	-	异相多
※ 59	0.8	-0.11	0.1	-	-	异相多
60	0.8	0	0.05	1.2	2.5	钙钛矿构造
61	0.8	0	0.08	1.5	2.9	钙钛矿构造
62	0.8	0	0.1	1.4	2.7	钙钛矿构造
※ 63	0.8	0	0.11	-	-	异相多
64	0.8	0.05	0	1.6	2.6	钙钛矿构造
65	0.8	0.08	0	1.5	2.6	钙钛矿构造
66	0.8	0.1	0	1.7	2.8	钙钛矿构造
※ 67	0.8	0.11	0	-	-	异相多
68	0.8	0	-0.05	1.5	2.7	钙钛矿构造
69	0.8	0	-0.08	1.6	2.6	钙钛矿构造
70	0.8	0	-0.1	1.7	2.6	钙钛矿构造
※ 71	0.8	0	-0.11	-	-	异相多
72	0.8	-0.05	0	1.5	2.6	钙钛矿构造
73	0.8	-0.08	0	1.4	2.5	钙钛矿构造
74	0.8	-0.1	0	1.3	2.4	钙钛矿构造
※ 75	0.8	-0.11	0	-	-	异相多

[0175] [表4]

试样编号	(1-m)PbSc <sub>0.5-x</sub> Ta <sub>0.5+x</sub> O <sub>3</sub> -mPbMg <sub>0.5-y</sub> W <sub>0.5+y</sub> O <sub>3</sub>			绝热温度变化 $\Delta T$ 的绝对值 (K)		晶体构造
	m	x	y	8 MV/m	15 MV/m	
76	0.95	0	0	0.8	1.5	钙钛矿构造
77	0.95	0.05	0.05	1.5	1.6	钙钛矿构造
※ 78	0.95	0.08	0.08	-	-	异相多
※ 79	0.95	0.1	0.1	0.3	发生元件击穿	异相多
80	0.95	0.05	-0.05	1.4	1.9	钙钛矿构造
81	0.95	0.08	-0.08	1	1.8	钙钛矿构造
82	0.95	0.1	-0.1	0.8	1.6	钙钛矿构造
※ 83	0.95	0.1	-0.11	-	-	异相多
※ 84	0.95	0.11	-0.1	-	-	异相多
85	0.95	-0.05	-0.05	0.9	1.6	钙钛矿构造
※ 86	0.95	-0.08	-0.08	-	-	异相多
※ 87	0.95	-0.1	-0.1	-	-	异相多
88	0.95	-0.05	0.05	1	1.7	钙钛矿构造
89	0.95	-0.08	0.08	0.9	1.8	钙钛矿构造
[0176] 90	0.95	-0.1	0.1	1	1.7	钙钛矿构造
※ 91	0.95	-0.1	0.11	-	-	异相多
※ 92	0.95	-0.11	0.1	-	-	异相多
93	0.95	0	0.05	1.1	1.9	钙钛矿构造
94	0.95	0	0.08	0.9	1.8	钙钛矿构造
95	0.95	0	0.1	0.9	1.6	钙钛矿构造
※ 96	0.95	0	0.11	-	-	异相多
97	0.95	0.05	0	0.8	1.6	钙钛矿构造
98	0.95	0.08	0	0.9	1.6	钙钛矿构造
99	0.95	0.1	0	0.8	1.5	钙钛矿构造
※ 100	0.95	0.11	0	-	-	异相多
101	0.95	0	-0.05	0.8	1.5	钙钛矿构造
102	0.95	0	-0.08	0.9	1.6	钙钛矿构造
103	0.95	0	-0.1	0.9	1.6	钙钛矿构造
※ 104	0.95	0	-0.11	-	-	异相多
105	0.95	-0.05	0	0.9	1.6	钙钛矿构造
106	0.95	-0.08	0	0.8	1.5	钙钛矿构造
107	0.95	-0.1	0	0.9	1.5	钙钛矿构造
※ 108	0.95	-0.11	0	-	-	异相多

[0177] 将试样编号1所示的以往的PMW的铁电特性示于图5,将热电效应示于图6以及图7。如图5所示,以往的PMW示出如下的对反铁电体而言特征性的双重滞后,即,若电场强度变大,则从阈值电压(大约15MV/m)起电极化急剧地变大,在更高的电场强度下电极化饱和。阈值电压在15°C下为大约15MV/m,但是若温度下降,则阈值电压变大,变得需要更大的电场。

[0178] 图6示出在15°C下一边改变电场强度一边测定的绝热温度变化  $\Delta T$ ,图7示出将电场强度固定为20MV/m而一边改变温度一边测定的绝热温度变化  $\Delta T$ 。如图6所示,在15°C下,得到了在施加电场时吸热且在除去电场时发热的负的热量效应。但是,若着眼于绝热温度变化  $\Delta T$ 和电场强度的关系,则可确认,在低电场下几乎不示出热电效应,从阈值电压附近开始,绝热温度变化  $\Delta T$ 逐渐地变大。也就是说,可确认,虽然通过PMW可得到负的热量效应,但是若不施加12MV/m以上的大电场,则得不到充分的热电效应。因此,如果是PMW,则不仅

需要高的电场强度,而且难以改变电场强度来控制其热量效应。

[0179] 如图7所示,若着眼于绝热温度变化 $\Delta T$ 的温度依赖性,则可确认,在 $0^{\circ}\text{C}$ 以下的温度下,即使在 $20\text{MV/m}$ 的电场强度下,可得到的热量效应也非常小。关于PMW,因为转变温度在 $20^{\circ}\text{C}$ 附近,所以在转变温度附近的 $20^{\circ}\text{C}$ 下绝热温度变化 $\Delta T$ 的符号变化,在 $20^{\circ}\text{C}$ 以上可得到在施加电压时发热并且在除去电压时吸热的正的热量效应。像这样,如果是反铁电体,则在跨越转变温度的温度区域中热量效应的符号反转,因此非常难以控制。因此,如果只是降低反铁电体的转变温度,则在假定使用的温度范围内有可能产生热量效应的符号会反转这样的问题。

[0180] 在图8示出以往已知的试样编号2所示的PST的热电效应。PST与PMW不同,在全部的温度范围内可得到正的热量效应,在作为转变温度的 $20^{\circ}\text{C}$ 附近绝热温度变化 $\Delta T$ 极大化,可得到非常优异的热量效应。但是,在 $0^{\circ}\text{C}$ 以下,该效应急剧地下降,在低的温度下未能得到充分的效应。

[0181] 在表1示出以上制作的试样的特性试验结果。具体地,表1示出在式(1)中将 $x$ 以及 $y$ 的值固定为0且将 $m$ 变更为各种值的试样的热电效应。具有表1所示的组成的试样进行XRD测定的结果是,全部都是主成分具有所希望的钙钛矿构造,且异相少。

[0182] 以往已知的试样编号1所示的PMW以及试样编号2所示的PST在 $-15^{\circ}\text{C}$ 下的热电效应低,绝热温度变化小于 $1.5\text{K}$ 。另一方面,在本发明的范围内的组成的试样中,在施加 $8\text{MV/m}$ 以及 $15\text{MV/m}$ 的电场时绝热温度变化的绝对值分别为 $0.8\text{K}$ 以及 $1.5\text{K}$ 以上。

[0183] 此外,如果是 $m$ 在 $0.6 \leq m \leq 0.8$ 的范围内的试样,则在施加 $15\text{MV/m}$ 的电场强度时,在 $-20^{\circ}\text{C} \sim 0^{\circ}\text{C}$ 的范围内示出正的热量效应,在该温度范围内无符号的反转。如果是 $m$ 在 $0.8 < m \leq 0.95$ 的范围内的试样,则在该温度范围、电场强度下示出负的热量效应,但是无符号的反转。

[0184] 在图9示出试样编号2和试样编号6的施加 $15\text{MV/m}$ 的电场时的绝热温度变化的温度依赖性。(另外,如图7所示,关于试样编号1的试样,以更大的电场强度( $20\text{MV/m}$ )测定绝热温度变化的结果是,在 $0^{\circ}\text{C}$ 以下的温度范围内,其热电效应小,因此这里省略了比较。)

[0185] 如图9所示,如果是本发明的范围内的试样编号6的试样,则在 $0^{\circ}\text{C}$ 至 $-50^{\circ}\text{C}$ 这样的室温以下的宽的温度范围内可得到优异的绝热温度变化。因此可知,本公开的陶瓷适合于例如冰箱、冰柜等要求在低温下驱动用途。

[0186] 在 $m$ 的值小于 $0.6$ 的情况下,铁电体转变温度未充分下降,在 $m$ 大于 $0.95$ 的情况下,转变温度未充分下降,除此以外,未能降低反铁电性的阈值电压,因此可认为低温、低电场下的绝热温度变化变小了。

[0187] 表2、表3以及表4分别示出 $m=0.6$ 、 $m=0.8$ 以及 $m=0.95$ 的情况下的由式(1)表示的陶瓷的热电效应的测定结果。

[0188] 关于 $m$ 在本发明的范围内的试样,在 $x$ 、 $y$ 均为0附近时最稳定,具有所希望的晶体构造的物质为接近 $100\%$ 的比例。即使在 $x$ 、 $y$ 均不是0附近的情况下,也不生成异相,但是若大幅偏离0,则异相的比例增加,或者绝缘性下降,在施加电场时发生了元件击穿(参照表2~表4的晶体构造一栏)。但是,只要是本发明的范围内的组成,主成分就可实现所希望的构造,在 $-15^{\circ}\text{C}$ 下施加 $8\text{MV/m}$ 以及 $15\text{MV/m}$ 的电场时,绝热温度变化的绝对值分别为 $0.8\text{K}$ 以及 $1.5\text{K}$ 以上。

[0189] 在图10示出在表2中特性试验的结果成为Go判定的x以及y的组成范围。如图10所示,可确认,处于本发明的范围内的陶瓷在特性试验中成为Go判定。另外,关于表3以及表4,也示出与图10同样的结果。

[0190] 产业上的可利用性

[0191] 本公开的热电效应元件能够显现高的热电效应,因此例如能够用作电动汽车或者混合动力车、空调(例如,用于电动汽车或者混合动力车的空调、用作热泵的空调等)、冰箱或者冰柜等中的热管理元件,此外,能够用作各种电子设备(例如,热对策问题显著化的便携式电话、智能电话、平板终端、硬盘驱动器或数据服务器等小型电子设备、或者个人计算机(PC)等)的冷却设备。

[0192] 附图标记说明

[0193] 1:热电效应元件;

[0194] 2a、2b:电极层;

[0195] 4:陶瓷层;

[0196] 6:层叠体;

[0197] 8a、8b:外部电极。

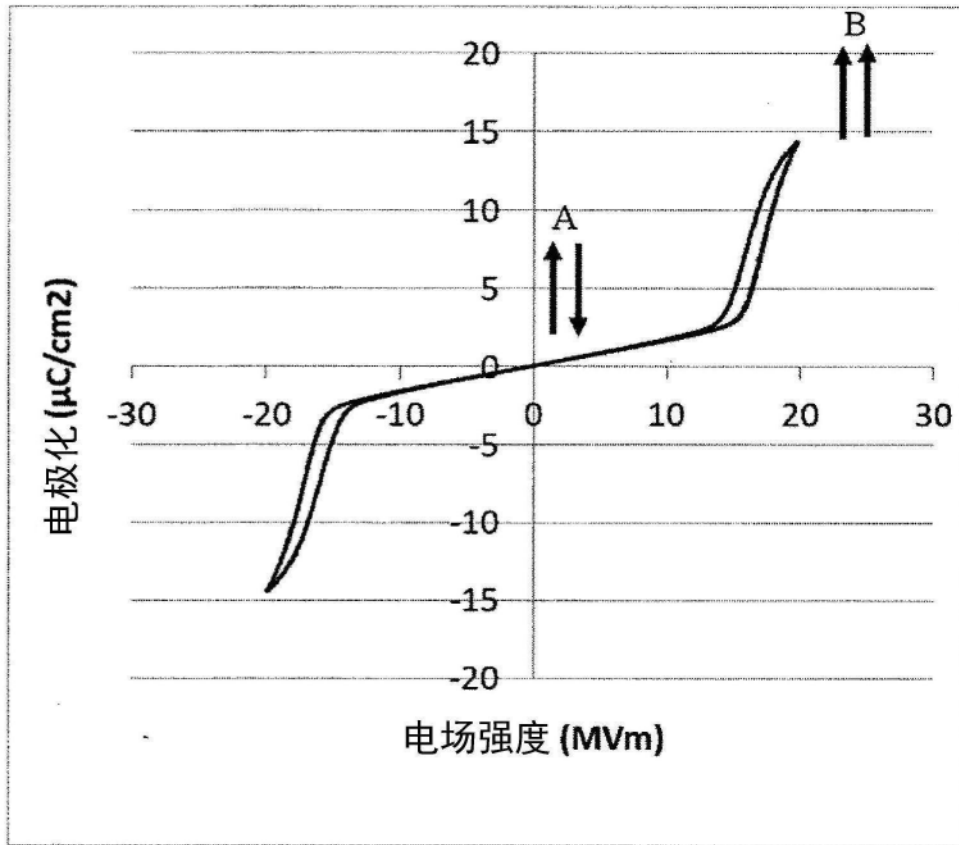


图1

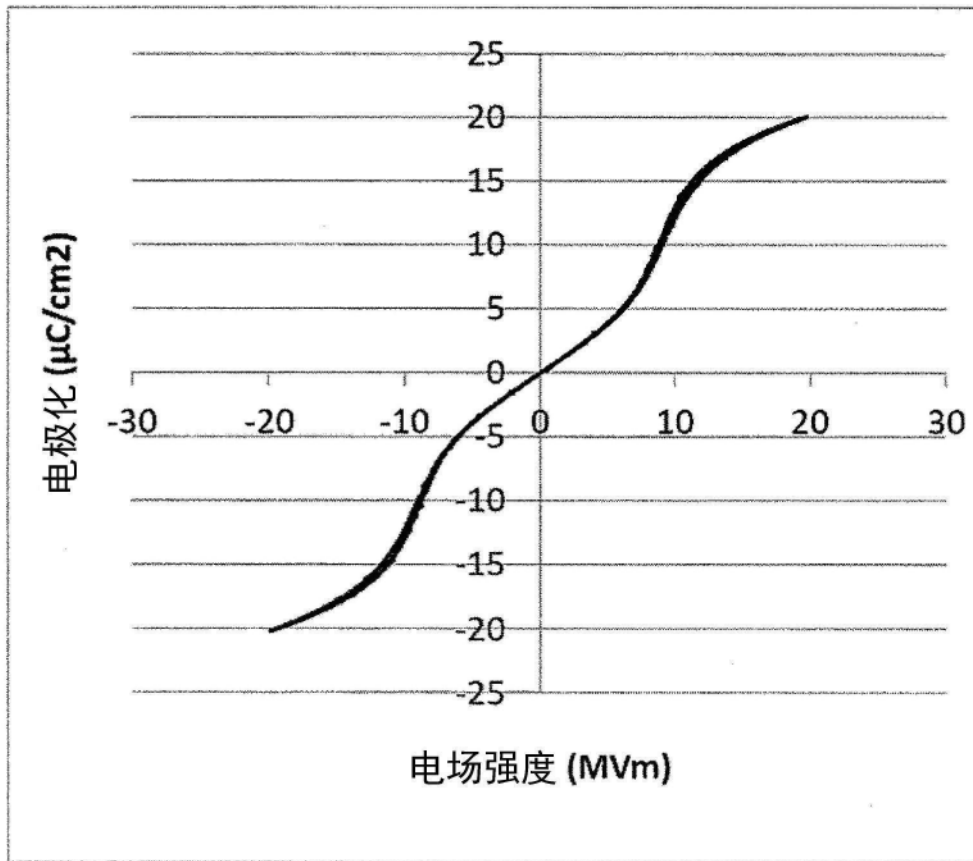


图2

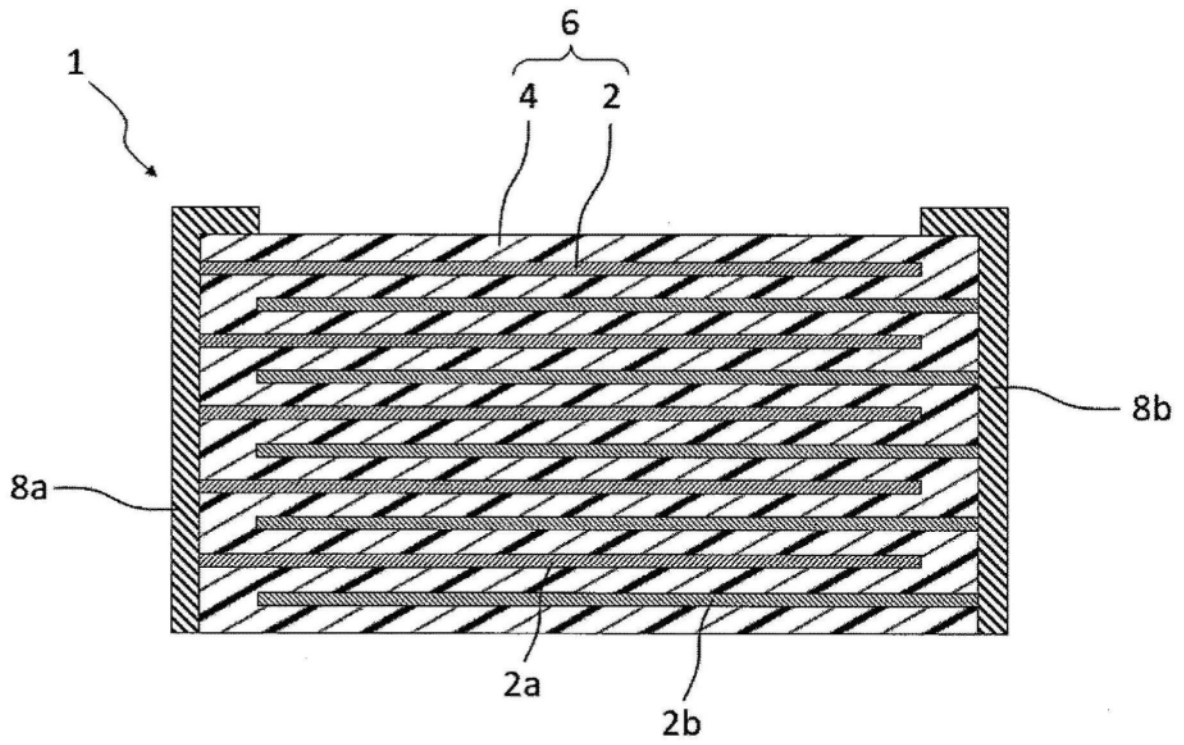


图3

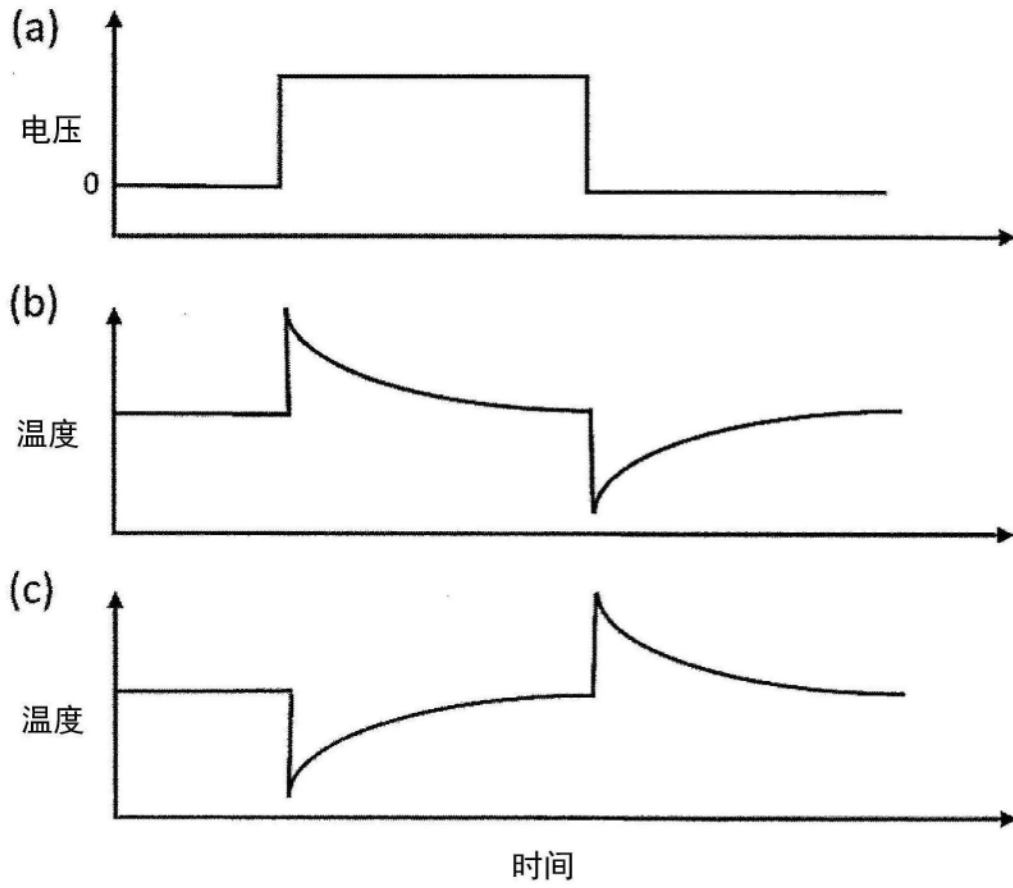


图4

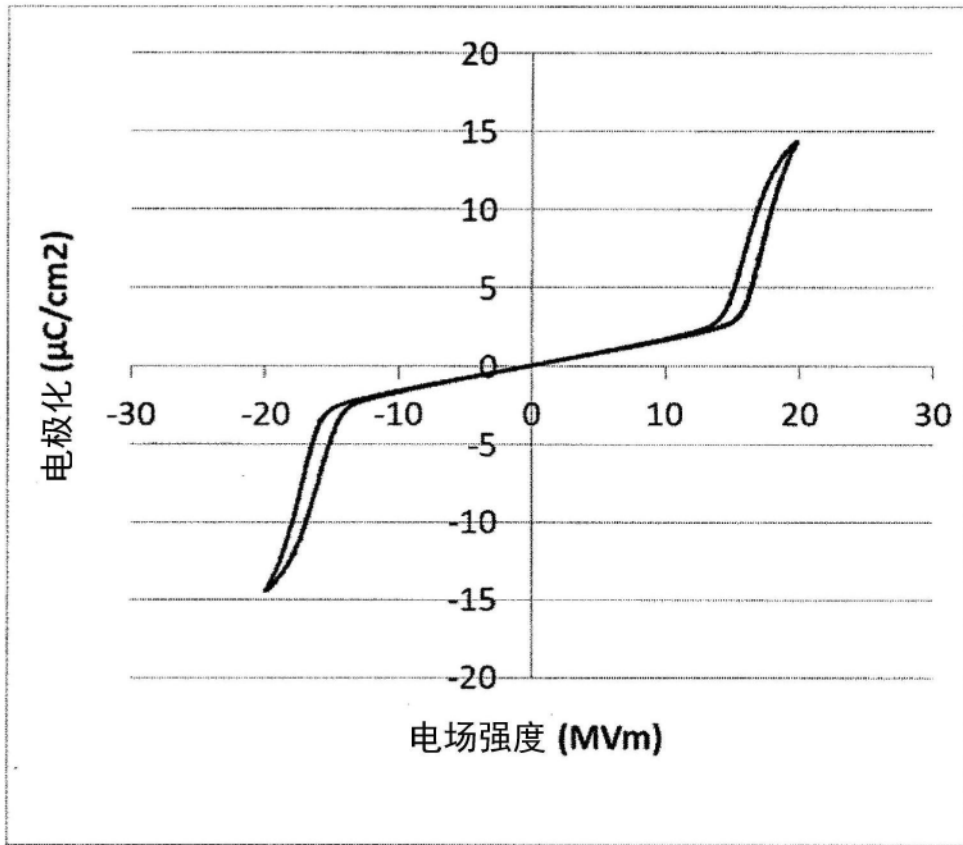


图5

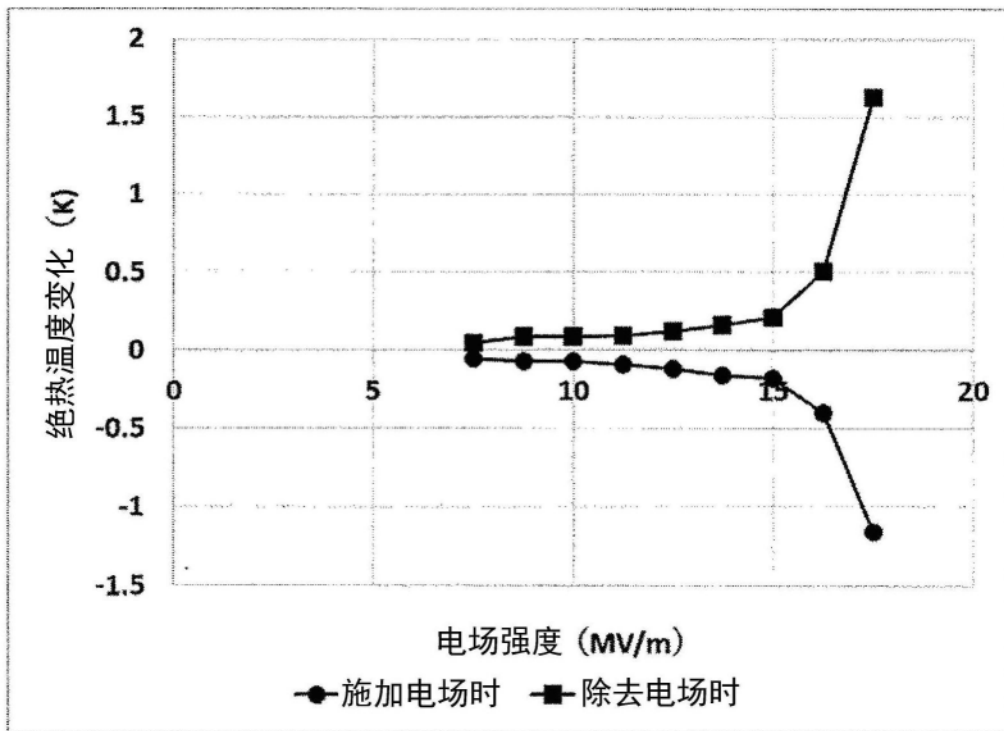


图6

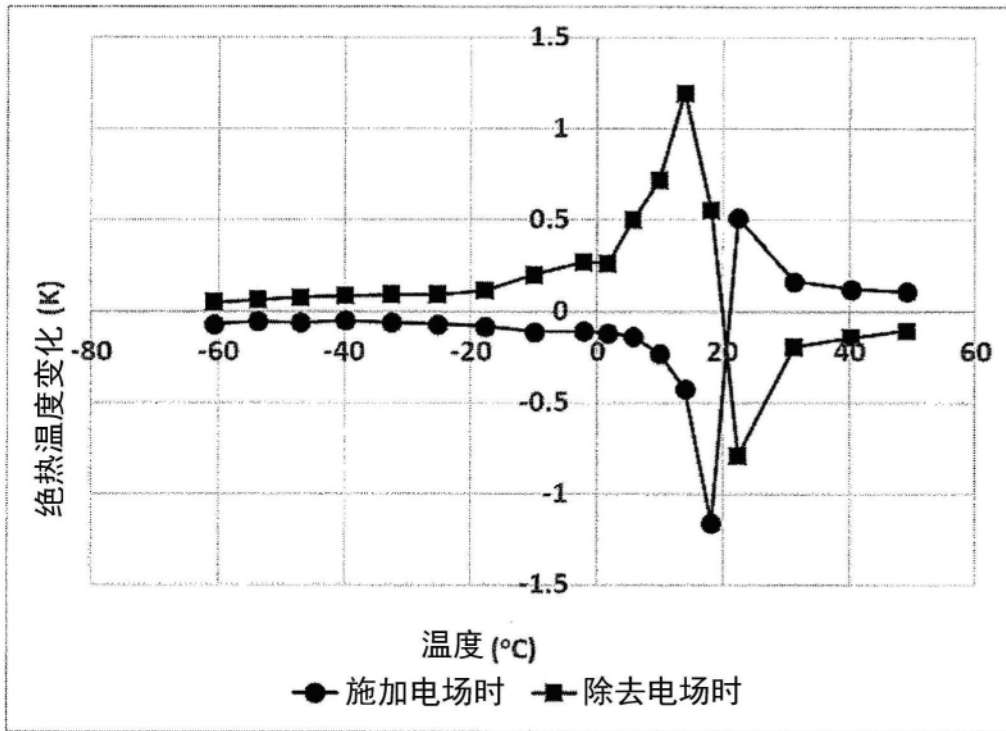


图7

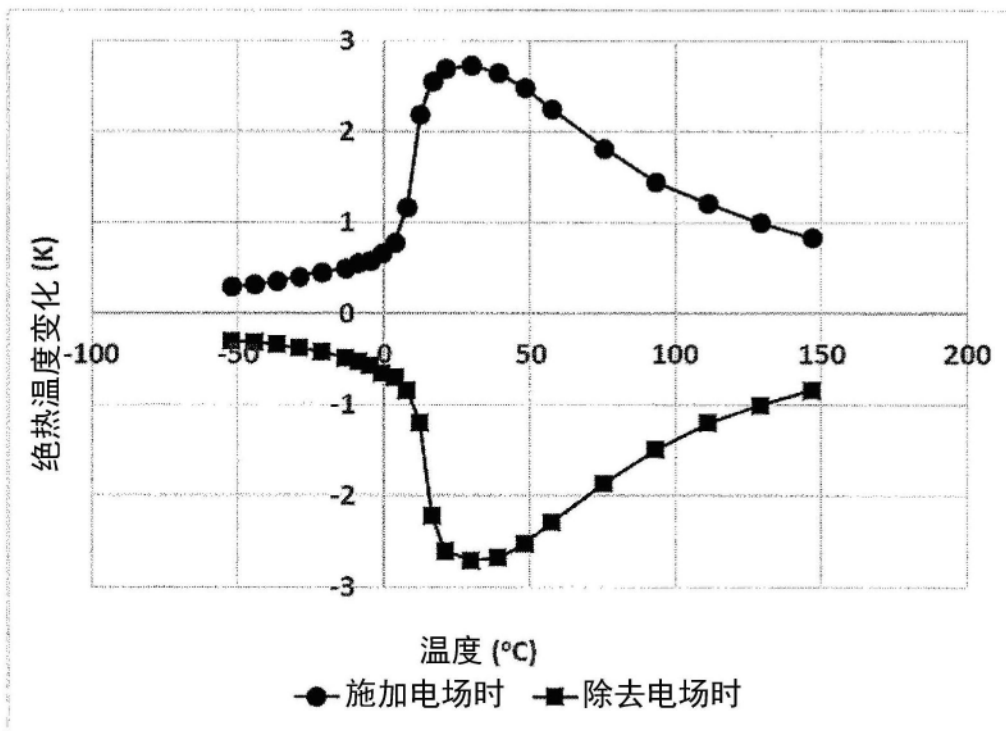


图8

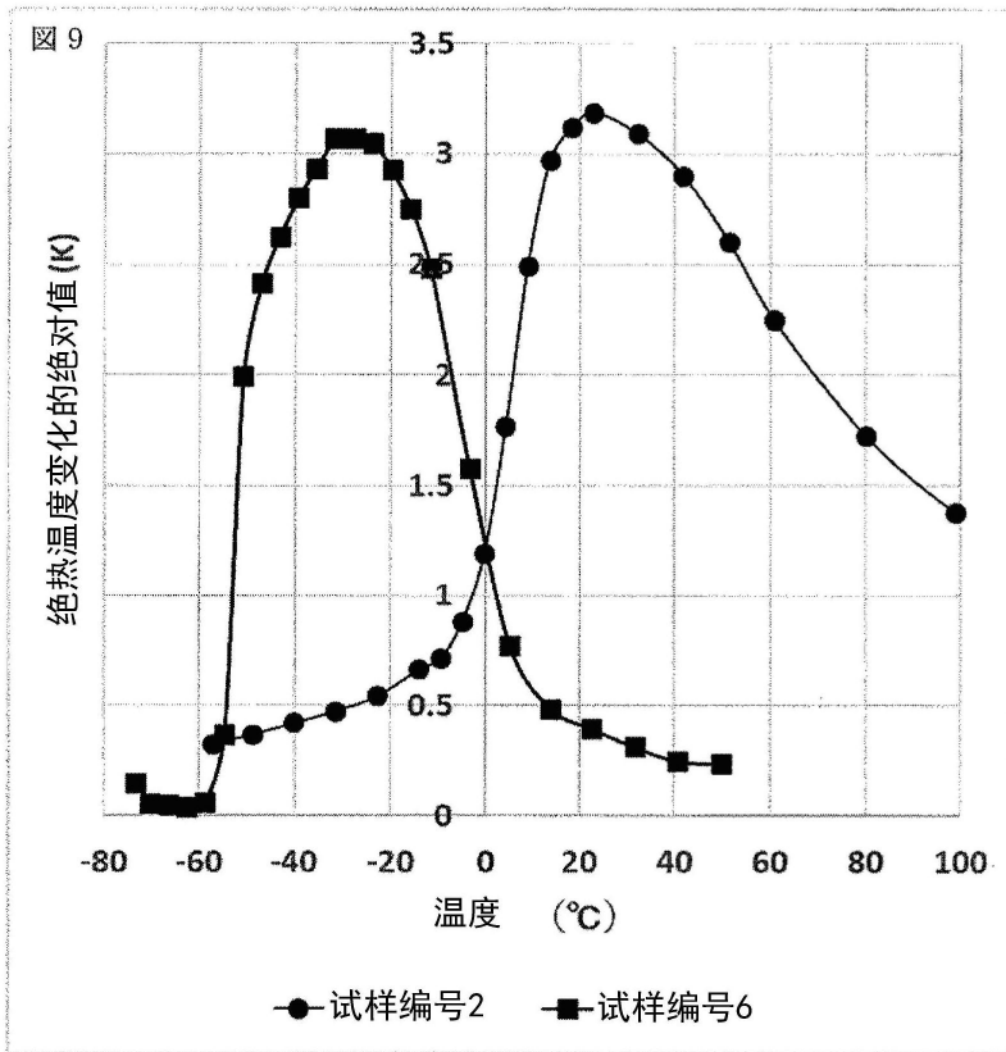


图9

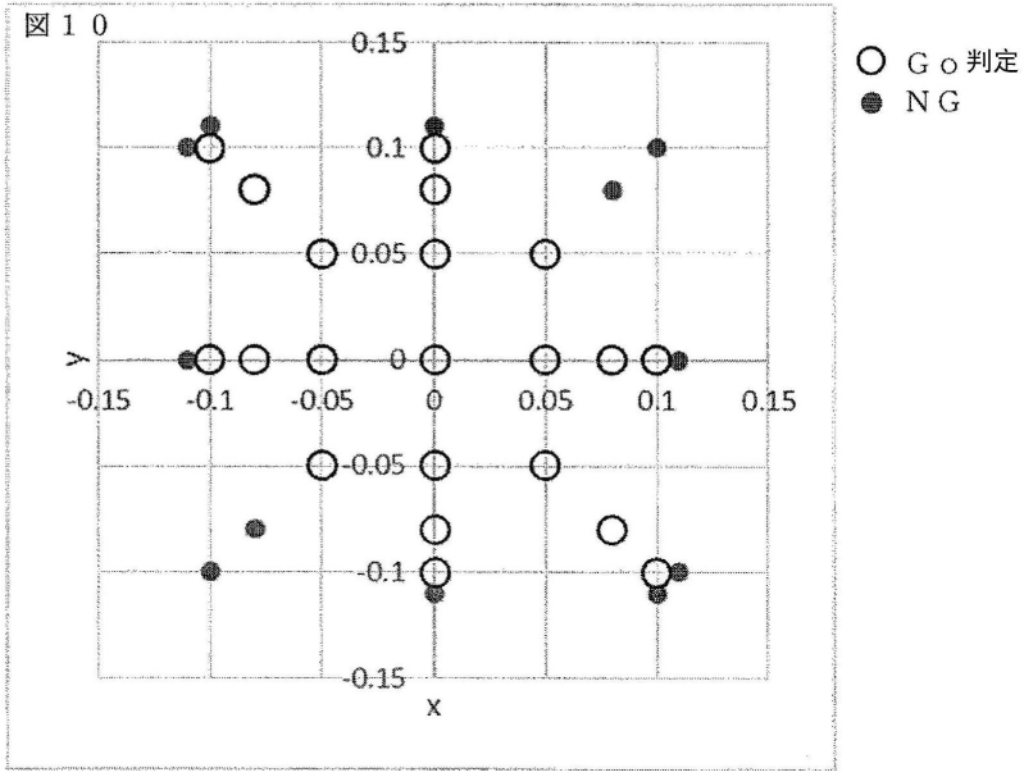


图10