

УДК 537.226/227; 621.317.78

## ФИЗИЧЕСКИЕ МЕХАНИЗМЫ ПОЛЯРИЗАЦИОННЫХ ЭФФЕКТОВ В КРИСТАЛЛАХ, НАХОДЯЩИХСЯ В ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИ НЕРАВНОВЕСНЫХ УСЛОВИЯХ

*В. Ф. Косоротов, Л. В. Щедрина*

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

### ФИЗИЧЕСКИЕ МЕХАНИЗМЫ ПОЛЯРИЗАЦИОННЫХ ЭФФЕКТОВ В КРИСТАЛЛАХ, НАХОДЯЩИХСЯ В ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИ НЕРАВНОВЕСНЫХ УСЛОВИЯХ

*В. Ф. Косоротов, Л. В. Щедрина*

**Аннотация.** В работе обсуждаются физические и модельные представления о поляризационных эффектах, связанных с термодинамически неравновесными условиями в кристаллах, находящихся в поле пространственно неоднородного воздействия. Среди поляризационных эффектов, возникающих в таких условиях, а именно: флексоэлектрического, термополяризационного и третичного пироэлектрического, особое внимание уделяется описанию последнего, представляющего наибольший интерес с точки зрения приложений этих эффектов.

**Ключевые слова:** пространственно неоднородное воздействие, поляризация, индуцированный пироэлектрический отклик

### ФІЗИЧНІ МЕХАНІЗМИ ПОЛЯРИЗАЦІЙНИХ ЕФЕКТІВ В КРИСТАЛАХ, ЩО ПЕРЕБУВАЮТЬ В ТЕРМОДИНАМІЧНО НЕРІВНОВАЖНИХ УМОВАХ

*В. Ф. Косоротов, Л. В. Щедрина*

**Анотація.** У роботі аналізуються фізичні й модельні уявлення про поляризаційні ефекти, пов'язані з термодинамічно нерівноважними умовами в кристалах, що перебувають у полі просторово неоднорідного впливу. Серед поляризаційних ефектів, що виникають в таких умовах, а саме: флексоелектричного, термополяризаційного й третинного піроелектричного ефектів, особлива увага приділяється опису останнього, що представляє найбільший інтерес із точки зору застосування цих ефектів.

**Ключові слова:** просторово неоднорідна воздія, поляризація, індукований піроелектричний відгук

### PHYSICAL MECHANISMS OF POLARIZATION EFFECTS IN CRYSTALS UNDER THERMODYNAMICALLY NONEQUILIBRIUM CONDITIONS

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

**Abstract.** Physical and modelling concepts of polarization effects in crystals under thermodynamically nonequilibrium conditions are analysed. Spatially inhomogeneous influence leads to the development of flexoelectric, thermopolarization and tertiary pyroelectric effects associated with lattice polarization. Special attention is focused on the last-named effect since the tertiary pyroelectric effect is of most interest for practical application.

**Keywords:** spatially inhomogeneous influence, polarization, induced pyroelectric response

**Поляризация в термодинамически неравновесных условиях**

В связи с интенсивным развитием лазерной техники становится актуальной разработка новых измерительных средств. Они могут быть разработаны только на основе новых материалов, обладающих уникальными электрофизическими и оптическими характеристиками. Например, для мониторинга выходного излучения мощных твердотельных лазеров требуются материалы с высокой степенью прозрачности и высокой радиационной стойкостью в ближней и средней ИК областях спектра. Используемые пироэлектрические материалы становятся непригодными для этих целей. В связи с этим особый интерес представляют материалы, относящиеся к неполярным пьезоэлектрическим и centrosymmetric классам.

Отклик поляризации в условиях пространственно неоднородного нагрева кристалла принципиально отличается от отклика в однородных температурных полях и проявляется это прежде всего в большом разнообразии физических эффектов, сопровождающих такое воздействие на кристалл. Действительно, однородный нагрев с точки зрения симметрии внешнего воздействия на кристалл характеризуется предельно высокой симметрией  $\infty\infty m$  и кристалл сохраняет свою группу симметрии. В соответствии с принципом Неймана поляризация в этом случае может иметь место только в пироэлектрических классах.

В условиях неоднородного нагрева невозможно в общем случае ввести какую-либо группу симметрии внешнего воздействия, характеризующую весь кристалл. Однако, в одномерных температурных полях такая возможность имеется и в соответствии с принципом Кюри рассматриваемое воздействие сильно понижает симметрию невозмущенного кристалла. При этом в нем могут индуцироваться особенные полярные направления и в отклик поляризации будут давать вклад, вообще говоря, все мультипольные моменты решетки. Выделим в кристалле какой-либо малый объем  $V_0$  с началом координат внутри него и деформацией, описываемой тензором дисторсии  $\varepsilon_{ij}$ . Изменение поляризации  $\delta P_i$  при тепловой деформации объема  $V_0$  имеет вид

$$\delta P_i = \frac{D'_i}{V'_0} - \frac{D_i}{V_0}, \quad D_i = \sum_{\{\vec{R}\}} q(\vec{R}) R_i, \quad (1)$$

где  $D_i$  и  $D'_i$  — дипольные моменты объема  $V_0$  до и после теплового воздействия на кристалл,  $\vec{R}$  и  $q(\vec{R})$  — радиус-векторы ионов и их заряды, находящиеся внутри объема  $V_0$ .

Преобразование координат ионов  $\vec{R}$  в результате деформации решетки [1] можно представить в виде

$$R'_i = R_i + \varepsilon_{ij} R_j + \left. \frac{1}{2} \frac{\partial \varepsilon_{ij}}{\partial x_k} \right|_{r_0} R_j R_k + \dots \quad (2)$$

Подставив это выражение в (1), запишем отклик поляризации в виде

$$\delta P_i = -\varepsilon_{ij} P_i^{(0)} + \varepsilon_{ij} P_j^{(0)} + \frac{1}{2} \frac{\partial \varepsilon_{ij}}{\partial x_k} Q_{jk}^{(0)} + \frac{1}{3} \frac{\partial^2 \varepsilon_{ij}}{\partial x_k \partial x_l} G_{jkl}^{(0)} + \dots, \quad (3)$$

где  $P_j^{(0)}$ ,  $Q_{jk}^{(0)}$ ,  $G_{jkl}^{(0)}$  — плотности, соответственно, дипольного, квадрупольного и октупольного моментов невозмущенного кристалла. Как известно, отличие от нуля мультипольных моментов выше первого порядка не требует наличия особенного полярного направления в кристалле и поэтому флексоэлектрический эффект (ФЭ), связанный с квадрупольным моментом, и последующие вклады могут иметь место во всех кристаллографических классах. В рассматриваемых условиях в выражении (3) следует еще добавить члены, описывающие термополяризационный эффект (ТЭ), связанный непосредственно с температурным градиентом [2].

Приведенный расчет отклика поляризации не является полным и рассмотрен с целью демонстрации разнообразия вкладов в поляризацию в условиях неоднородного нагрева. Большинство из этих вкладов являются ложными, т.е. не регистрируемыми на эксперименте. Теория таких вкладов подробно рассмотрена в работе [3]. Как видно из уравнения (3), все вклады выражаются через мультипольные моменты невозмущенной решетки и должны вычисляться с учетом внутренних и внешних зарядов, экранирующих поляризацию в кристалле. Поэтому большинство из них оказываются равными нулю. Истинные же вклады связаны в основном с внутренними смещениями, которые не описываются теорией упругости, хотя и связаны с макроскопическим тензором деформаций и его производными. Эти вклады

не содержат координат узлов решетки и поэтому инвариантны относительно выбора элементарной ячейки кристалла (в отличие от ложных вкладов).

Выражение для истинного вклада в поляризацию получим, если в (1) вместо координат атомов подставим их внутренние смещения, соответствующие каждому из слагаемых в (2),

$$\delta P_i = \frac{1}{V_0} \sum_{\vec{R}} q(\vec{R}) \left[ U_i^{(1)}(\vec{R}) + U_i^{(2)}(\vec{R}) + \dots + U_i^{(T)}(\vec{R}) \right], \quad (4)$$

где  $U_i^{(1)}(\vec{R})$ ,  $U_i^{(2)}(\vec{R})$  — описывают внутренние смещения ионов, соответственно, в поле однородной деформации и однородного градиента деформации. Смещения  $U_i^{(T)}(\vec{R})$  соответствуют ТЭ.

Теория поляризационных эффектов строится таким образом, что отклик внутренних смещений на деформацию, ее градиент и градиент температуры пропорционален этим же величинам [2, 3, 4] и выражается с помощью тензоров соответствующего ранга (т.е. свертка тензоров с этими величинами должна давать компоненту вектора внутренних смещений). В соответствии с этим для внутренних смещений  $U_i^{(2)}$ , соответствующих градиенту деформации, будем иметь

$$U_i^{(2)} = N_{i,p}^{jkl} \frac{\partial \varepsilon_{jk}}{\partial x_l} \Big|_0, \quad (5)$$

где  $N_{i,p}^{jkl}$  — тензор ФЭ,  $p$  — номер иона в элементарной ячейке.

Для внутренних смещений  $U_i^{(T)}$  имеет место соотношение типа (5), в котором тензор четвертого ранга  $L_{i,p}^{jkl}$  является тензором ТЭ, а деформация связана с температурным градиентом соотношением  $\varepsilon_{jk}(\vec{r}, t) = \alpha_{jk} \theta(\vec{r}, t)$ , где  $\alpha_{jk}$  — компоненты тензора теплового расширения,  $\theta(\vec{r}, t)$  — прирост температуры. Приближенные соотношения для ФЭ и ТЭ получим, пренебрегая пространственной зависимостью градиентов деформации и температуры в объеме  $V_0$ . Тогда для отклика поляризации имеет место

$$\begin{aligned} \delta P_i^{(\text{ФЭ})} &= \frac{1}{\Omega} Q_p N_{i,p}^{jkl} \frac{\partial \varepsilon_{jk}}{\partial x_l}, \\ \delta P_i^{(\text{ТЭ})} &= \frac{1}{\Omega} Q_p L_{i,p}^{jkl} \alpha_{jk} \frac{\partial \theta}{\partial x_l}, \end{aligned} \quad (6)$$

где  $\Omega$  — объем элементарной ячейки. В соотношениях (6) приращения поляризации имеют

место в физически бесконечно малом объеме  $V_0$  (при этом мы рассматриваем только одну так называемую термодинамическую компоненту ТЭ).

Отметим, что нас интересуют поляризационные эффекты с точки зрения их применения для мониторинга лазерных потоков излучения и, в частности, интенсивных потоков. Несмотря на то, что с момента появления первых публикаций по ФЭ и ТЭ прошло достаточно много времени, они так и не нашли практического применения в качестве рабочих эффектов в пироэлектрических устройствах. Причин здесь несколько и основной является низкая чувствительность этих эффектов, когда уровень электрических сигналов незначительно превышает уровень тепловых шумов в полосе частот. Авторам неизвестны работы, в которых были бы измерены коэффициенты тензоров ТЭ и ФЭ в центросимметричном кристалле. Именно такие кристаллы представляют наибольший интерес, так как они обладают максимальной прозрачностью, и устройства на их основе могли бы иметь предельно достижимые значения верхней границы динамического диапазона. Другой причиной является неудовлетворительное поведение частотных характеристик по этим эффектам. Действительно, ФЭ имеет четыре различных механизма формирования поляризации в кристалле, характеризующихся своими временами релаксации поляризации [5]. Поэтому невозможно реализовать частотные зависимости коэффициента преобразования, характерные для пироэлектрических сенсоров — равномерную частотную зависимость в режиме измерения мощности импульса и регулярное поведение частотной характеристики как  $\omega^{-1}$  в режиме измерения энергии импульса.

Укажем случай, когда эти эффекты, на наш взгляд, могут найти практическое применение. Речь идет об облучении кристалла радиационным импульсом высокой интенсивности. В условиях сильного теплового удара могут возникать сильно нелинейные и даже ударные волны и градиент деформации в них может достигать высоких значений, а электрический сигнал, пропорциональный энергии импульса, может быть вполне измеряемой величиной. Для расчета пространственного распределения флексоэлектрической поляризации и поиска необходимых кристаллографических срезов, активных относительно проявления этого эф-

фекта, необязательно знание численных значений компонент флексоэлектрического тензора. Достаточно знать общий вид матрицы, соответствующей этому тензору и точечной группе симметрии кристалла.

Полный расчет выходного сигнала требует определения поля деформаций. В рассматриваемых условиях (т.е. в условиях нелинейных волн) компоненты тензора деформации содержат нелинейные члены, а выражение для свободной энергии содержит так называемые ангармонические члены третьего порядка [6] и члены, описывающие воздействие электрического поля, связанного с ФЭ, на кристаллическую решетку. Учет высокой симметрии кристалла (центросимметричного) значительно упрощает уравнения движения.

### Третичный пьезоэлектрический эффект

Рассмотрим вклад первого слагаемого в (4) в отклик поляризации. Он определяется внутренними смещениями, развиваемыми в условиях однородной деформации в выделенном объеме  $V_0$ , и поэтому, согласно [4], для него можно записать

$$U_{i,p}^{(1)} = H_{i,p}^{jk}(\vec{E}) \varepsilon_{jk}, \quad (7)$$

где тензор  $H_{i,p}^{jk}$  является симметричным по верхней паре индексов при условии, что макроскопическое поле  $\vec{E} = 0$  (кристалл закорочен). В этом случае тензор дисторсии в (7) можно заменить на его симметричную часть (т.е. тензор деформации  $u_{ij}$ ). После подстановки (7) в (4) и суммирования по всем ионам, содержащимся в объеме  $V_0$ , получим выражение

$$\delta P_i = e_{ijk} u_{jk}(0), \quad e_{ijk} = \frac{1}{\Omega} \sum_p q_p(\vec{R}) H_{i,p}^{jk}, \quad (8)$$

где  $e_{ijk}$  — пьезомодули, характеризующие выделенный объем  $V_0$ .

Использование тензора  $H_{i,p}^{jk}$  для всего кристалла в условиях неоднородной деформации связано с дополнительной погрешностью, т.к. в этих условиях внутренние поля не обращаются в нуль при их экранировке внешними носителями (уничтожается только среднее по кристаллу макроскопическое поле). Заменяя в (8) значение деформации в нуле на ее среднее значение по объему, получим обычное выражение для локального изменения поляризации при неоднородном нагреве

$$\delta P_i = e_{ijk} u_{jk}(\vec{r}). \quad (9)$$

Рассматривая в качестве внешнего воздействия на кристалл его неоднородный нагрев и используя полученные выражения для отклика поляризации, запишем соотношение, следующее из уравнения состояния для индукции,

$$\delta P_i(\vec{r}, t) = d_{ik} C_{\lambda\nu} \alpha_\nu \theta(\vec{r}, t) + d_{ik} \sigma_\lambda(\vec{r}, t), \quad (10)$$

где  $d_{ik}$ ,  $\sigma_\lambda$  — компоненты тензоров пьезоэлектрических модулей и термоупругих напряжений, соответственно;  $C_{\lambda\nu}$  — константы жесткости. При этом неоднородность температурного поля предполагается слабой, а термодинамическое состояние в локальном объеме квазиравновесным и описываемым соотношением (10). Как видим, имеется два вклада в пьезоэлектрический отклик. Причем оба члена имеют пьезоэлектрическую природу, но принципиально разную симметрию. Первый член, описывающий вклад вторичного пьезоэффекта в поляризацию, имеет симметрию полярного вектора и проявляется только в пьезоэлектрических классах. Второй член, представляющий третичный пьезоэлектрический эффект (ТПЭ), развивается во всех двадцати пьезоэлектрических классах. Его симметрия устанавливается на основе принципа Кюри

$$G \supseteq G_{\text{кр}} \cap G_{\text{воз}}, \quad (11)$$

где  $G$  и  $G_{\text{кр}}$  — точечные группы симметрии возмущенного и невозмущенного кристалла,  $G_{\text{воз}}$  — группа симметрии тензора термоупругих напряжений  $\sigma_\lambda$ , которую будем называть группой симметрии внешнего воздействия. Анализ симметричных свойств ТПЭ на основе соотношения (11) в условиях пространственно неоднородного нагрева возможен только в одномерных температурных полях, допускающих установление группы симметрии  $G_{\text{воз}}$  для всего кристалла или его отдельных областей. Будем рассматривать два типа неоднородного температурного поля: с температурным градиентом, направленным вдоль толщины пластинки и в ее радиальном направлении.

При условии поверхностного поглощения температура в пластинке изменяется только в направлении ее толщины. Пластинка при этом теряет форму, а ее объем разбивается на три слоя, в каждом из которых тензор  $\sigma_\lambda$  сохраняет знак, а в соседних слоях эти знаки противоположны. Механическое состояние каждого из слоев, являющееся плоским напряженным,

инвариантно относительно преобразований группы

$$G_{\text{воз}} \supseteq \infty/mmm, \quad (12)$$

где  $m$  — плоскость симметрии, совпадающая с плоскостью пластинки, ось вращения бесконечного порядка перпендикулярна плоскости среза. Полученный результат (12) позволяет определить все кристаллографические срезы, активные относительно проявления в них ТПЭ, в кристалле любой симметрии.

Проведем анализ свойств симметрии поляризации, индуцируемой в радиально неоднородных температурных полях: кристалл с высокой степенью прозрачности, имеющий форму круглой пластинки, подвергается осесимметричному нагреву модулированным с частотой  $\omega$  лазерным пучком радиуса  $r_0$ . Анализ пространственного распределения температуры показывает, что в таких условиях в кристалле формируются две области, разделенные неподвижной границей, со стационарным характером температурного поля в них. В области  $r \leq r_0$  прирост температуры  $\theta(r, \omega, t)$  слабо зависит от  $r$ , а группу внешнего воздействия в ней можно записать в виде предельной группы  $G_{\text{воз}} \supseteq \infty/mmm$ . В области  $r > r_0$  функция  $\theta(r, \omega, t)$  спадает до нуля по закону  $e^{-(r-r_0)/\lambda}$  ( $\lambda$  — длина температурной волны в кристалле), так что кристалл остается практически холодным в процессе его облучения. Вывод группы  $G_{\text{воз}}$  для этой области дает следующее соотношение

$$G_{\text{воз}} \supseteq \begin{cases} n/m, n \text{ and } m \subset G_{\text{кр}} \\ I, n \text{ and } m \not\subset G_{\text{кр}} \end{cases}, \quad (13)$$

где  $I$  — единичная группа, а ось вращения  $n$  совпадает с направлением нормали к пластинке. При отсутствии указанных элементов симметрии в группе  $G_{\text{кр}}$  ТПЭ проявляется в условиях диссимметрии, характеризуемых группой  $I$ .

### Сенсоры на основе ТПЭ

Подробный симметричный анализ индуцированных неоднородным нагревом полярных состояний в пьезоэлектрических кристаллографических классах проведен в работе [10]. Результаты этого анализа положены в основу разработанных нами принципов построения нового класса пироэлектрических сенсоров для измерения параметров лазерного излуче-

ния. Первый класс ТПЭ—сенсоров — сенсоры полного поглощения с расширенными функциональными характеристиками, работающие в условиях равномерного облучения одной из поверхностей чувствительного элемента сенсора импульсом излучения. Особенностью пространственного распределения индуцированной поляризации при данном способе нагрева является наличие в кристалле униполярных областей, что и позволяет реализовать идею многофункциональных приемных устройств. Такой ватт—джоульметр, в котором на одном чувствительном элементе можно провести одновременное измерение мощности и энергии радиационного импульса, был разработан для среднего диапазона энергий и мощностей на основе  $X_2$ —среза кварца [7] и неполярного  $X_1$ —среза ниобата лития [8]. При этом не требуется дополнительной электронной обработки выходного сигнала.

Второй класс ТПЭ—сенсоров — сенсоры проходного типа, предназначенные для измерения интенсивных потоков излучения. Неоднородное температурное поле в данном случае связано с радиально симметричным нагревом кристалла потоком излучения с длиной волны в полосе его прозрачности. В качестве пироактивных материалов для пироэлектрических устройств с предельно высокими значениями верхней границы динамического диапазона было предложено использование кристаллов кварца и селенида цинка. Эти устройства способны проводить измерение параметров излучения на любом участке оптической схемы без дополнительных оптических элементов. Были разработаны различные модификации ТПЭ—сенсоров проходного типа на основе кристаллов ZnSe [9] и SiO<sub>2</sub> [7] с чувствительностью, соответственно, равной  $(10^{-5} \div 10^{-2})$  В/Вт и  $(2 \div 5) \cdot 10^{-2}$  В/Вт. Верхняя граница динамического диапазона достигала  $1.5 \cdot 10^3$  Вт/см<sup>2</sup> для кварцевого сенсора и  $3 \cdot 10^3$  Вт/см<sup>2</sup> для селенида цинка. Расширение функциональных возможностей предложенных сенсоров связано с одновременным использованием их в качестве выходного окна лазера и измерительного устройства.

Таким образом, формирование в кристаллах термодинамически неравновесных условий с помощью пространственно неоднородных воздействий на него (механических или тепловых) сопровождается большим разнообразием поля-

ризационных явлений, имеющих перспективы их практического применения. Среди проанализированных нами эффектов, как потенциально возможных для измерения параметров лазерного излучения, наиболее перспективным оказался третичный пьезоэлектрический эффект. Именно на этом эффекте созданы устройства различного назначения.

### Литература

1. *Kosorotov V. F., Shchedrina L. V.*, Spatially inhomogeneous induced pyroactive structures and prospects for their application // *Sensor Electron. Microsys. Tech.* — 2006. — № 3. — С. 20—25.
2. *Гуревич В. Л.*, Об электротермическом эффекте в кристаллических диэлектриках // *ФТТ.* — 1981. — Т.23. — С.2357—2362.
3. *Таганцев А. К.*, Пиро—, пьезо—, флексоэлектрический и термополяризационный эффекты в ионных кристаллах // *УФН.* — 1987. — Т.152. — вып.3. — С. 423—448.
4. *Борн М., Хуан Кунь.* Динамическая теория кристаллических решеток. — М.: ИЛ, 1958.
5. *Таганцев А. К.*, К теории флексоэлектрического эффекта в кристаллах // *ЖЭТФ.* — 1985. — Т. 88. — вып. 6. — С. 2108—2122.
6. *Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М.* Теория упругости. — М.: Наука, 1965.
7. *Kosorotov V. F., Shchedrina L. V.*, New functional capabilities of quartz for laser parameters measurements // *Quantum Electronics.* — 2010. — Т.40, — № 3. — С.271—275.
8. *Kosorotov V. F., Shchedrina L. V., Levash L. V.*, Multifunctional devices based on induced polar states // *Semicond. Phys., Quantum Electron. Optoelectron.* — 2005. — Т.8. — № 3. — С.60—65.
9. *Косоротов В. Ф., Леваши Л. В., Щедрина Л. В., Загоруйко Ю. А., Комарь В. К., Федоренко О. А.* Датчики мощности на основе третичного пьезоэлектрического эффекта, совмещенные с выходными окнами СО— и СО<sub>2</sub>—лазеров // *Квантовая Электроника* — 1994.— Т.21(6). — С.588—590.
10. *Blonsky I. V., Kosorotov V. F., Shchedrina L. V., Levash L. V.* New pyroactive materials // *Mat. Tech.* — 2002. — V. — 17. — № 1. P.14—19.