

Измерения пирозлектрических коэффициентов сегнетоэлектрических керамик при быстрых процессах изменения температуры

А.П. Буровихин, А.И. Дедык, А.С. Анохин, А.А. Семёнов, П.Ю. Белявский

Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ»

Аннотация: В работе приведены результаты измерений пирозлектрических характеристик плоскопараллельных конденсаторных структур на основе твёрдых растворов титанатов бария-стронция. Измерения проводились с помощью разработанной методики, позволяющей быстро изменять температуру с помощью импульсов лазерного излучения. Данные результаты, сравнивались с результатами, которые получены методом петель диэлектрического гистерезиса $P(E)$. Делается вывод о применимости различных методик измерения пирозлектрических свойств материалов в зависимости от их конечного применения.

Ключевые слова: сегнетоэлектрики, пирозлектричество, пирокоэффициент, титанаты бария-стронция.

1. Введение

Многие области применения сегнетокерамических материалов подразумевают быстрое изменение температуры. Например, использование сегнетокерамик в пироприёмниках, электрокалорических преобразователях, и системах рекуперации энергии [1-6]. Для оценки целесообразности использования материала в пирозлектрических или электрокалорических целях, используют пирозлектрический коэффициент p , который показывает эффективность преобразования тепловой энергии в электрическую и наоборот [2, 7].

Существует множество способов измерения пирозлектрических свойств материалов [3, 7-10], однако практически все эти способы предполагают проведение измерений либо при постоянной температуре, либо при небольших скоростях изменения температуры (0,01 – 0,1 К/с). Но для реального использования сегнетоэлектриков в электрокалорических преобразователях частота изменения температуры должна быть $\sim (10-1000)$ Гц [4-7, 10]. При максимальном значении электрокалорического эффекта $\Delta T = 0,3-0,7$ К (для титанатов бария-стронция) скорость изменения температуры может составлять не менее ~ 100 К/с.

Исследования показали, что величина поляризации P сегнетоэлектрического материала зависит от скорости изменения температуры [11, 12], следовательно, и пирокоэффициент p (1) также зависит от скорости изменения температуры.

Целью данной работы являлось создание методики измерения пирозлектрических свойств материалов при больших скоростях изменения температуры.

2. Методика

Для измерения пирокоэффициентов, была предложена методика, позволяющая обеспечить быстрое изменение температуры с помощью импульсов лазерного излучения, мощностью ~ 1 Вт [13].

Бок-схема лабораторного макета измерительной установки представлена на рисунке 1.

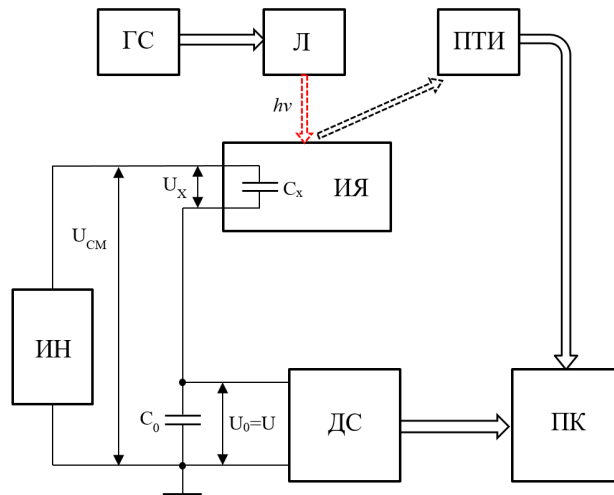


Рисунок 1. Блок-схема измерительной установки.

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 лазерного (Л) излучения и максимальной мощностью в 1 Вт, которые задаются генератором прямоугольных сигналов (ГС).

При подачи модулированного теплового потока от лазера на плоскопараллельный сегнетоэлектрический образец C_x , происходит его нагрев и изменение поляризации, а на обкладках C_x появляется заряд, который 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 . Напряжения U пропорционально изменению заряда эталонного конденсатора C_0 , а соответственно, пропорционально изменению заряда на C_x . Напряжение U будем называть пироэлектрическим откликом, который измеряется детектором сигнала (ДС) – мультиметром Keysight 34461А.

Температура конденсатора C_x в точке нагревания фиксируется 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.

Таким образом схема последовательного соединения исследуемого конденсатора и эталонного позволяет регистрировать пироэлектрический отклик на C в соответствии с изменением заряда на C_x .

Пироэлектрический коэффициент вычисляют как производную поляризации P по температуре T :

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

где t – время.

При однородном распределения зарядов по площади поверхности образца S , модуль вектора поляризации можно записать как:

$$\partial P = \frac{\partial q}{S}. \quad (2)$$

Тогда, подставляя формулу (2) в (1), получаем выражение (3) для определения пироэлектрического коэффициента в котором $q = C \cdot U$:

$$p = \frac{\partial q}{S \cdot \partial t} \frac{\partial t}{\partial T} = \frac{C_0}{S} \frac{\partial U}{\partial T}. \quad (3)$$

3. Экспериментальные результаты измерений

Исследования пирозлектрических откликов проводились на плоскопараллельных образцах твёрдых растворов титанатов бария-стронция (таблица 1). Толщина образцов составляла 0,5 мм, площадь медных электродов 86 мм² с каждой стороны.

Таблица 1. Состав и обозначение исследуемых образцов

| Состав сегнетокерамики | Обозначение | Температура Кюри, °С |
|--|-------------|----------------------|
| BaTiO ₃ | BTO | 124 |
| Ba _{0.87} Sr _{0.13} TiO ₃ | BST_0.87 | 87 |
| Ba _{0.7} Sr _{0.3} TiO ₃ | BST_0.7 | 34 |
| Ba _{0.62} Sr _{0.38} TiO ₃ | BST_0.62 | 5 |

Температурные зависимости диэлектрической проницаемости исследованных образцов представлены на рисунке 2.

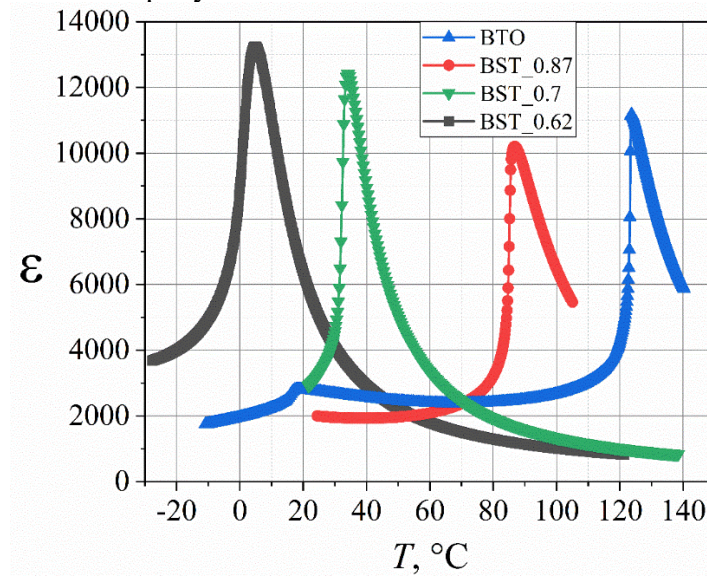


Рисунок 2. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости для различных составов BST.

Экспериментальные зависимости пироккоэффициентов исследованных образцов вычисленные по пирототкликам напряжения приведены на рисунке 3.

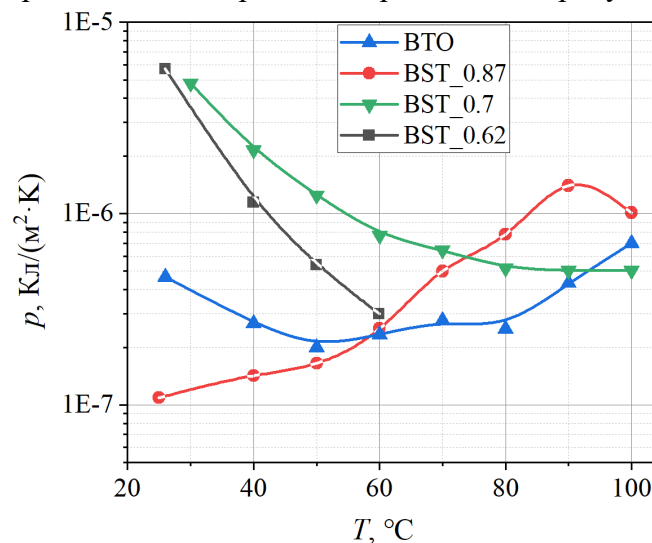


Рисунок 3. Температурные зависимости пироккоэффициентов, измеренные по предлагаемому методу, для различных составов BST при $U_{cm}=0$.

Полученные зависимости пирокоэффициентов от температуры коррелируют с температурными зависимостями диэлектрической проницаемости.

Для образца BST_0.7 зависимости пироэлектрических коэффициентов от температуры дополнительно исследовались с помощью измерения петель диэлектрического гистерезиса $P(E)$. Сравнение результатов измерений пироэлектрических коэффициентов разными методами приведено на рисунке 4.

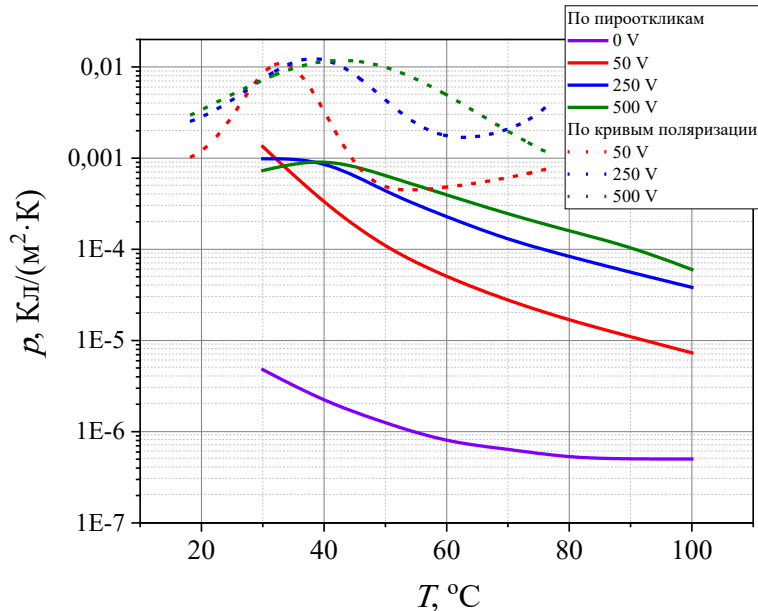


Рисунок 4. Температурные зависимости пирокоэффициентов, измеренные по зависимостям поляризации от напряженности поля $P(E)$ и предложенному методу для BST_0.7.

Как видно из рисунка 4, значения пироэлектрических коэффициентов, полученные разными методами при одинаковом напряжении смещения (напряженности электрического поля), отличаются на порядок. Данное отличие может быть связано с разной скоростью изменения температуры, в частности, для предложенного метода ~ 100 K/c и ~ 0.05 K/c для метода $P(E)$. Таким образом, чем выше скорость нагрева материала, тем более низкие значения имеет его поляризация и пирокоэффициент.

Помимо прочего можно заметить, что при увеличении напряженности электрического поля, максимумы температурных зависимостей пирокоэффициентов становятся более размытыми и смещаются в сторону более высоких температур.

Так же, на рисунке 4 показано, что максимумы пироэлектрических коэффициентов, полученные с помощью предложенной методики, находятся немного левее по температурной шкале, чем те, которые получены по температурным зависимостям $P(E)$. Данное смещение так же можно объяснить отличием в скоростях нагрева при использовании разных методик измерения.

Приведенная на рисунке 4 фиолетовая кривая демонстрирует одно из основных преимуществ предложенной методики, а именно возможность измерять пироэлектрические коэффициенты, обусловленные только спонтанной поляризацией, без вклада индуцированной внешним полем поляризации.

По полученным результатам исследования, можно сделать вывод, что скорость изменения температуры, сильно влияет на значения пироэлектрических коэффициентов, а как следствие и на эффективность преобразования тепловой энергии в электрическую. Поэтому в зависимости от конечной цели использования пироэлектриков (детектирование сигналов, электрокалорическое охлаждение, рекуперация энергии), необходимо исследовать их свойства в тех температурных режимах, при которых они будут использоваться.

4. Заключение

В зависимости от конечной цели использования пьезоэлектриков необходимо исследовать их свойства в тех температурных режимах, при которых они будут применяться. В соответствии с поставленной целью были получены следующие результаты:

1. Создан экспериментальный макет простой и экономически мало затратной установки для измерения пьезоэлектрических откликов керамических сегнетоэлектриков.
2. Установлено, что характер температурных зависимостей пьезокоэффициентов, полученный с помощью предложенной методики совпадает с аналогичными зависимостями, измеренными по диэлектрическим характеристикам.
3. Разница значений пьезоэлектрических коэффициентов для BST_0.7, измеренных по зависимостям петель диэлектрического гистерезиса $P(E)$ и с помощью предложенной методики при различных температурах связана с зависимостью пьезоэлектрического коэффициента и поляризации от скорости изменения температуры (для предложенного метода ~ 100 К/с и ~ 0.05 К/с для метода $P(E)$).
4. Предложенный динамический метод измерения пьезокоэффициентов позволяет определять их значения по пьезооткликам напряжения U без измерений пьезотоков. Методика позволяет также измерять пьезокоэффициенты, обусловленные только спонтанной поляризацией, без вклада индуцированной внешним полем поляризации.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации "Госзадание № 075-01438-22-07" (грант № FSEE-2022-0017).

Список литературы

1. Буш А.А. Пьезоэлектрический эффект и его применения. М: технический университет, 2005. 212 с.
2. Струков Б.А. Пьезоэлектрические материалы: свойства и применения //Соросовский образовательный журнал. – 1998. – №. 5. – С. 96-104.
3. Kutnjak Z., Rožič B., Pirc R. Electrocaloric effect: theory, measurements, and applications //Wiley encyclopedia of electrical and electronics engineering. – 1999. – pp. 1-19.
4. Lee M.H., Guo R., Bhalla A.S. Pyroelectric sensors //Journal of electroceramics. – 1998. – Vol. 2. – pp. 229-242.
5. Hossain A., Rashid M.H. Pyroelectric detectors and their applications //IEEE Transactions on industry applications. – 1991. – Vol. 27. – №. 5. – pp. 824-829.
6. Pandya S. et al. Pyroelectric energy conversion with large energy and power density in relaxor ferroelectric thin films //Nature materials. – 2018. – Vol. 17. – №. 5. – pp. 432-438.
7. Pandya S. et al. Direct measurement of pyroelectric and electrocaloric effects in thin films //Physical Review Applied. – 2017. – Vol. 7. – №. 3. – P. 034025.
8. Jachalke S., Mehner E., Stoecker H., Hanzig J., Sonntag M., Weigel T., Leisegang T, Meyer D.C. How measure the pyroelectric coefficient? //Appl. Physics Rev. 2017. Vol. 4, pp. 021303-1 – 021303-17.
9. Sotnikova G.Y. et al. Mid-infrared radiation technique for direct pyroelectric and electrocaloric measurements //Review of Scientific Instruments. – 2020. – Vol. 91. – №. 1. – P. 015119.
10. Lubomirsky I., Stafsudd O. Invited review article: Practical guide for pyroelectric measurements //Review of Scientific Instruments. – 2012. – Vol. 82. – №. 5. – P. 121101.
11. Yan F. et al. Cooling-rate-dependent dielectric properties of $(\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3)_{0.67}(\text{PbTiO}_3)_{0.33}$ single crystals in ferroelectric phase //Applied physics letters. – 2002. – Vol. 81. – №. 24. – pp. 4580-4582.
12. Mylnikov I.L., Semenov A.A., Dedyk A.I., Pakhomov O.V., Belyavskiy P.Yu., Burovikhin A.P., Pavlova Yu.V., Ustinov A.B. Methods for assessing pyroelectric current in ferroelectrics with first order phase transition by dielectric measurements //J. Phys.: Conf. Ser. 2019. Vol. 4, P. 077006.
13. Буровихин А.П. и др. Динамический метод измерения пьезокоэффициентов сегнетоэлектрических конденсаторных структур //Электроника и микроэлектроника СВЧ. – 2021. – Т. 1. – С. 366-370.