

# Динамический метод измерения пирокэффициентов сегнетоэлектрических конденсаторных структур

А.П. Буровихин, И.Л. Мыльников, А.И. Дедык, П.Ю. Белявский, Ю.В. Павлова

Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ»

**Аннотация:** предложен динамический метод измерения пирозлектрических коэффициентов по пирооткликам напряжения для керамических плоскопараллельных структур на основе сегнетоэлектриков. Модуляция температуры образцов обеспечивалась импульсами лазерного излучения. Приведены результаты температурных измерений пирокэффициентов керамических образцов титанатов бария – стронция, как в пара-, так и в сегнето- фазах.

**Ключевые слова:** сегнетоэлектрики, сегнетокерамика, пирозлектричество, пирокэффициент, поляризация, титанат бария, титанат бария-стронция.

## 1. Введение

Эффекты, возникающие в сегнетоэлектрических (СЭ) материалах при одновременном воздействии электрического поля и температуры, позволяют разрабатывать новые многофункциональные устройства [1-3]. В частности, к таким устройствам относятся твердотельные преобразователи энергии на электрокалорическом эффекте (ЭКЭ) [4]. Охлаждающие устройства на ЭКЭ являются серьёзной альтернативой для традиционных методов охлаждения (газодинамических и жидкостных), применяемых в микроэлектронике. Величина электрокалорического изменения температуры прямо пропорциональна пирозлектрическим коэффициентам СЭ материалов [5].

Поэтому целью настоящей работы явилась разработка метода, позволяющего измерять пирокэффициенты керамических сегнетоэлектриков.

Пирозлектрический коэффициент вычисляют как производную поляризации  $P$  по абсолютной температуре  $T$  [5,6]:

$$p = \frac{\partial P}{\partial T} \quad (1)$$

Это выражение можно представить следующим образом:

$$p = \frac{\partial P}{\partial t} \frac{\partial t}{\partial T} \quad (2)$$

где  $t$  – время. Для однородного распределения зарядов по площади поверхности  $S$ , модуль вектора поляризации можно записать как:

$$P = \frac{q}{S} \quad (3)$$

Подставляя формулу (3) в (2), получаем выражение для пирозлектрического коэффициента, в которое входят плотность пирозлектрического тока  $j = I / S$  ( $I$  – сила пирозлектрического тока) и величина, обратная скорости изменения температуры  $dT/dt$ .

$$p = \frac{\partial q}{S \cdot \partial t} \frac{\partial t}{\partial T} = \frac{I}{S} \frac{\partial t}{\partial T} = j \frac{\partial t}{\partial T} \quad (4)$$

Известные методы измерения пирокэффициентов, а соответственно пиротоков, можно разделить на статические и динамические [6-8]. Статические методы определяют изменение поляризации при различных постоянных температурах. В отличие от статических методов, динамические методы используют непрерывное изменение температуры, которое обычно задается линейной или периодической функцией. Преимуществами динамических методов являются чувствительное к фазе обнаружение сигнала, обеспечивающее более высокое отношение сигнал-шум и точность. Предложенный метод измерения пирокэффициентов является динамическим.

## 2. Методика измерений и эксперимент

Измерения пирозлектрических коэффициентов проводилось по экспериментальным значениям пирозлектрических откликов напряжения, возникающих при модуляции температуры  $dT/dt$  с помощью импульсов лазерного излучения. На рис. 1 представлена бок-схема лабораторного макета установки. Сегнетоэлектрический образец  $C_x$  помещался в специально изготовленную измерительную ячейку (ИЯ) на подложку из латуни, температура которой задавалась элементом Пельтье. После достижения образцом начальной температуры его облучали тепловыми импульсами от лазера (Л) с длиной волны 470 нм и максимальной мощностью в 1 Вт. Импульсы задавались генератором прямоугольных сигналов (ГС) с частотой 0,1-0,5 Гц.

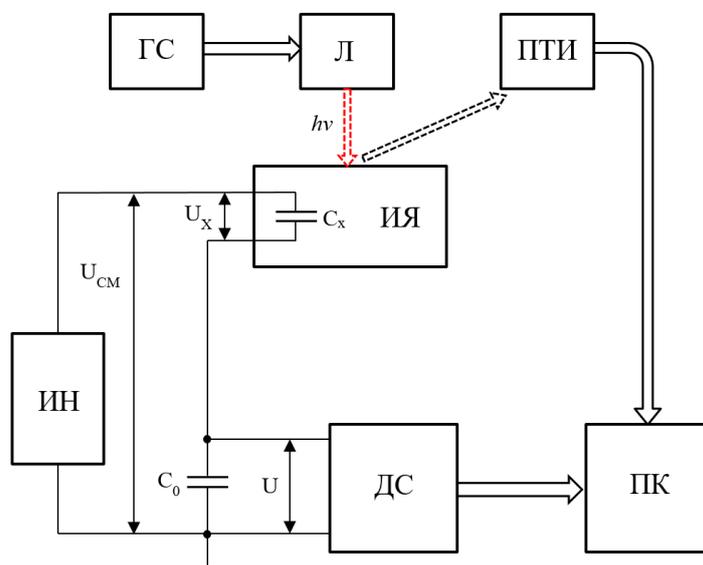


Рисунок 1. Блок-схема измерительной установки.

При подачи модулированного теплового потока от лазера на плоскопараллельный сегнетоэлектрический образец  $C_x$ , происходит его нагрев и изменение поляризации. Из-за изменения поляризации под действием температуры на обкладках  $C_x$  изменяется заряд, что приводит к изменению напряжения на выходе ИЯ. Так как исследуемый керамический конденсатор  $C_x$  и эталонный конденсатор  $C_0$  соединены последовательно, то заряды на обкладках конденсаторов одинаковы и изменение заряда конденсатора  $C_x$  приведёт к аналогичному изменению заряда на конденсаторе  $C_0$ . Изменение напряжение  $U$  пропорционально изменению заряда эталонного конденсатора  $C_0$ , а соответственно, пропорционально изменению заряда на  $C_x$ .

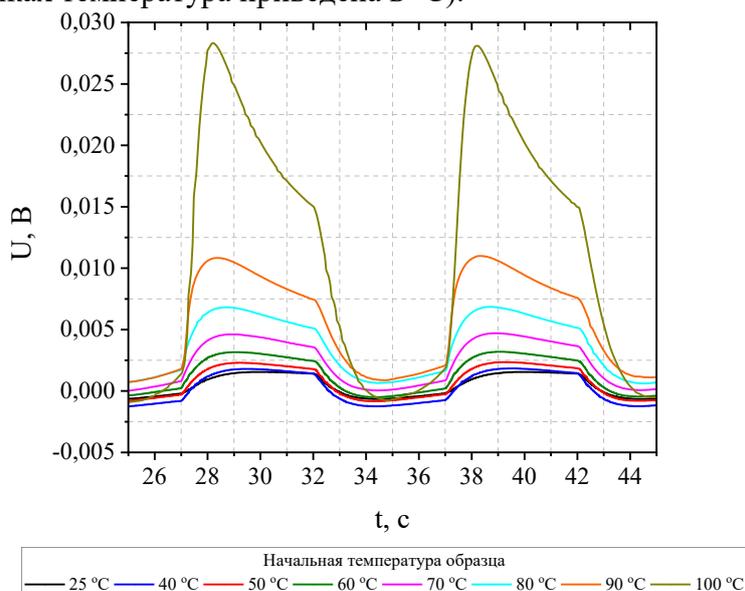
Изменение напряжения  $U(t)$  будем называть пирозлектрическим откликом как в отсутствии напряжения смещения ( $U_{см} = 0$ ), так и при  $U_{см} \neq 0$ . Измерение  $U_{см}$  производится детектором сигнала (ДС), которым является мультиметр Keysight 34461A.

Температура  $C_x$  в точке нагрева излучением лазера измеряется с помощью приёмника теплового излучения (ПТИ - тепловизор Testo 885) с точностью до  $0,1^\circ\text{C}$  и так же, как и напряжение  $U$ , измеренное ДС, передаётся на персональный компьютер (ПК) для последующей обработки. Синхронизация работы установки осуществляется ПК

Для создания индуцированной поляризации от источника постоянного напряжения (ИН) на исследуемый образец  $C_x$  подаётся напряжение смещения  $U_{см}$  от 0 до 650 В. Так как напряжение смещения распределяется между  $C_x$  и параллельным включением  $C_0$  и ДС, то падение напряжения на этих элементах будет пропорционально их сопротивлениям. Так как параллельно соединённые  $C_0$  и ДС имеют общее сопротивление порядка 1 МОм, а сопротивление исследуемого образца  $C_x$  может изменяться в пределах 1-100 ГОм, то практически всё напряжение смещения от ИН падает на исследуемом образце. Такая схема позволяет защитить детектирующий прибор от высокого постоянного напряжения и измерять только изменение  $U$ , пропорциональное изменению заряда.

Для экспериментальных измерений использовались плоскопараллельные керамические образцы титаната бария ( $\text{BaTiO}_3$  - ВТО) и твёрдого раствора титанатов бария – стронция ( $\text{Ba}_{0,62}\text{Sr}_{0,38}\text{TiO}_3$  - BSTO). Содержание Sr в твёрдом растворе BSTO выбиралось таким образом, чтобы во время измерений пироткликов при температурах, близких к комнатной образец находился в парафазе. Образец ВТО находился в СЭ фазе. Относительные плотности образцов были близкими к предельно достижимым. Толщины конденсаторных структур составляли: (1,3 – 0,5) мм для ВТО и 0,48 мм для BSTO. Диаметр металлических электродов варьировался от 6 мм до 10 мм. Электроды закрывали всю поверхность образцов.

Результаты синхронного измерения пироткликов  $U(t)$  и температуры  $T$  были приведены нами в [8]. Результат измерения пиротклика  $U(t)$  при  $U_{см} = 50$  В и при различных начальных температурах образцов титаната бария (ВТО) приведены на рис. 2 (на графиках температура приведена в  $^\circ\text{C}$ ).



**Рисунок 2.** График зависимостей пирозлектрических откликов при разных начальных температурах образца титаната бария (ВТО) для  $U_{см} = 50$  В.

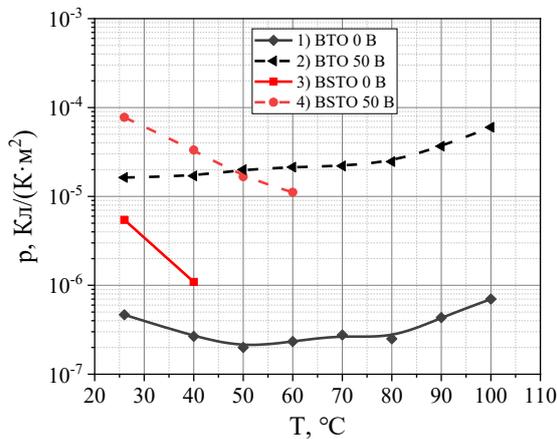
По экспериментальным значениям пирооткликов в соответствии с (4) можно рассчитать пироэлектрический коэффициент исследуемого материала:

$$j = \frac{\partial q}{\partial t \cdot S} = \frac{C_0}{S} \frac{\partial U}{\partial t} \quad (5)$$

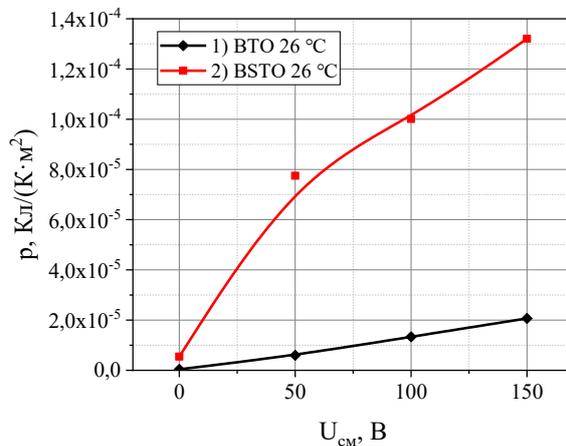
$$p = \frac{C_0}{S} \frac{\partial U}{\partial T} \quad (6)$$

Таким образом, расчёт пирокоэффициентов можно проводить непосредственно по семейству пирооткликов  $U(t)$ , измеренных при различных температурах. Площадь  $S$ , которую следует подставлять в расчёт пирокоэффициента по формуле (6) не равна площади металлических электродов конденсатора  $S_x$ , так как изменение поляризации возникает только в узкой области нагрева материала лазерным излучением. Экспериментальная оценка эффективной площади теплового пучка лазерного излучения составляет  $\sim 3 \text{ мм}^2$ .

Экспериментальные зависимости пирокоэффициентов исследованных образцов приведены на рисунках 3 и 4.



**Рисунок 3.** Температурные зависимости пирокоэффициентов керамических образцов в отсутствие напряжения смещения и при  $U_{см} = 50\text{В}$ : 1, 2 – ВТО; 3, 4 – ВСТО.



**Рисунок 4.** Зависимости пирокоэффициентов от напряжения смещения при температуре 26°C: 1 – ВТО; 2 – ВСТО.

В отсутствие напряжения смещения пирокоэффициенты образцов ВТО всегда меньше, чем для образцов ВСТО рис. 3 и 4. С увеличением напряжения смещения температурные зависимости пирокоэффициентов смещаются вверх (рис. 3), т.к. возрастает поляризация. С увеличением температуры пирокоэффициенты для образцов ВТО демонстрируют возрастающую зависимость (кривые 1, 2), а для образцов ВСТО зависимость падающая (кривые 3, 4). Такое поведение пирокоэффициентов связано с тем, что образцы ВТО во всём диапазоне температур находились в сегнетоэлектрической, а образцы ВСТО в параэлектрической фазах.

При воздействии внешнего напряжения (рис. 4) для образца ВТО наблюдалась линейная зависимость пирокоэффициентов с ростом напряжения, поскольку толщина образца была достаточно большой (1,3 мм) и напряжённость поля ( $E$ ) в образце составляла значение  $E \leq 1,2 \cdot 10^5 \text{ В/м}$ , при котором ещё не проявляется нелинейный характер зависимости поляризации от напряжённости поля. Для более тонкого (0,48 мм) образца ВСТО напряжённости полей были достаточны для проявления нелинейной зависимости  $P(E)$  и, соответственно, для нелинейного возрастания

пирокоэффициентов с увеличением напряжения.

### 3. Заключение

Предложенный динамический метод измерения пирокоэффициентов позволяет определять их значения по пирооткликам напряжения  $U(t)$  без измерений пиротоков. Методика позволяет также измерять пирокоэффициенты, обусловленные только спонтанной поляризацией, без вклада индуцированной внешней полем поляризации для образцов, находящихся в сегнетофазе. В параэлектрической фазе методика является средством считывания состояния начальной поляризации образцов.

Экспериментально показано, что пирокоэффициенты керамических образцов на основе твёрдого раствора BSTO выше, чем пирокоэффициенты образцов керамики ВТО. Поэтому для создания твердотельных охлаждающих устройств с рабочей температурой, близкой к комнатной температуре, в большей степени подходят керамические составы BSTO.

Исследование выполнено за счет **гранта Российского научного фонда (проект № 19-79-10074)**.

#### Список литературы

1. Acosta M. et al. BaTiO<sub>3</sub>-based piezoelectrics: Fundamentals, current status, and perspectives // *Applied Physics Reviews*. – 2017. – Т. 4. – №. 4. – С. 041305.
2. Shvartsman V. V., Lupascu D. C. Lead-free relaxor ferroelectrics // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2012. – Т. 95. – №. 1. – С. 1-26.
3. Yoo J. H., Gao W., Yoon K. H. Pyroelectric and dielectric bolometer properties of Sr modified BaTiO<sub>3</sub> ceramics // *Journal of materials science*. – 1999. – Т. 34. – №. 21. – С. 5361-5369.
4. Karmanenko S. et al. New approaches to electrocaloric-based multilayer cooling // *Electrocaloric Materials*. – Springer, Berlin, Heidelberg, 2014. – С. 183-223.
5. Струков Б. А. Пироэлектрические материалы: свойства и применения // *Соросовский образовательный журнал*. – 1998. – №. 5. – С. 96-104.
6. Jachalke S. et al. How to measure the pyroelectric coefficient? // *Applied Physics Reviews*. – 2017. – Т. 4. – №. 2. – С. 021303.
7. Liu Y., Scott J. F., Dkhil B. Direct and indirect measurements on electrocaloric effect: Recent developments and perspectives // *Applied Physics Reviews*. – 2016. – Т. 3. – №. 3. – С. 031102.
8. Mylnikov I. L. et al. Methods for assessing pyroelectric current in ferroelectrics with first order phase transition by dielectric measurements // *Journal of Physics: Conference Series*. – IOP Publishing, 2019. – Т. 1400. – №. 7. – С. 077006.