

**А.С. Анохин¹, П.Ю. Белявский¹, А.А. Семенов¹, А.В. Еськов²,
В.В. Кучерук², И.Л. Мыльников¹, О.В. Пахомов², А.И. Дедык¹**

¹Санкт-Петербургский государственный электротехнический
университет «ЛЭТИ»

²Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет
информационных технологий, механики и оптики

Исследование тепловых эффектов в сегнетоэлектрических материалах

Предоставлены результаты исследования электрокалорического эффекта в керамических сегнетоэлектрических конденсаторах на основе BST и PMN-PT. Величина обнаруженного ЭКЭ составляет ~0.2K при напряженности 20 кВ/см вблизи фазовых переходов.

Ключевые слова: сегнетоэлектрики, электрокалорический эффект, титанат бария-стронция.

В современной электронике СВЧ сегнетоэлектрики являются одной из важнейших составляющих. Широкое применение сегнетоэлектриков связано с рядом их преимуществ, таких как нелинейная зависимость диэлектрической проницаемости от напряженности электрического поля, аномально высокая величина диэлектрической проницаемости вблизи фазового перехода, химическая и радиационная устойчивость, компактность устройств на их основе и их высокое быстродействие. Однако использование сегнетоэлектриков в СВЧ технике ограничено в связи с высокими диэлектрическими потерями в сегнетоэлектриках в области высоких частот и с их температурной нестабильностью. Компоненты СВЧ электроники, основанные на сегнетоэлектриках, при работе нагреваются, в результате чего их диэлектрическая проницаемость изменяется. Это приводит к изменению дисперсии материала, соответственно частотные свойства компонента меняются. В результате это может приводить к изменению амплитудно-частотных и фазовых характеристик всей цепи. Вследствие этого одной из актуальных проблем СВЧ электроники является проблема термостабилизации компонентов, составляющих устройство.

Эта задача может быть решена двумя способами: первый способ предполагает использование сегнетоэлектриков с размытым по температуре фазовым переходом, так называемых релаксорных сегнетоэлектриков, в таких материалах отклонение температуры материала не приводит к существенному изменению дисперсии; второй способ подразумевает использование охлаждения. Пассивный метод охлаждения достаточно экономичен, однако малоэффективен и не предполагает возможности управления изменением температуры компонента, так же он плохо сочетается с тенденциями к миниатюризации компонентов электроники. Активный метод основан на использовании различных охлаждающих устройств, потребляющих энергию внешнего источника и позволяющих управлять процессом отвода тепла от компонента. Такой подход позволяет при прочих равных получить значительно более высокую мощность охлаждения, однако зачастую КПД существующих охлаждающих устройств достаточно низок, в результате чего энергопотребление конечного прибора заметно возрастает.

Существующие системы активного охлаждения можно разделить на 4 вида:

1) Компрессионные охладители широко распространены в технике, они достаточно громоздки, несмотря на то, что КПД реально существующих систем сравнительно высок, это связано с хорошо развитой технологией их производства.

2) Системы твердотельного охлаждения, основанные на термоэлектрических эффектах, в первую очередь в полупроводниках. Основным представителем такого типа устройств является элемент Пельтье. Основным достоинством таких систем является возможность создания миниатюрных охлаждающих элементов, которые могут быть интегрированы в СВЧ устройства, кроме того они могут обеспечивать как охлаждение, так и нагрев. В то же время КПД элементов Пельтье достаточно мал, а также при работе они потребляют сравнительно высокие токи, так же их мощность ограничена.

3) Системы твердотельного охлаждения, основанные на калорических эффектах в нелинейных диэлектриках. Сюда относятся охладители, основанные на электрокалорическом эффекте в сегнетоэлектриках, на магнитокалорическом эффекте в ферромагнетиках, на механокалорическом эффекте в пьезоэлектриках и на комбинациях вышеперечисленных эффектов в мультиферроиках. Наиболее перспективным с точки зрения СВЧ электроники методом охлаждения является охлаждение на основе электрокалорического эффекта в сегнетоэлектриках. Впервые использование ЭКЭ для охлаждения было предложено в работе [1]. Такой метод обеспечивает высокий теоретический КПД [2], так же он позволяет изготавливать миниатюрные охлаждающие системы, основанные на применении многослойных конденсаторов (MLC). Еще одним преимуществом охладителей на основе ЭКЭ применительно к СВЧ электронике является то, что изготавливать охладитель и само устройство можно в ходе одного производственного цикла, что позволяет снизить стоимость внедрения технологии и обеспечить невысокую стоимость производства охладителей.

Основной задачей данного исследования являлось измерение величины ЭКЭ в керамике на основе твердого раствора титаната бария-стронция (BST) и магнониобата свинца-титаната свинца (PMN-PT). Выбор BST для исследования обусловлен широким его распространением в микроэлектронике СВЧ, высокой диэлектрической проницаемостью и вариативностью свойств в зависимости от выбранной стехиометрии. Выбор PMN-PT для исследования обусловлен высокой величиной адиабатного изменения температуры и более размытым по температуре, по сравнению с BST, фазовым переходом [3].

Наиболее привлекательным является исследование ЭКЭ в пленках, так как в них легко создать поля с напряженностью в сотни кВ/см, благодаря этому величина ЭКЭ оказывается достаточно высокой. При исследовании ЭКЭ в пленках как правило используют косвенный метод измерения, то есть рассчитывают ожидаемый ЭКЭ на основании температурных и полевых зависимостей диэлектрической проницаемости. Оценка адиабатного изменения температуры, как правило, проводится на основании выражения:

$$\Delta T = \frac{2\pi T}{C \cdot C_p} (P_2^2 - P_1^2) \quad (1)$$

или аналогичных выражений.

Такой метод в значительной степени несовершенен, так как он не учитывает ряд факторов, в том числе температурную зависимость теплоемкости пленок. Ввиду этого

предпочтительными являются прямые измерения температуры при зарядке-разрядке сегнетоэлектрика, однако при исследовании пленок возникает ряд технических трудностей, из-за которых величина ЭКЭ оказывается заниженной и неточной, этих проблем можно частично избежать, используя сложные системы крепления пленок и терморезисторов [4], [5]. Поэтому, с точки зрения экспериментальных исследований оптимально проводить прямые измерения в объемных сегнетоэлектрических конденсаторах. Несмотря на то, что при этом требуются источники напряжения в несколько кВ, результаты измерения температуры получаются более точными, а конструкция измерительного стенда остается достаточно простой. Так же следует отметить, что в тонких пленках ввиду наличия механических напряжений в поперечной плоскости диэлектрическая проницаемость пленки и объемного образца отличаются. Сравнивая данные из различных работ, например, из [6] и [7], можно отметить, что диэлектрическая проницаемость пленок оказывается при равных условиях ниже диэлектрической проницаемости объемных образцов. Так же следует учитывать, что фазовый переход в пленках оказывается более размытым по температуре по сравнению с фазовыми переходами в объемных образцах, это главным образом связано с более высокой однородностью в керамике по сравнению с пленками.

Объектом исследования были сегнетоэлектрические конденсаторы из BST и PMN-PT. Толщина конденсаторов составляла 500 мкм. Электроды были созданы с помощью электропроводящей пасты на основе серебра.

Первоначально были измерены температурные зависимости емкости $C(T)$, пропорциональные зависимости $\varepsilon(T)$. Эти измерения позволили определить положение фазового перехода для конкретных образцов и оценить область, в которой ЭКЭ будет максимальным (область, где кривая имеет наибольшую крутизну). Результаты измерений приведены на рисунке 1:

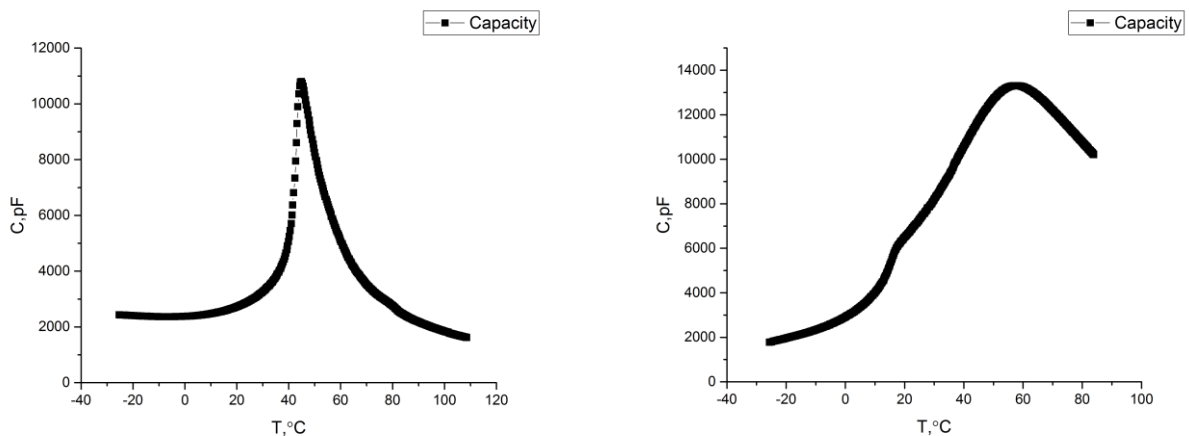


Рисунок 1. Температурные зависимости емкости конденсаторов на основе керамик BST (а) и PMN-PT (б).

На электроды периодически подавались импульсы с амплитудой 1 кВ со скважностью 0.5 и с частотой 20 мГц. Такая амплитуда импульсов позволяла получить напряженность в

сегнетоэлектрике 20 кВ/см. Частота подбиралась исходя из теплоемкости образцов и из их электрической емкости. В ряде работ, в том числе в работе [8] показано, что увеличение частоты импульсов повышает скорость охлаждения. Температура образца снималась с помощью термопары и нановольтметра. Фрагмент временной диаграммы температуры, снимаемой с образца, показан на рисунке 2:

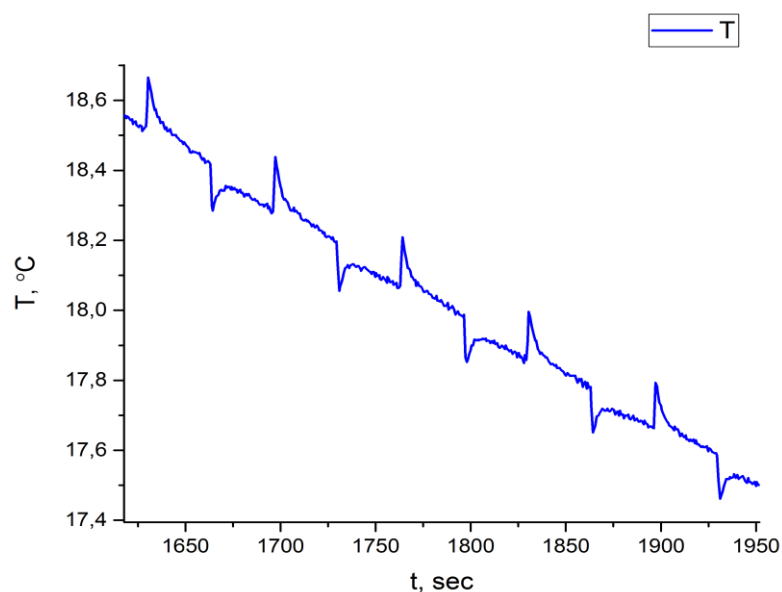


Рисунок 2. Временная диаграмма температуры образца $T(t)$.

На основании полученного температурного профиля была рассчитана зависимость адиабатного измерения температуры за счет ЭКЭ от температуры. Измерения проводились в процессе внешнего нагрева и внешнего охлаждения структуры, при этом скорость внешнего изменения температуры мала по сравнению с изменением температуры образца за счет ЭКЭ.

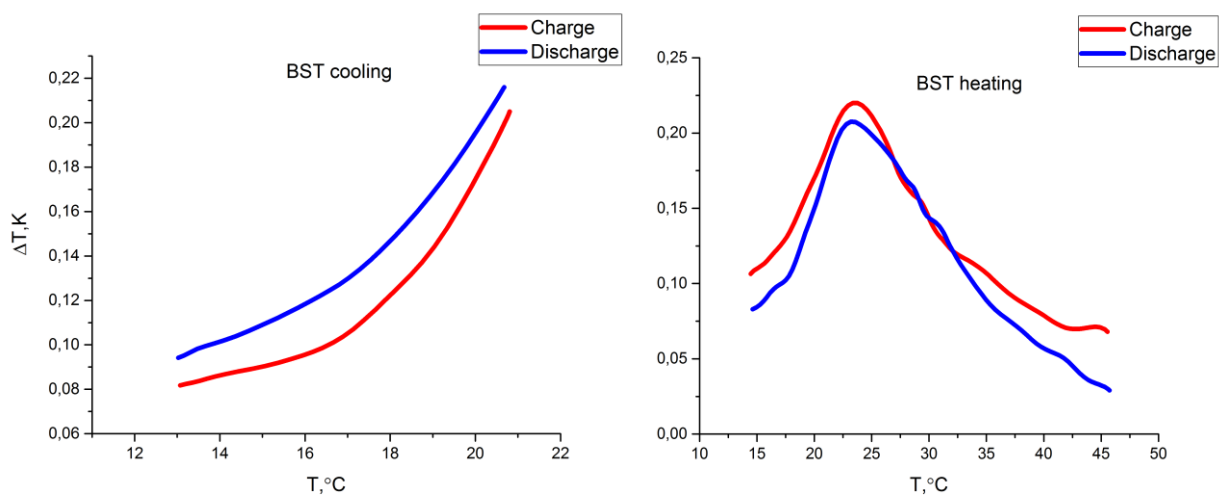


Рисунок 3. Температурная зависимость величины электрокалорического эффекта $\Delta T(T)$, измеренная при охлаждении (а) и при нагреве (б) образца для зарядки и разрядки.

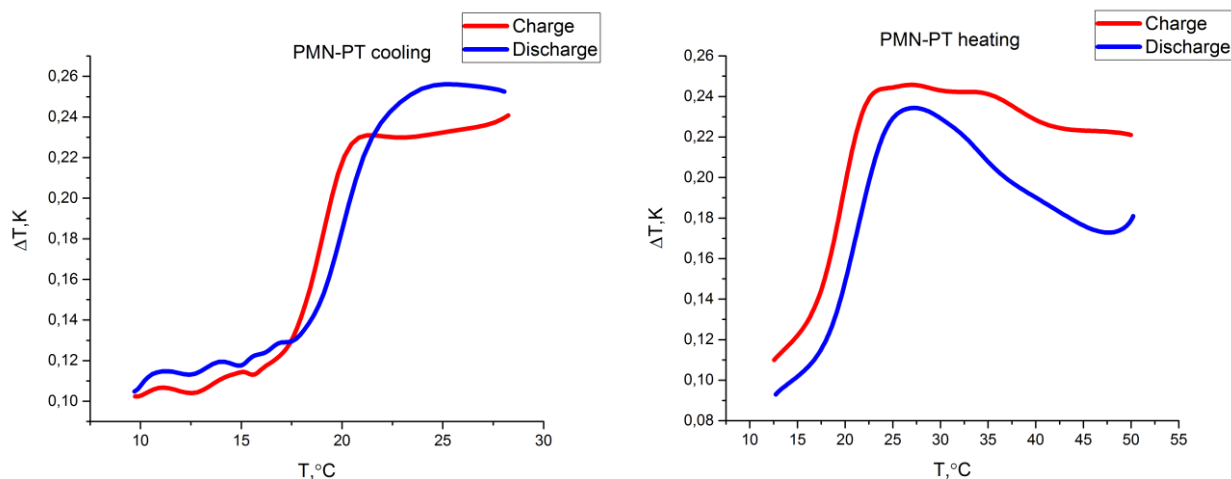


Рисунок 4. Температурная зависимость величины электрокалорического эффекта $\Delta T(T)$, измеренная при охлаждении (а) и при нагреве (б) образца для зарядки.

Из приведенных зависимостей следует, что в парафазе адиабатное изменение температуры при разрядке превышает изменение температуры при зарядке, то есть в ограниченном диапазоне температур возможно охлаждение за счет ЭКЭ без применения тепловых ключей, что обеспечивает низкие потери энергии при охлаждении.

Так же можно отметить, что в сегнетофазе наблюдается аналогичный эффект, что позволяет обеспечивать контролируемый нагрев, это позволяет обеспечивать точную подстройку температуры. Это дает возможность обеспечения высокой температурной стабильности.

Исследование выполнено при поддержке гранта Президента РФ для молодых ученых-кандидатов наук МК-6229.2015.8.

Библиографический список

1. Бродянский В.М., Синявский Ю.В. О возможности создания холодильных установок на основе электрокалорического эффекта // Холодильная техника. – 1982. – № 7. – С.24-29.
2. Пахомов О.В. Термодинамическая оценка эффективности охлаждения посредством электрокалорической твердотельной линии / О.В. Пахомов, С.Ф. Карманенко, А.А. Семенов, А.С. Старков, А.В. Еськов // Журнал технической физики. —2010. — Т. 80, Вып. 8. — С. 80-85.
3. Shebanovs, L., Borman, K., Lawless, W.N., Kalvane, A.: Electrocaloric Effect in Some Perovskite Ferroelectric Ceramics and Multilayer Capacitors. *Ferroelectrics* 273, 137-142 (2002).
4. Lu, S. G., Rožič, B., Zhang, Q. M., Kutnjak, Z. & Neese, B. Enhanced electrocaloric effect in ferroelectric poly(vinylidene-fluoride/trifluoroethylene) 55/45 mol% copolymer at ferroelectric–paraelectric transition. *Appl. Phys. Lett.* 98, 122906 (2011).
5. Lu, S. G. et al. Comparison of directly and indirectly measured electrocaloric effect in relaxor ferroelectric polymers. *Appl. Phys. Lett.* 97, 202901 (2010).
6. Swartz, S.L., Shrout, T.R., Schulze, W.A., Cross, L.E.: *J. Am. Ceram. Soc.* 67 (1984).
7. Saranya D. Electrocaloric effect of PMN–PT thin films near morphotropic phase boundary. / D. Saranya, Ayan Roy Chaudhuri, Jayanta P., S B Krupa-nidhi//*Bull. Mater. Sci.* —2009. —Vol. 32. — N. 3. —P. 259–262.
8. Еськов А.В. Моделирование твердотельного охладителя с электрокалорическими элементами / А.В. Еськов, С.Ф. Карманенко, О.В. Пахомов, А.С. Старков // *Физика твердого тела.* — 2009. — Т. 51, Вып. 8. —С. 1483-1486.