

05;12

## Исследование динамики электрокалорического отклика в сегнетоэлектриках с применением ферромагнитного резонатора

© А.А. Семенов,<sup>1</sup> О.В. Пахомов,<sup>2</sup> П.Ю. Белявский,<sup>1</sup> А.В. Еськов,<sup>1</sup> С.Ф. Карманенко,<sup>1</sup> А.А. Никитин<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет „ЛЭТИ“,  
197376 Санкт-Петербург, Россия  
e-mail: pbeliavskiy@gmail.com

<sup>2</sup> Санкт-Петербургский государственный университет низкотемпературных и пищевых технологий,  
191002 Санкт-Петербург, Россия

(Поступило в Редакцию 28 апреля 2011 г.)

Предложен метод исследования динамики электрокалорического отклика сегнетоконденсатора на импульсное воздействие электрического поля и приведены результаты измерений. Температура конденсатора измерялась с помощью пленочного ферромагнитного резонатора. Чувствительность измерения температуры составила  $\sim 10^{-4}$  К/кГц. Пересчет температурной зависимости резонансной частоты показал, что сегнетоэлектрический образец нагревался на 0.065 К и остывал на 0.041 К относительно температуры термостата под воздействием высоковольтных импульсов. Постоянная времени электрокалорического эффекта релаксационной сегнетокерамики 0.87PMN-0.13PT составляет 4.5  $\mu$ s.

### Введение

Магнитно- и электрокалорические эффекты в твердотельных средах [1,2], процессы преобразования тепловой энергии в электрическую, твердотельные охладители на указанной основе активно исследуются в последние годы. Особого внимания заслуживают процессы превращения тепловой энергии в сегнетоэлектрическом материале [1,3,4], которые происходят в результате пьезоэлектрического и электрокалорического (ЭК) эффектов. Одним из направлений исследований является определение температурных изменений, происходящих в активных диэлектрических средах, происходящих под действием электрического поля. Проводятся измерения температурного эффекта с помощью прямых (непосредственных) и косвенных методов. Наиболее распространен косвенный метод, основанный на соотношении Максвелла

$$(dD/dT)_E = (dP/dT)_E = (dS/dT)_T,$$

где  $S$  — энтропия,  $E$  — напряженность электрического поля,  $D$  — электрическая индукция,  $P$  — поляризация,  $D = \epsilon_0 E + P$ , адиабатическое изменение температуры  $\Delta T$ , изотермические изменения энтропии  $\Delta S$  для материала плотностью  $\rho$ , теплоемкостью  $C_E$  и электрическим изменением поля от  $E_1$  до  $E_2$ .

Из соотношений Максвелла получим следующие [1]:

$$\Delta S = - \int_{E_1}^{E_2} \left( \frac{dP}{dT} \right)_E dE,$$

$$\Delta T = - \frac{1}{\rho} \int_{E_1}^{E_2} \frac{T}{C_E} \left( \frac{dP}{dT} \right)_E dE.$$

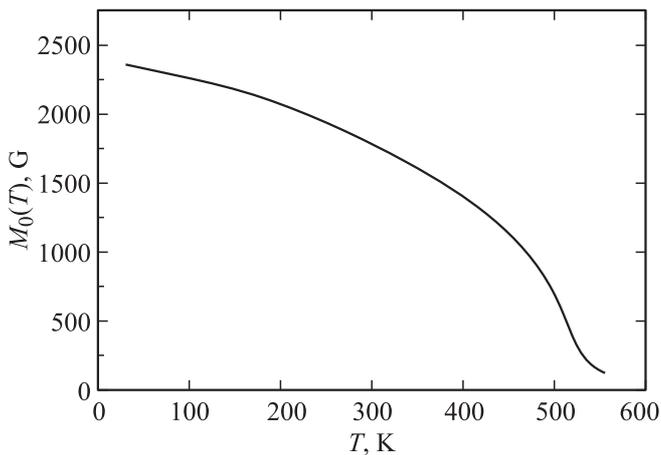
Учитывая сложную природу сегнетоэлектрических релаксационных материалов, расчеты температурного эффекта по указанным формулам не позволяют точно определить реальный температурный отклик, а также исследовать его динамику.

В последнее время проведены прямые измерения температурного эффекта при подаче электрического смещения на сегнетоэлектрические конденсаторы. Было показано, что изменение температуры за счет электрокалорического эффекта, полученное при пересчете температурной зависимости спонтанной поляризации, и прямые температурные измерения дают существенно различающиеся результаты [5]. С одной стороны, это может быть объяснено не вполне корректным использованием для пересчета квазистатической модели. С другой стороны, стандартные средства измерений вносят искажения, сравнимые с величиной измеряемого эффекта, и имеют значительную инерционность, губительную для измерений быстропротекающих процессов. Так, например, теплоемкость микротермопары соизмерима с теплоемкостью сегнетоэлектрической пленки, в которой измеряется электрокалорический эффект.

В настоящей работе предлагается новый метод измерения быстропротекающих изменений температуры, основанный на использовании пленочного ферромагнитного резонатора в качестве датчика температуры.

Намагниченность насыщения ферромагнетика  $M_0$  имеет сильную температурную зависимость [6], которая может применяться для температурных измерений. На рис. 1 приведена кривая  $M_0(T)$  для эпитаксиальной пленки железо-иттриевого граната (ЖИГ). Важным обстоятельством является тот факт, что в области комнатной температуры (200–400 К) эта кривая может быть аппроксимирована линейной зависимостью вида  $M_0(T) [G] = 4532 - 9.3 T$ .

Следовательно, резонансная частота сверхвысокочастотного ферромагнитного пленочного резонатора также является функцией температуры, что может быть



**Рис. 1.** Температурная зависимость намагниченности насыщения для железо-иттриевого граната.

положено в основу прецизионного метода исследования быстропротекающих изменений температуры.

Найдем выражение для температурной зависимости резонансной частоты пленочного ферромагнитного СВЧ-резонатора. Дисперсионное уравнение спиновых волн, существующих в ферромагнитной среде, может быть записано в виде [7]

$$\omega^2(kL) = [\omega_H + \omega_M - \omega_M P(kL)][\omega_H + \omega_M P(kL) \sin^2 \varphi], \quad (1)$$

где  $\omega$  и  $k$  есть частота и волновое число спиновой волны,  $P(kL) = 1 - [1 - \exp(-kL)/kL]$ ,  $L$  — толщина ферромагнитной пленки,  $\varphi$  — угол между направлением распространения волны и вектором магнитного поля смещения  $\mathbf{H}_0$ ,  $\omega_H = \mu_0 \gamma H_0$ ,  $\omega_M(T) = \mu_0 \gamma M_0(T)$ ,  $\gamma$  — гиромагнитное отношение,  $M_0(T)$  — температурная зависимость намагниченности насыщения. Собственные частоты резонатора могут быть получены из уравнения (1). Волновые числа для собственных мод резонатора квантуются следующим образом:

$$k = k_{gr} = \pi \sqrt{\left(\frac{q}{a}\right)^2 + \left(\frac{r}{b}\right)^2}, \quad (2)$$

где  $a$  и  $b$  — линейные размеры тонкопленочного резонатора с  $L \ll a$  и  $b$ ,  $q$  и  $r$  — целые числа, определяющие кратность резонанса.

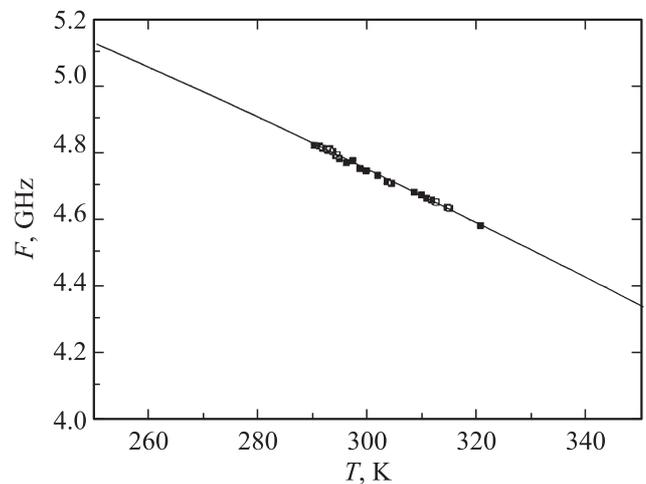
Исходя из простых геометрических соображений, угол  $\varphi$  может быть записан в виде

$$\sin^2 \varphi = \left(\frac{q/a}{k_{gr}}\right)^2. \quad (3)$$

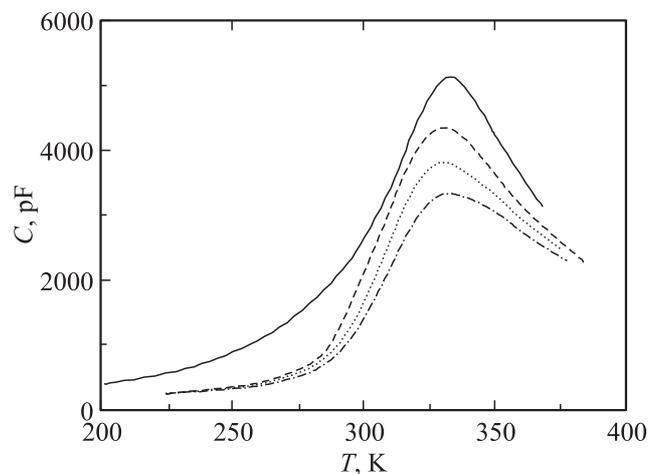
На рис. 2 приведена температурная зависимость частоты основного резонанса ферромагнитного пленочного резонатора, намагниченного в плоскости пленки. Точками показаны результаты эксперимента, а сплошной линией — теоретический расчет, проведенный на основе линейной аппроксимации зависимости намагниченности насыщения от температуры.

Путем дифференцирования температурной зависимости резонансной частоты было показано, что чувствительность измерения температуры предложенным методом составляет  $10^{-4}$  К/кГц. При этом современные измерительные приборы позволяют измерять частоту в интересующем нас диапазоне с точностью до единиц килогерц.

Для исследования динамики электрокалорического эффекта в качестве рабочего образца в наших экспериментах использовался плоский керамический  $(\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - \text{PbTiO}_3)$  (PMN-PT) сегнетоэлектрический конденсатор. Температура Кюри материала 0.87PMN-0.13PT составляла около  $48^\circ\text{C}$ . Температурные зависимости диэлектрической проницаемости исследуемой сегнетокерамики при различных напряжениях на конденсаторе показаны на рис. 3.



**Рис. 2.** Температурная зависимость частоты основного резонанса ферромагнитного пленочного резонатора.



**Рис. 3.** Температурные зависимости для емкости сегнетоконденсатора 0.87PMN-0.13PT. Сплошная линия соответствует нулевому напряжению на конденсаторе, штриховая — 600 V, пунктирная — 800 V, а штрихпунктирная — 950 V.

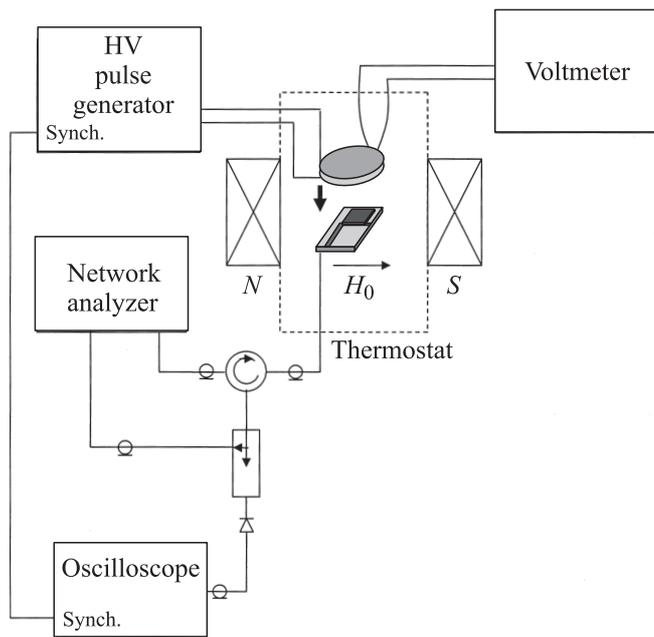


Рис. 4. Схема измерительной установки.

Схема измерительной установки показана на рис. 4. Касательно намагниченный ферромагнитный резонатор возбуждается с помощью короткозамкнутой микрополосковой антенны. Резонатор был вырезан из эпитаксиальной пленки железоиттриевого граната толщиной  $5\ \mu\text{m}$ , выращенной на подложке гадолинийгаллиевого граната толщиной  $300\ \mu\text{m}$ . Размеры резонатора в плоскости составляли  $2 \times 2\ \text{mm}$ . К резонатору со стороны пленки ЖИГ прикладывается исследуемый сегнетоконденсатор, к обкладкам которого подключен генератор высоковольтных импульсов. Измерительный макет помещается в термостат, его абсолютная температура регистрируется с помощью термопары константан-манганин. Внешнее магнитное поле в области измерительного макета создается с помощью самарий-кобальтового магнита. Отраженный от измерительного резонатора сигнал посредством циркулятора подается на направленный ответвитель, часть сигнала поступает на второй порт анализатора цепей, а другая на детектор осциллографа, синхронизированного с генератором высоковольтных импульсов. Резонансная характеристика ферромагнитного резонатора регистрируется с помощью анализатора цепей. Временные изменения температуры при периодическом воздействии электрического поля (зарядке-разрядке конденсатора) регистрируются осциллографом.

## Результаты эксперимента

Результаты измерений резонансных кривых при изменении температуры сегнетоконденсатора показаны на рис. 5. Представленные зависимости были измерены с помощью векторного анализатора цепей Rohde

& Schwarz ZVA-40. Кривая 2 на рис. 5 соответствует резонансной кривой ферромагнитного резонатора в состоянии теплового равновесия. Измерения были проведены при температуре  $27^\circ\text{C}$ . При этом время развертки анализатора цепей составляло 2 s. В процессе эксперимента на сегнетоконденсатор подавалась последовательность импульсов напряжения с амплитудой 900 V, длительностью 10 ms и скважностью 50%. На резонансной кривой можно видеть выбросы, соответствующие переднему и заднему фронтам импульса, направленные в противоположные стороны.

Кривые на рис. 5, построенные как огибающие по верхним точкам выбросов, соответствуют температурному сдвигу резонансной частоты пленочного ферромагнитного резонатора в результате электрокалорического эффекта. Кривая 1 соответствует нагреву пленочного резонатора при зарядке сегнетоэлектрического конденсатора, а кривая 3 — охлаждению резонатора в процессе разряда конденсатора. Можно видеть, что в

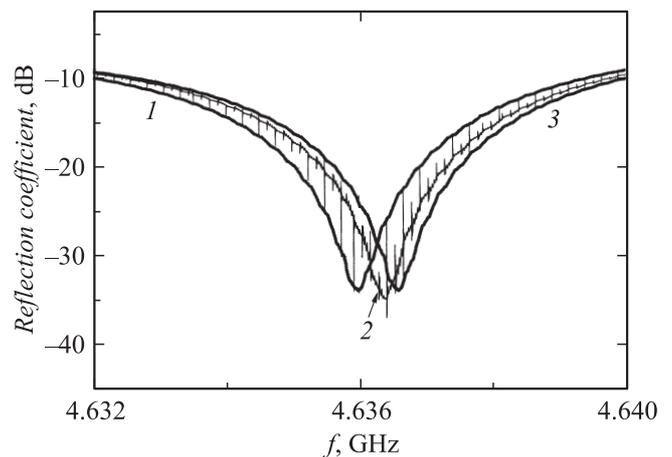


Рис. 5. Измерение резонансных кривых при изменении температуры сегнетоконденсатора. Кривые 1–3 — см. в тексте.

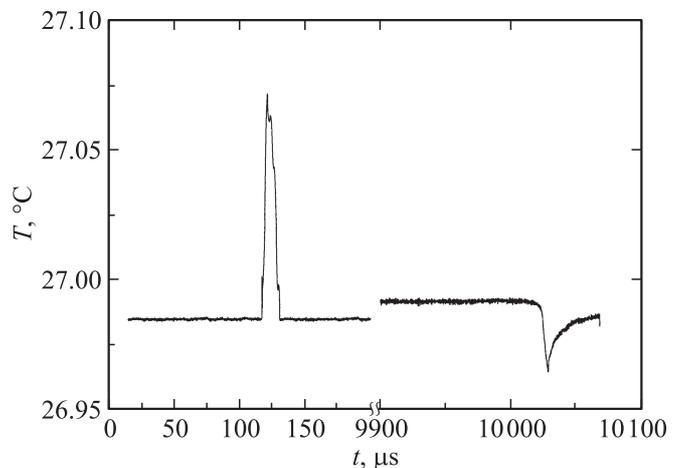
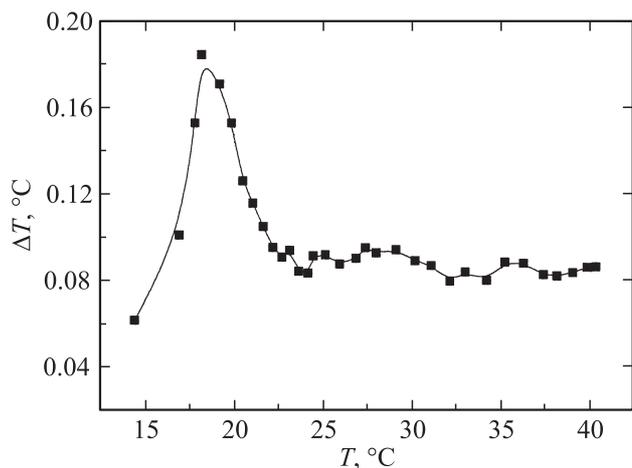


Рис. 6. Осциллограммы температурного отклика сегнетоконденсатора для моментов подачи и снятия высоковольтного импульса.



**Рис. 7.** Температурная зависимость электрокалорического эффекта в сегнетоконденсаторе 0.87PMN–013PT.

выбранной температурной точке разогрев превалирует над охлаждением. Пересчет температурной зависимости резонансной частоты показал, что образец нагревается на 0.065 К и остывает на 0.041 К относительно температуры окружающей среды.

Для точной регистрации изменений температуры, отвечающих переднему и заднему фронтам импульса, были сняты осциллограммы изменения коэффициента отражения резонатора в области резонансной частоты. На рис. 6 приведены осциллограммы температурного отклика, построенные по величине теплового смещения частоты ферромагнитного резонанса в момент подачи и снятия высоковольтного импульса. Можно видеть, что постоянная времени, описывающая изменение температуры за счет электрокалорического эффекта, составляет 4.5  $\mu$ s. Дальнейшее изменение температуры до уровня окружающей среды (остывание или нагрев) происходит в течение десятков микросекунд, что обусловлено тепловым сопротивлением между образцом и термостатом. В этом случае необходимо учитывать и тот факт, что на форму осциллограмм влияет величина джоулевых потерь.

Экспериментальные исследования, проведенные в указанном диапазоне температур, позволили построить температурную зависимость для величины температурного отклика при электрокалорическом эффекте — рис. 7. Из данного графика можно видеть, что максимум электрокалорического эффекта лежит в области 18°C, что совпадает с максимумом производной  $de/dT$  (см. рис. 3), что хорошо согласуется с термодинамическим соотношением (2).

## Заключение

Экспериментальные исследования электрокалорического эффекта в сегнетоэлектрических конденсаторах показали эффективность измерения малых изменений

температуры с помощью сверхвысокочастотного пленочного ферромагнитного резонатора. Малая теплоемкость и теплопроводность чувствительного элемента, которым является тонкая пленка железиттриевого граната, позволяют измерять быстропротекающие тепловые процессы на уровне тысячных долей градуса. Чувствительность измерения температуры предложенным методом составляет  $10^{-4}$  К/кГц. Особое значение данный экспериментальный метод имеет в случае температурных измерений пленочных сегнетоконденсаторов, поскольку использование микротермопар в данном случае принципиально невозможно.

Настоящая работа проведена в рамках реализации ФЦП „Научные и научно-педагогические кадры инновационной России“ на 2009–2013 г. и АВЦП „Развитие потенциала высшей школы“ на 2009–2013 г.

## Список литературы

- [1] *Mischenko A.S., Zhang Q., Scott J.F., Whatmore R.W., Mathur N.D.* // Science. 2006. Vol. 311. P. 1270.
- [2] *Parekh K., Upadhyay R.V., Mehta R.V.* // Bull. Mater. Sci. 2000. Vol. 23. N 2. P. 91–95.
- [3] *Lu S.G., Rožič B., Zhang Q.M., Kutnjak Z., Pirc R., Lin Minren, Li Xinyu, Lee G.* // Appl. Phys. Lett. 2010 Vol. 97. P. 202901.
- [4] *Akcaay G., Alpay S.P., Mantese J.V., Rossetti G.A.* // Appl. Phys. Lett. 2007. Vol. 90. P. 252909.
- [5] *Старков А.С., Пахомов О.В.* // Письма в ЖТФ. 2010. Т. 36. Вып. 1. С. 1–6.
- [6] *Гуревич А.Г.* Ферриты на сверхвысоких частотах. М.: Физматгиз, 1960. 408 с.
- [7] *Semenov A.A., Karmanenko S.F., Kalinikos B.A., Srinivasan G., Slavin A.N., Mantese J.V.* // Electron. Lett. 2006. Vol. 42. N 11.