

Пироэлектрические измерения конденсаторных структур на основе керамики BaTiO₃

А. П. Буровихин, М. А. Мишнёв, А. И. Дедык, И. Л. Мыльников

Санкт-Петербургский государственный электротехнический
университет «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина)

antonburovihin@mail.ru

Аннотация. Проведены измерения пироэлектрических откликов, диэлектрических характеристик и ВАХ сегнетоэлектрических конденсаторов на основе титанатов бария (ВТО). Изменения пирооткликов при различных начальных температурах образцов согласуются с температурными изменениями диэлектрической проницаемости керамики. Приведены оценки пирокоэффициента для ВТО при различных температурах.

Ключевые слова: сегнетоэлектрики, сегнетокерамика, пироэлектричество, титанат бария

I. ВВЕДЕНИЕ

Сегнетоэлектрические материалы на основе титаната бария широко используются в микроэлектронике, поскольку они чувствительны к электрическим, магнитным, упругим (механическим) и тепловым воздействиям. В настоящее время одним из наиболее интересных эффектов для практического применения является электрокалорический эффект [1,2] – это изменение температуры сегнетоэлектрика под действием электрического поля. На основе этого явления могут быть созданы твердотельные охлаждающие устройства нового поколения [3]. Термодинамический анализ эффекта показал, что для описания и расчетов электрокалорического изменения температуры необходимо измерять пироэлектрический коэффициент материала [3].

Пироэлектрическим эффектом называют возникновение в результате однородного изменения температуры образца нескомпенсированных связанных электрических зарядов на поверхности полярных однородных сред, обусловленное температурными изменениями поляризации. Количественной оценкой пироэлектрического эффекта является пироэлектрический коэффициент p , который является производной поляризации P по абсолютной температуре T .

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

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:

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

Тогда, подставляя формулу (3) в (2), получаем пироэлектрический коэффициент в выражение, для которого входят плотность пироэлектрического тока $j = I / S$ (где I – сила пироэлектрического тока) и величина, обратная скорости изменения температуры dT/dt .

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

Целью данной работы явилось создание и отработка методики измерения пироэлектрических коэффициентов в сегнетоэлектрической керамике на основе титаната бария.

II. МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА

Для измерения пироэлектрического тока или пироэлектрического отклика, был создан макет установки, в котором модуляция температуры (скорость изменения температуры dT/dt , относительно начальной температуры образца) осуществлялась с помощью импульсов лазерного излучения.

Блок-схема лабораторного макета измерительной установки представлена на рис. 1.

Сегнетоэлектрический образец S_x помещается в специально изготовленную измерительную ячейку (ИЯ) на подложку из латуни, температура которой задаётся элементом Пельтье. Поскольку образец находится в тепловом контакте с элементом Пельтье, то нагрев или охлаждение образца до заданной начальной температуры осуществляется с его помощью.

После достижения образцом начальной температуры его облучают тепловыми импульсами лазерного (Л) излучения с длиной волны 470 нм и максимальной мощностью в 1 Вт, которые задаются генератором прямоугольных сигналов (ГС) с частотой 0,1 Гц.

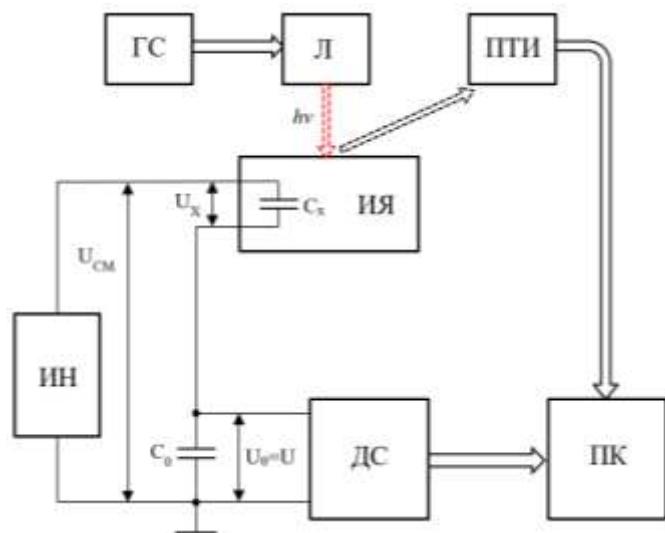


Рис. 1. Схема лабораторного макета

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_0 пропорционально изменению заряда эталонного конденсатора C_0 , а соответственно пропорционально изменению заряда на C_x . Напряжение U_0 будем называть пирозлектрическим откликом в отсутствии напряжения смещения ($U_{см} = 0$). Измерение U_0 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_0 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 с 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.

Результат синхронного измерения пирототклика (U_0) и температуры T (на графиках температура приведена в $^\circ\text{C}$) приведён на рис. 2.

По экспериментальным данным в соответствии с (4) можно рассчитать пирозлектрический коэффициент исследуемого материала. При этом пирозлектрический ток запишем как [4]:

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

При подстановке (5) в (4) получаем выражение для пироккоэффициента:

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

Площадь S , которую следует подставлять в расчёт пироккоэффициента по формуле (6) не равна площади металлических электродов конденсатора C_x . Так как изменение поляризации возникает только в узкой области нагрева материала лазерным лучом. Для оценки площади этой области был проведён эксперимент по измерению пирототкликов одного и того же образца при уменьшении его площади (рис. 2). Уменьшении площади C_x в 4,7 раза, приводило к уменьшению пирототклика всего в 1,5 раза. Это свидетельствует о том, что при расчёте пирозлектрического коэффициента следует в первом приближении учитывать площадь лазерного пучка, то есть области, в которой происходит максимальный нагрев и, соответственно, наибольшее изменение поляризации. В настоящем эксперименте площадь лазерного пучка составляла 3 мм^2 .

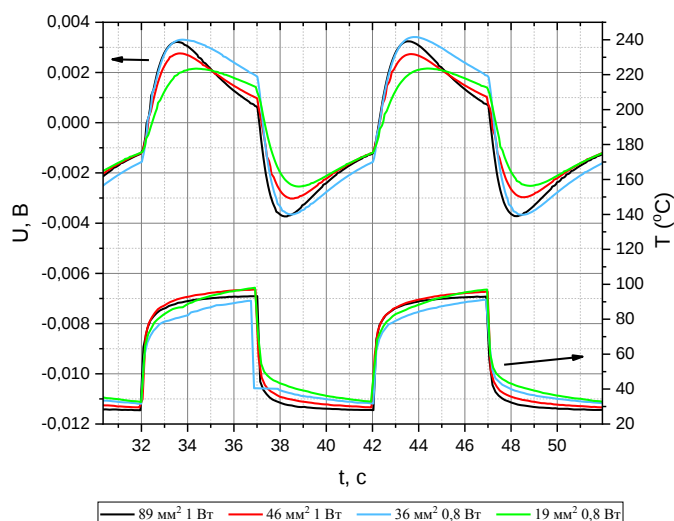


Рис. 2. График зависимости пирозлектрического отклика и изменения температуры от времени при разной площади образца, при $U_{см} = 0 \text{ В}$

III. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Экспериментальные исследования пирозлектрических откликов проводились на плоскопараллельном керамическом образце титаната бария BaTiO_3 толщиной 0,5 мм с площадью медных электродов 89 мм^2 .

Температурная зависимость диэлектрической проницаемости образца представлена на рис. 3. Температура сегнетоэлектрического фазового перехода составила 124 °С.

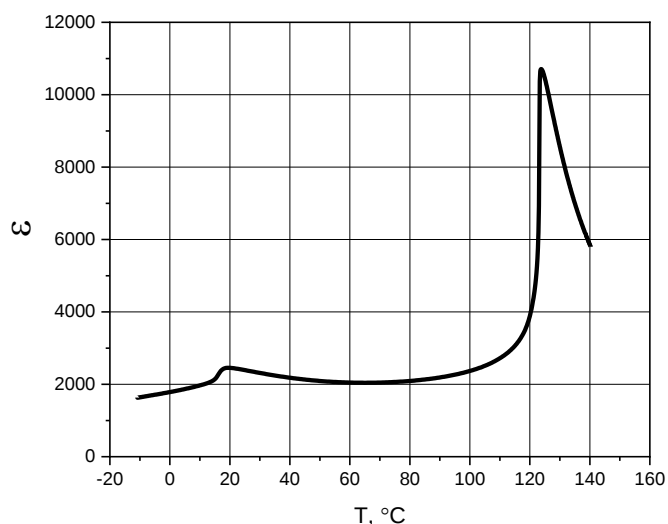


Рис. 3. График зависимости диэлектрической проницаемости ВТО от температуры

На рис. 4 представлены зависимости пьезоэлектрических откликов при различных начальных температурах образца и при постоянном напряжении смещения $U_{см} = 50$ В.

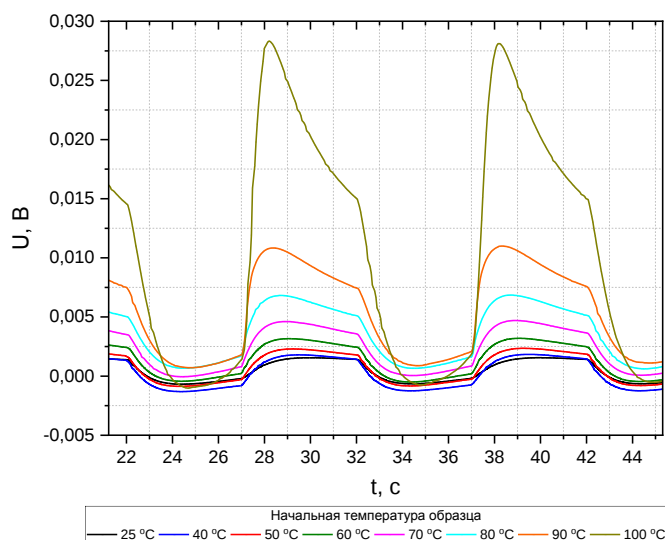


Рис. 4. График зависимостей пьезоэлектрических откликов во времени при разных начальных температурах образца для $U_{см} = 50$ В

При увеличении начальной температуры образца, пьезоэлектрический отклик возрастает. Поскольку при приближении температуры образца к температуре фазового перехода (рис. 3), возрастает диэлектрическая проницаемость, а, следовательно, поляризация и пьезоотклик.

На рисунке 5 представлены зависимости пьезоэлектрических откликов при различных напряжениях смещения и фиксированной начальной температуре образца $T = 26$ °С.

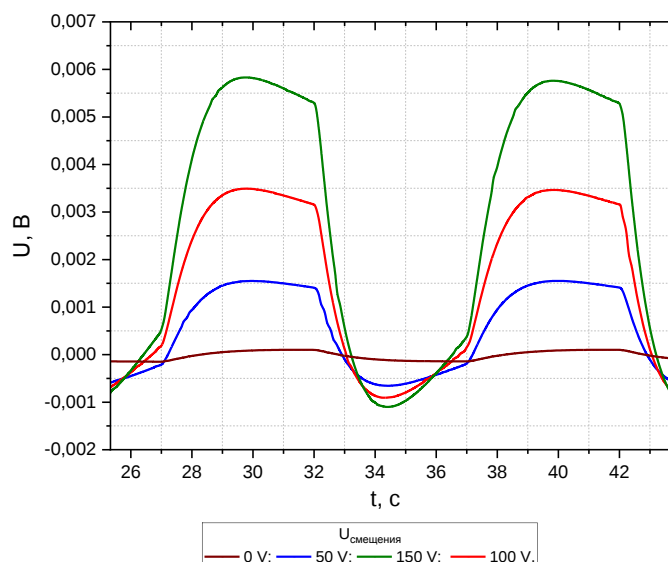


Рис. 5. Пьезоэлектрические отклики ВТО при разных напряжениях смещения на образце. Начальная температура образца $T = 26$ °С

Увеличение напряжения смещения приводит к увеличению значения пьезооткликов. По-видимому, это связано с тем, что индуцированная внешним электрическим полем поляризация больше, чем спонтанная поляризация при температуре ниже температуры сегнетоэлектрического фазового перехода (рис. 3).

По экспериментальным зависимостям пьезооткликов представленных на рис. 4 и 5 рассчитаны зависимости пьезоэлектрических коэффициентов от температуры (рис. 6) и напряжения (рис. 7) по формуле (6).

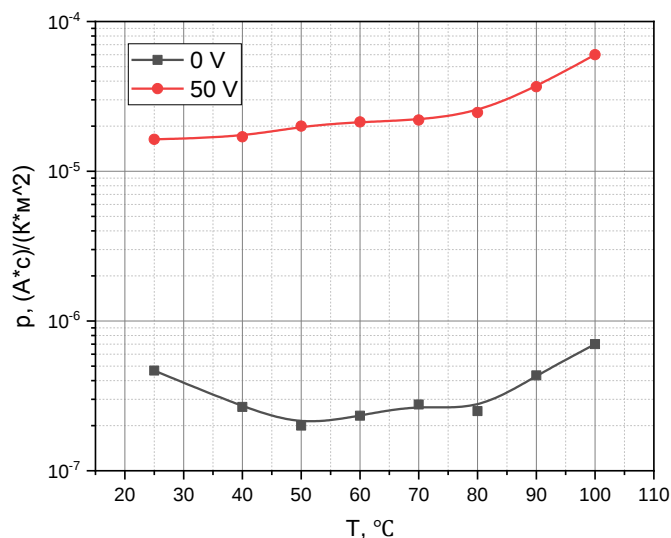


Рис. 6. График зависимостей пьезокоэффициента от температуры для образца ВТО в отсутствии напряжения смещения и при $U_{см} = 50$ В

Температурные зависимости пироккоэффициентов (рис. 6) коррелируют с температурной зависимостью диэлектрической проницаемости образцов (рис. 3).

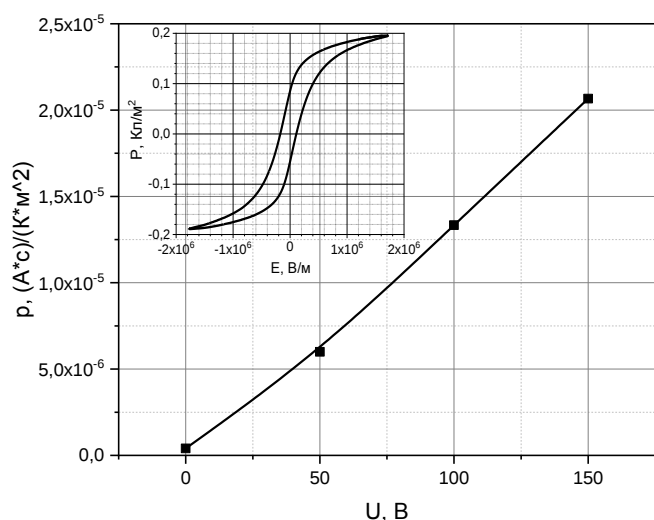


Рис. 7. График зависимости пироккоэффициента от напряжения смещения для образца ВТО при комнатной температуре

Линейную зависимость пирозлектрического коэффициента от напряжения смещения (рис. 7) можно объяснить тем, что напряжённость электрического поля, соответствующего 150 В составляет $E = 3 \cdot 10^5$ В/м, что на порядок меньше значения напряжённости поля насыщения ($2 \cdot 10^6$ В/м) зависимости поляризации от напряжённости электрического поля (вставка на рис. 7). Т.е. значения

пироккоэффициентов соответствуют линейному участку зависимости $P(E)$.

IV. ВЫВОДЫ

В результате проделанной работы создана методика, позволяющая измерять пирозлектрические коэффициенты по пироккликам без прямых измерений пирозлектрического тока.

Порядок значений пироккоэффициентов измеренных по предложенной методике в данной работе, по порядку величины совпадает со значениями пироккоэффициентов для титаната бария ($2 \cdot 10^{-6} - 7 \cdot 10^{-4}$ Кл/(м²·К)) [5, 6].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Струков Б.А. Пирозлектрические материалы: свойства и применения // Соросовский образовательный журнал. 1998. №5, С. 96-101.
- [2] Starkov A.S., Pakhomov O.V., Starkov I.A. Effect of thermal phenomena on a second-order phase transition in the Landau-Ginzburg model // JETP letters. 2010. T. 91., №. 10. С. 507-511.
- [3] Jachalke S., Mehner E., Stoecker H., et al. How measure the pyroelectric coefficient? // Appl. Physics Rev. 2017. Vol. 4, 021303-1 – 021303-17.
- [4] 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, 077006.
- [5] Burfoot J.C., Taylor G.W. Polar Dielectrics and their Applications. London: The Macmillan press LTD, 1979, 526 p.
- [6] Ertuğ B. The overview of the electrical properties of barium titanate // AJER. 2013. Vol. 2, №. 8, pp. 1-7.