

## СЕНСОРИ ФІЗИЧНИХ ВЕЛИЧИН

## PHYSICAL SENSORS

---

---

УДК 537.226/227;621.317.78

### ПРОСТРАНСТВЕННО НЕОДНОРОДНЫЕ ИНДУЦИРОВАННЫЕ ПИРОАКТИВНЫЕ СТРУКТУРЫ И ПЕРСПЕКТИВЫ ИХ ПРИМЕНЕНИЯ

(За матеріалами доповіді на конференції СЕМСТ-2)

*В. Ф. Косоротов, Л. В. Щедрина*

Институт физики НАН Украины  
46, пр. Науки, 03028, Киев, Украина  
Тел.(044) (525-79-42), факс: (044) 525-15-89  
e-mail: kosorot@iop.kiev.ua; lshched@iop.kiev.ua

*Аннотация*

#### ПРОСТРАНСТВЕННО НЕОДНОРОДНЫЕ ИНДУЦИРОВАННЫЕ ПИРОАКТИВНЫЕ СТРУКТУРЫ И ПЕРСПЕКТИВЫ ИХ ПРИМЕНЕНИЯ

*В. Ф. Косоротов, Л. В. Щедрина*

Проведен теоретический анализ возможности создания физических основ перспективных технологий в пироэлектрическом материаловедении и сенсорной электронике — получение индуцированных пироактивных “smart” материалов и структур с управляемыми поляризационными свойствами. Внешнее воздействие в виде пространственно неоднородного нагрева кристалла падающим излучением используется для индуцирования новых физических свойств в традиционных материалах, которыми они не обладают в термодинамически равновесном состоянии. Формулируется новый подход к разработке инфракрасных сенсоров и устройств на основе рассматриваемых поляризационных явлений.

**Ключевые слова:** индуцированная пироактивность, пространственно неоднородный нагрев, третичный пироэлектрический эффект, многофункциональные сенсоры, инфракрасная оптоэлектроника.

*Анотація*

#### ПРОСТОРОВО НЕОДНОРІДНІ ІНДУКОВАНІ ПІРОАКТИВНІ СТРУКТУРИ ТА ПЕРСПЕКТИВИ ЇХ ЗАСТОСУВАННЯ

*В. П. Косоротов, Л. В. Щедрина*

Проведено теоретичний аналіз можливості створення фізичних основ перспективних технологій в піроелектричному матеріалознавстві та сенсорній електроніці — отримання індукованих піроактивних “smart” матеріалів та структур з керованими поляризаційними властивостями. Зовнішній вплив у вигляді просторово неоднорідного нагріву кристалла падаючим випромінюванням використовується для індукування нових фізичних властивостей в традиційних матеріалах, якими вони не володіють в термодинамічно рівноважному

стані. Формулюється новий підхід к розробці інфрачервоних сенсорів і приладів на основі поляризаційних явищ, що розглядаються.

**Ключові слова:** індукована піроактивність, неоднорідний нагрів, третинний піроелектричний ефект, багатофункціональні сенсори, інфрачервона оптоелектроніка.

## Abstract

### SPATIALLY INHOMOGENEOUS INDUCED PYROACTIVE STRUCTURES AND PROSPECTS FOR THEIR APPLICATION

*V. F. Kosorotov, L. V. Shchedrina*

Theoretical analysis of creating the physical principles concerning advanced technologies in pyroelectric materials science and sensor electronics is presented. A novel approach to the producing nonconventional pyroactive smart materials and structures with controlled polarization properties is advanced. External vector action in the form of spatially inhomogeneous heating of the crystal by incident radiation is proposed (as the alternative to the synthesis of new infrared materials) for producing new properties in the traditional piezoelectric crystals which do not exhibit these properties in the thermodynamically equilibrium state. A new approach for the development of infrared sensors and devices on the basis of the polarization phenomena under investigation is formulated.

**Key words:** induced pyroactivity, spatially inhomogeneous heating, tertiary pyroelectric effect, multifunctional sensors, infrared optoelectronics.

## 1. Введение

Интенсивное развитие лазерных технологий, а также непрерывно возрастающие требования к расширению и совершенствованию элементной базы современной оптикоэлектронной техники требуют создания более эффективных материалов с управляемыми свойствами. Среди перспективных материалов, которые обеспечивают развитие инфракрасной оптоэлектроники, одно из видных мест принадлежит пироэлектрическим материалам. Высокая потребность в них определяется их уникальными электрическими, оптическими, акустическими свойствами. Как альтернатива к общепринятому подходу — синтезу новых функциональных материалов в данной работе разрабатываются перспективные методы создания нетрадиционных пироактивных структур на основе известных пьезоэлектрических кристаллов, находящихся в термодинамически неравновесном состоянии. Предлагается использование внешнего воздействия в виде пространственно неоднородного нагрева кристалла для индуцирования новых физических свойств в традиционных материалах, которыми они не обладают в термодинамически равновесном состоянии. Появление новых

свойств в кристалле обусловлено изменением его симметрии в условиях наложения внешнего воздействия, нарушающего термодинамическое равновесие. При этом возможны комбинации различных по своей природе физических полей. Индуцируемые в поле таких воздействий новые свойства легко поддаются варьированию и управлению в довольно широких пределах, так как полностью определяются природой и конфигурацией воздействия. Тем самым обеспечивается возможность разработки физических принципов не только создания индуцированных пироактивных структур, но и управления параметрами пироэлектрического отклика кристалла, то есть создания пироэлектрических smart материалов.

В кристаллах, не относящихся к полярным классам, или в неполярных срезах пироэлектрических кристаллов, подверженных пространственно неоднородному нагреву, появляются пироактивные свойства. Их появление связано с наличием термоупругих напряжений, возникающих в условиях неоднородного нагрева, которые в свою очередь, через пьезоэлектрический эффект индуцируют поляризацию в кристалле. Этот механизм возникновения поляризации известен как третичный пироэлектрический эффект (ТПЭ) [1–2].

## 2. Отклик электрической поляризации на неоднородный нагрев кристалла

Точный расчет отклика поляризации в условиях неоднородного нагрева требует использования методов неравновесной термодинамики. Однако, для обоснования использования ТПЭ в измерительных целях, достаточно провести приближенное рассмотрение, обычно используемое при изучении квазиравновесных термодинамических состояний. Рассмотрим механически свободную кристаллическую пластинку, подверженную неоднородному нагреву. Выделим в ней некоторый малый объем  $V_0$  с центром в точке  $\vec{r}_0$  и начальным значением поляризации в нем  $\vec{P}^{(0)}$

$$\vec{P}^{(0)} = \frac{1}{V_0} \sum_{\vec{n}, \vec{d}} Q(\vec{R}) \vec{R}_d^n, \quad \vec{R}_d^n = \vec{n} + \vec{d}. \quad (1)$$

В (1)  $Q(\vec{R})$  — заряды ионов в узлах кристаллической решетки,  $\vec{n}$  — вектор решетки,  $\vec{d}$  — векторы, определяющие положение ионов в элементарной ячейке. В условиях неоднородного нагрева тензор дисторсии  $\varepsilon_{ij}$ , определяющий деформацию в кристалле, можно представить в виде ряда Тейлора в объеме  $V_0$

$$\varepsilon_{ij}(\vec{r}) = \frac{\partial U_i}{\partial x_j} \cong \varepsilon_{ij}(r_0) + \left. \frac{\partial \varepsilon_{ij}}{\partial x_k} \right|_{r_0} (x_k - x_{k0}) + \dots, \quad (2)$$

где  $U_i$  — компоненты вектора деформации. Интегрируя уравнение (2) и вводя внутренние смещения  $\vec{U}^{(1)}$  и  $\vec{U}^{(2)}$ , связанные с кристаллическостью пластинки [3] и представляющие собой отклики на тензор  $\varepsilon_{ij}$  и его градиент, получим

$$U_i \cong \bar{\varepsilon}_{ij} R_j + \frac{1}{2} \left. \frac{\partial \varepsilon_{ij}}{\partial x_k} \right|_{r_0} R_j R_k + \dots + U_i^{(1)} + U_i^{(2)}. \quad (3)$$

Вычисление пироотклика с использованием выражения (3) показывает, что имеются вклады в изменение поляризации, связанные с высшими мультипольными моментами. Мы пренебрегаем ими, поскольку по величине они значительно меньше вкладов, обусловленных изменением средней плотности дипольного момента в объеме  $V_0$ . По этой же причине не учитывается и термополяризационный эффект [4]. В окончательном выражении содержатся также слагаемые, которые представляют ложные вклады (т.е. не наблюдаемые на эксперименте). Техника устранения их детально разработана в [5] и мы будем следовать ей. Поэтому

все слагаемые, содержащие начальные значения поляризации и мультипольных моментов, должны быть отброшены. Это связано с экранировкой внутреннего деполяризующего поля в образце внешними зарядами, осевшими на поверхность кристалла.

Если ограничиться учетом только основного вклада, представляемого членом  $\vec{U}^{(1)}$  в уравнении (3), и воспользоваться уравнением состояния, связывающим деформацию и напряжения, то получим для пироотклика выражение

$$\delta P_i = e_{ijk}^E \alpha_{jk} \bar{\theta} + d_{ijk} \bar{\sigma}_{jk}, \quad (4)$$

где  $\alpha_{jk}$  — тензор теплового расширения,  $\bar{\sigma}_{jk}$  и  $\bar{\theta}$  — средние значения тензора термоупругих напряжений и прироста температуры в объеме  $V_0$ ,  $e_{ijk}^E = \frac{1}{\Omega} \sum_{\vec{d}} Q(\vec{R}) H_{i,\vec{d}}^{jk}$ ,  $\Omega$  — объем элементарной ячейки,  $H_{i,\vec{d}}^{jk}$  — симметричный, согласно [3], по верхней паре индексов тензор (при  $\vec{E}=0$ ), связывающий отклик внутренних смещений  $\vec{U}^{(1)}$  на деформацию.

Выражение (4) является точным при однородном нагреве кристалла, а в случае неоднородного нагрева величины  $\bar{\sigma}_{jk}$  и  $\bar{\theta}$  следует рассматривать как локальные значения напряжений и температуры. Первый член в (4) описывает вторичный пироэффект, а второй — третичный. На наш взгляд такое разделение эффектов не совсем корректно, поскольку первое слагаемое представляло бы вклад вторичного пироэффекта, если бы выделенный объем  $V_0$  свободно расширялся при нагревании его до температуры  $\bar{\theta}$ . В рассматриваемом случае это не имеет места.

## 3. Принципы построения сенсоров на основе индуцированных полярных состояний

Индукцирование в кристаллах новых свойств, связанных с пространственно неоднородным воздействием на них, значительно расширяет класс функциональных пироактивных материалов и области их использования, что позволяет решать ряд практически важных проблем. Однако необходимо разработать новые принципы построения сенсоров, действующих на основе ТПЭ. Эта необходимость связана со сложным характером распределения поляризации в объеме кристалла и некоторыми особенностями самого эффекта. Традиционные методы ре-

гистрации выходного сигнала в пьезоэлектрических сенсорах (ПС) основаны на измерении среднего значения поляризации в образце или ее производной по времени. Обе эти величины для ПС, работающих на третичной компоненте поляризации, равны нулю. Действительно, для механически свободной и неоднородно нагретой пластинки среднее значение поляризации, согласно (4), выражается через среднее значение термоупругих напряжений, а они — через поверхностный интеграл от внешних нагрузок, и поэтому равно нулю. Зануление среднего значения третичной компоненты поляризации в кристалле является следствием разбиения объема образца при его неоднородном нагреве на ряд униполярных областей с противоположным направлением поляризации в них. Этим и определяются принципы построения ПС, состоящие, во-первых, в выделении униполярных областей в кристалле и, во-вторых, конструировании соответствующей системы электродов для снятия и обработки выходных сигналов с этих областей. В работе [7] развит приближенный симметричный подход для выделения указанных областей в кристаллических пластинках с одномерным распределением температуры в них.

#### *Сенсоры проходного типа*

Интерес к изучению индуцированных полярных состояний возник в связи с поиском методов регистрации интенсивных потоков излучения. Традиционные ПС для этого оказались непригодны из-за сильного поглощения измеряемого излучения, связанного с наличием у них спонтанного дипольного момента. Для этих целей наилучшим образом подходили материалы неполярных классов, обладающие высокой степенью прозрачности в различных областях спектра, высокой стабильностью их характеристик и высокой лучевой прочностью. Нами были выбраны монокристаллы селенида цинка и кварца. Чувствительные элементы на основе ZnSe имеют форму круглой пластинки, представляющей собой кристаллографический срез  $\langle 111 \rangle$ . Распределение поляризации в объеме такой пластинки при ее осесимметричном нагреве определяется проявлением в ней одновременно продольного и поперечного ТПЭ (рис. 1 и рис. 2). Поэтому были разработаны две модификации ПС. Сенсоры, работающие на продольном эффекте, имеют систему электро-

дов в виде конгруэнтных колец, покрывающих “холодные” участки фронтальных поверхностей пластинки, заряженных связанным зарядом одного знака. Для сенсоров, работающих на поперечном эффекте, система из шести изолированных полосок наносится на торцевую поверхность пластинки, покрывая участки, заряженные зарядом одного знака. Электроды, покрывающие однополярные участки, соединяются в один конец, образуя таким образом сигнальную пару для обработки выходного сигнала.

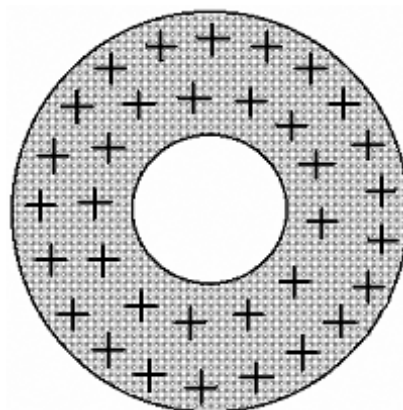


Рис. 1. Распределение связанного заряда, вызванное продольным ТПЭ

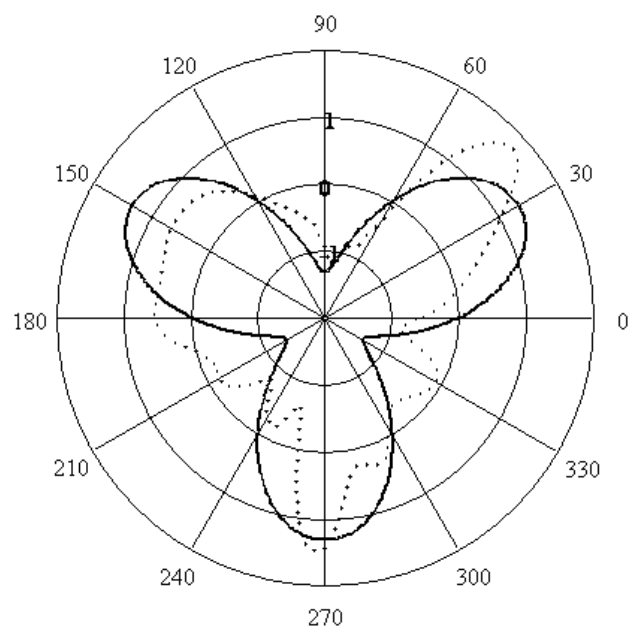


Рис. 2. Угловая зависимость электрического потенциала для поперечного ТПЭ

Появление мощных твердотельных лазеров с длиной волны в ближней ИК-области спектра потребовало разработки измерительных

средств для них. Для этих целей был выбран кварц как материал, из которого изготавливаются световоды и выходные окна лазеров для видимой и ближней ИК-областей спектра. Из всей совокупности срезов кварца, которые могут быть использованы в качестве чувствительных элементов сенсоров, удачными оказались  $X_1$ - и  $X_2$ -срезы. В первом случае во всей области пластинки при ее осесимметричном нагреве проявляется продольный эффект и система электродов соответствует рис.1. В  $X_2$ -срезе в “горячей” области проявляется поперечный ТПЭ, связанный с сохранением в группе симметрии возмущенного кристалла оси сим-

метрии второго порядка. И хотя в “холодной” области пластинки развивается эффект в условиях диссимметрии, на торцевой поверхности пластинки электрический потенциал сохраняет симметрию, связанную с осью  $C_2$ . Как видно из представленной конструкции проходных ПС их можно организовать непосредственно на выходных окнах лазеров — на выходе будет узел, совмещающий в себе функции выходного окна и приемника излучения, контролирующего характеристики лазерного излучения. Выходные характеристики ZnSe сенсора проходного типа на поперечном ТПЭ и кварцевого сенсора на основе  $X_2$ -среза представлены в таблице.

Таблица

Характеристики пироэлектрических сенсоров на основе кристаллов цинк селена и кварца

Материал чувствительного элемента	ZnSe	SiO <sub>2</sub>
Чувствительность, В/Вт	$10^{-5} \div 10^{-2}$	$(2 \div 5) \cdot 10^{-2}$
Спектральный диапазон, мкм	$2 \div 12$	$0.4 \div 4.5$
Диаметр приемной площадки, мм	$10 \div 20$	<b>30</b>
Коэффициент пропускания, не менее	<b>0.95</b>	<b>0.95</b>
Выходное сопротивление, кОм	<b>1</b>	<b>2</b>
Верхняя граница динамического диапазона, кВт/см <sup>2</sup>	3	1.5

#### Сенсоры полного поглощения

Наличие в кристалле, находящемся в поле пространственно неоднородного воздействия, униполярных областей позволяет реализовать идею одновременного измерения энергии и мощности лазерного импульса. Такой ватт-джоульметр был разработан для среднего диапазона энергий и мощностей. Чувствительный элемент ватт-джоульметра представляет собой прямоугольную пластинку, подверженную равномерному по площади поверхностному нагреву измеряемым излучением. Пластинка является определенным кристаллографическим срезом используемого кристалла, в котором при данном способе нагрева в ее объеме генерируется третичная компонента поляризации, лежащая в ее плоскости, перпендикулярно одной из боковых граней. В рассматриваемом случае в пластинке можно выделить два слоя с противоположным направлением третичной компоненты поляризации в них. Нейтральная поверхность, на которой термоупругие напряжения и поляризация отсутствуют, делит толщину пластинки в отношении 2:1. Указанные особенности распределения поляризации по толщине пластинки позволяют сформировать на ней два канала измерения. Для этого

на торцевую поверхность пластинки, перпендикулярную вектору поляризации, наносятся два изолированных друг от друга электрода в виде металлических полосок, покрывающих участки поверхности со связанным зарядом одного знака. На противоположную торцевую поверхность наносится сплошной общий электрод. Каждый из электродов подсоединяется к своему согласующему каскаду, образуя таким образом свой канал измерения. Один канал с малым нагрузочным сопротивлением работает в режиме измерения мощности импульса, а другой с большим входным сопротивлением работает в режиме измерения его энергии.

Устройство реализовано на кристалле ниобата лития с использованием его различных кристаллографических срезов. Амплитудно-частотные характеристики каналов измерения мощности и энергии импульса представлены на рис.3. Как видно, они ведут себя в полном соответствии с аналогичными характеристиками пироэлектрических приемников, работающих на первичном пироэлектрическом эффекте. Коэффициенты преобразования по двум каналам составляют 1 В/Вт и 60 В/Дж. Таким образом, на основе индуцированных пироак-

тивных структур можно создавать сенсоры, в которых на одном чувствительном элементе можно провести одновременное измерение мощности и энергии импульса излучения. При этом не требуется дополнительной электронной обработки выходного сигнала.

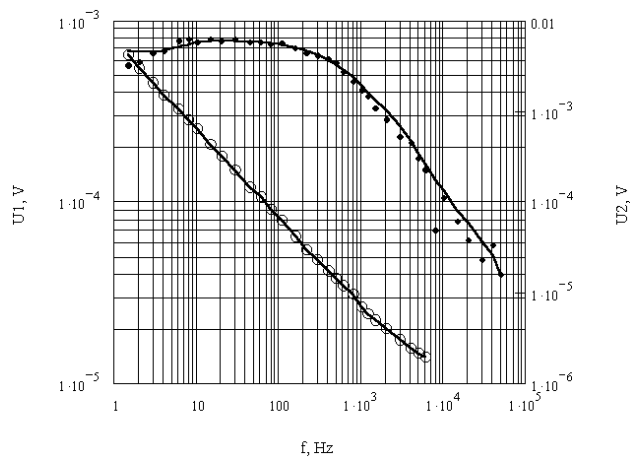


Рис. 3. Зависимость амплитуды выходного сигнала каналов измерения мощности (●●●) и энергии (ooo) ватт–джоульметра от частоты модуляции потока излучения

Таким образом, анализ индуцированных полярных состояний в кристалле, находящемся в поле пространственно неоднородного воздей-

ствия, выявил возможности конструирования на основе ТПЭ многофункциональных приемных устройств, что в свою очередь значительно расширяет области применения пьезоэлектрических сенсоров.

### Литература

1. Най Дж. Физические свойства кристаллов. — М.: ИЛ, 1960. — 385 с.
2. Косоротов В.Ф., Кременчугский Л.С., Щедрина Л.В. Третичный пьезоэлектрический эффект и его использование для регистрации импульсного излучения // В кн. “Получение и применение сегнето- и пьезоматериалов в народном хозяйстве”. — М., 1984. — с.71–76.
3. Борн М., Хуан Кунь. Динамическая теория кристаллических решеток. — М.:ИЛ, 1958, 568 с.
4. Гуревич В.Л. Об электротермическом эффекте в кристаллических диэлектриках // ФТТ. — 1981. — т.23. — №8. — с.2357–2363.
5. Таганцев А.К. Пиро-, пьезо-, флексоэлектрический и термополяризационный эффекты в ионных кристаллах // УФН. — 1987. — т.152. — вып.3. — с. 423–448.
6. Kosorotov V.F., Shchedrina L.V. Symmetry of induced polar states in noncentral crystals under inhomogeneous heating // Condensed Matter Physics. — 2000. — т.3. — № 4(24). — p.827–833.