

ФІЗИЧНІ, ХІМІЧНІ ТА ІНШІ ЯВИЩА, НА ОСНОВІ ЯКИХ МОЖУТЬ
БУТИ СТВОРЕНІ СЕНСОРИ

PHYSICAL, CHEMICAL AND OTHER PHENOMENA,
AS THE BASES OF SENSORS

УДК 537.226/227; 621.317.78

ПОЛЯРИЗАЦИОННЫЕ ЯВЛЕНИЯ В АЦЕНТРИЧНЫХ КРИСТАЛЛАХ
В УСЛОВИЯХ НЕОДНОРОДНОГО ТЕМПЕРАТУРНОГО ГРАДИЕНТА

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

ПОЛЯРИЗАЦИОННЫЕ ЯВЛЕНИЯ В АЦЕНТРИЧНЫХ КРИСТАЛЛАХ В УСЛОВИЯХ
НЕОДНОРОДНОГО ТЕМПЕРАТУРНОГО ГРАДИЕНТА

В. Ф. Косоротов, Л. В. Щедрина

Аннотация. Рассматриваются поляризационные явления в ацентричных кристаллах в условиях пространственно неоднородного температурного градиента. Проведен теоретический анализ различных вкладов в пьезоэлектрический эффект в термодинамически неравновесных кристаллах. Описано размежевание вторичного и третичного пьезоэлектрических эффектов в пьезоэлектрических средах при учете различных особенностей проявления неравновесного процесса в кристалле, а также проанализирована роль ложных вкладов в пироотклик в этих условиях, что необходимо на стадии разработки и проектирования принципов построения сенсорных устройств.

Ключевые слова: пространственно неоднородный температурный градиент, индуцированная пироактивность, вторичный и третичный пьезоэлектрический эффекты

ПОЛЯРИЗАЦІЙНІ ЯВИЩА В АЦЕНТРИЧНИХ КРИСТАЛАХ В УМОВАХ НЕОДНОРІДНОГО
ТЕМПЕРАТУРНОГО ГРАДІЄНТА

В. П. Косоротов, Л. В. Щедрина

Анотація. Розглядаються поляризаційні явища в ацентричних кристалах в умовах просторово неоднорідного температурного градієнта. Проведено теоретичний аналіз різних внесків в піроелектричний ефект у термодинамічно нерівноважних кристалах. Описано розмежування вторинного й третинного піроелектричних ефектів у п'єзоелектричних середовищах при урахуванні різних особливостей прояву нерівноважного процесу в кристалі, а також проаналізована роль хибних внесків у півовідгук за цих умов, що необхідно на стадії розробки й проектування принципів побудови сенсорних пристроїв.

Ключові слова: просторово неоднорідний температурний градієнт, індукована піроактивність, вторинний і третинний піроелектричний ефекти

POLARIZATION PHENOMENA IN ACENTRIC CRYSTALS UNDER INHOMOGENEOUS TEMPERATURE GRADIENT CONDITIONS

V. F. Kosorotov, L. V. Shchedrina

Abstract. Polarization phenomena in acentric crystals under the spatially inhomogeneous temperature gradient conditions are investigated. Theoretical analysis of the different contributions to pyroelectric effect in the thermodynamically nonequilibrium crystals is presented. A separation of the secondary and tertiary pyroelectric effects in piezoelectric media taking into account the distinctive features of nonequilibrium process manifestation in a crystal is described. A role of the false contributions to the pyroelectric response under examined conditions is analysed, that is necessary for a design and developing the construction principles of a new class of infrared sensors on the basis of the polarization phenomena under investigation.

Keywords: spatially inhomogeneous temperature gradient, induced pyroactivity, secondary and tertiary pyroelectric effects

1. Введение

Поведение традиционных пироэлектрических и пьезоэлектрических материалов в условиях пространственно неоднородных внешних воздействий имеет ряд новых свойств очень полезных для их практического применения и в ряде случаев может представлять альтернативу по отношению к синтезу новых материалов, используемых в пироэлектрическом приборостроении. При этом не только возможно получение новых свойств материалов, но и появляются возможности управления этими свойствами, поскольку их характер и направленность полностью определяются симметрией внешних полей. Это следует из принципа Кюри, определяющего симметрию кристалла в поле внешнего воздействия,

$$G \supseteq G_{\text{кр}} \cap G_{\text{воз}}, \quad (1)$$

где G , $G_{\text{кр}}$ и $G_{\text{воз}}$ — группы симметрии возмущенного и невозмущенного кристалла, а также внешнего воздействия. Хотя соотношение (1) строго применимо для систем, находящихся в термодинамически равновесном состоянии, с некоторыми оговорками оно может быть использовано и при анализе свойств симметрии в ацентричных кристаллах в случае пространственно неоднородного распределения температурного градиента.

Основные трудности, возникающие при изучении свойств кристаллов в условиях пространственно неоднородного нагрева, связаны, во-первых, с разделением различных вкладов в пироэлектрический эффект (первичный, вторичный и третичный), а, во-вторых, с

выделением ложных вкладов. В первом случае необходимость разделения вкладов обусловлена определяющей ролью времен релаксации поляризации для указанных механизмов при формировании инерционных свойств пироэлектрических устройств. Выделение ложных вкладов требуется для правильного расчета выходных характеристик пироэлектрических сенсоров, выполнение которых необходимо на стадии проектирования и разработки их принципов построения.

Физической основой появления у ацентричных кристаллов, не относящихся к полярным классам, поляризационных свойств является возникновение термоупругих напряжений при пространственно неоднородном нагреве кристалла, которые через пьезоэлектрический эффект поляризуют кристаллическую решетку [1–2]. Механизм проявления третичного пироэлектрического эффекта (ТПЭ) подробно исследован и описан в наших предыдущих работах [3–5]. Здесь же отметим следующее: в общем случае для проявления ТПЭ одного только пространственно неоднородного нагрева кристалла недостаточно. Действительно, как известно [6], в условиях однородного по объему температурного градиента термоупругие напряжения, а с ними и третичный пироэффект отсутствуют. С другой стороны, этот эффект может иметь место и в условиях однородного нагрева образца, что становится возможным при пространственно анизотропных граничных условиях, когда запрещены деформации образца вдоль некоторых направлений (условия частичного зажатия). Этот случай совершенно нетипичен и в некоторых работах [7]

он был квалифицирован как новый физический эффект только на том основании, что он проявляется в условиях однородного нагрева в кристаллах, не относящихся к полярным классам. Тот факт, что кристалл при этом находится в неравновесных условиях, не принимался во внимание. Автор работы [8] описанный случай проявления полярных свойств обосновано относит к ТПЭ. На наш взгляд разграничение вкладов в этом случае требует рассмотрения конкретных условий проявления пиротклика (о чем будет сказано ниже).

2. Линейный отклик поляризации на пространственно неоднородный Grad T

Описание свойств индуцированной неоднородным нагревом поляризации ставит своей целью использование их для конструирования многофункциональных сенсорных устройств, предназначенных для измерения импульсов лазерного излучения. Прежде чем приступить к их изучению, остановимся на рассмотрении вышеупомянутых ложных вкладов.

Нетрудно показать, что в некоторых кристаллах, не относящихся к пьезоэлектрическим кристаллографическим классам, можно найти кристаллографические направления, перпендикулярные кристаллографическим плоскостям, заряженным ионами одного знака. Если из такого кристалла изготовить пластинку с гранями, параллельными этим плоскостям, то такая пластинка будет иметь отличный от нуля дипольный момент. Противоречия здесь нет, поскольку сам процесс изготовления пластинки можно представить как приложение к кристаллу некоторого векторного воздействия. Согласно принципу Кюри, представленному соотношением (1), такое воздействие снимает операцию инверсии в группе симметрии кристалла и обеспечивает наличие особенного полярного направления в возмущенном кристалле. Возникает вопрос: обладает ли эта пластинка пьезоэлектрическими свойствами? Поскольку микроскопические параметры, определяющие дипольный момент пластинки, при нагревании изменяются, то это делает ее пироточливой, даже если она изготовлена из кристалла, не относящегося к пьезоэлектрическому классу.

Рассчитаем изменение электрического напряжения на пластинке при ее нагревании на

δT . Предположим, что пластинка изготовлена из кристалла группы симметрии O_h и представляет собой срез [111] этого кристалла. В этом случае кристаллографические плоскости, нормальные выбранному направлению, заряжены зарядами одного знака. В начальном состоянии напряжение V_0 определим из условия заряженного конденсатора

$$V_0 = qL/\epsilon\epsilon_0 h^2, \quad (2)$$

где h и L — ширина и толщина квадратной пластинки, q — макроскопический заряд на пластинке, не равный, вообще говоря, микроскопическому заряду на кристаллографической плоскости. Устанавливая связь между этими зарядами и находя вариацию напряжения как отклик на изменение температуры, можно получить соотношение

$$\delta V = V_0 (\delta a/a - 2\delta h/h), \quad (3)$$

где a — расстояние между двумя соседними разноименно заряженными кристаллографическими плоскостями. Важно отметить, что пиротклик (3) получен для кристалла, который изначально полагается не относящимся к пьезоэлектрическому классу.

Как видно из выражения (3), пиротклик определяется только изменением геометрии образца и не содержит вкладов, связанных с появлением "новых" зарядов при изменении температуры пластинки. На этом основании описываемый эффект рассматривается как ложный, не наблюдаемый на эксперименте. Строго это имеет место при измерениях по "токовой" схеме, когда образец в исходном состоянии закорочен и поэтому $V_0 = 0$. Таким образом, невозможность экспериментального наблюдения пироточлика в данном случае связана с термодинамически равновесным начальным состоянием, при котором полностью заэкранировано макроскопическое поле внутри образца, определяемое всеми мультипольными моментами кристаллической решетки. Поскольку такое условие должно выполняться для равновесной решетки, то все вклады в изменение поляризации, которые содержат равновесные значения координат ионов в кристаллической решетке, представляют собой ложные вклады и должны быть отброшены. В тоже время, поскольку выбор элементарной ячейки в кристалле неоднозначен, то вклады, содержащие равновесные значения координат

ионов, будут давать различные значения. Как раз эти члены и зануляются при условии экранировки внутреннего поля в пластинке.

На основе микроскопического расчета для изменения поляризации кристалла в условиях пространственно однородных воздействий на него в работе [9] получено следующее выражение

$$\delta P_i = -\gamma_{ij} \frac{1}{\mathfrak{V}} \sum_{\{\vec{R}\}} q(\vec{R}) R_i + \gamma_{ij} \frac{1}{\mathfrak{V}} \sum_{\{\vec{R}\}} q(\vec{R}) R_j, \quad (4)$$

где $\gamma_{ik} = \frac{\partial U_i}{\partial x_k}$ — тензор дисторсии, описывающий макроскопические деформации, вызванные термоупругими или механическими напряжениями, U_i — компоненты вектора деформации, \mathfrak{V} — объем пластинки, $q(\vec{R})$ — заряд иона с радиус-вектором \vec{R} . Суммы в (4) выражают компоненты начального значения вектора поляризации недеформированного кристалла, и должны вычисляться с учетом всех зарядов, включая и свободные, экранирующие электрическое поле пластинки. В таких условиях они обращаются в нуль — это и есть ложные вклады.

В случае неоднородной в объеме пластинки деформации отклик поляризации (4) будет содержать последующие мультипольные вклады. Рассмотрим неоднородность в виде линейной зависимости $\text{grad } \gamma_{ik}(\vec{r})$ от координат, представляемую соотношением

$$\gamma_{ik}(\vec{r}) = a_{ik} + b_{ikj} x_j + c_{ikjl} x_j x_l, \quad (5)$$

$a_{ik}, b_{ikj}, c_{ikjl}$ — константы.

Определим вектор деформации, проинтегрировав уравнение (5). Подставим в полученное выражение вместо текущих координат значения координат ионов в кристаллической решетке и вычислим изменение поляризации в кристалле как изменение плотности дипольного момента всего кристалла

$$\delta P_i = \frac{1}{\mathfrak{V}} \sum_{\{\vec{R}\}} q(\vec{R}) R_i' - \frac{1}{\mathfrak{V}} \sum_{\{\vec{R}\}} q(\vec{R}) R_i. \quad (6)$$

Штрихованные величины в (6) относятся к возмущенному кристаллу. И теперь в выражение (4), описывающее отклик поляризации, будут входить дополнительные члены вида

$$\frac{1}{2\mathfrak{V}} b_{ikj} Q_{kj} + \frac{1}{3\mathfrak{V}} c_{ikjl} \theta_{kjl}, \quad (7)$$

где Q_{kj} и θ_{kjl} — квадрупольные и октупольные моменты пластинки, соответственно. Как и при вычислении начального значения разности потенциалов в выражении (3), эти моменты необходимо вычислять с учетом свободных зарядов, экранирующих электрическое поле от всех мультипольных моментов, входящих в (7). Однако в этом случае не следует автоматическое зануление всех этих моментов. Дело в том, что вклады (7) содержат также и члены, описывающие реальный вклад в отклик поляризации. Последние должны быть инвариантны относительно способа выбора элементарной ячейки в кристалле, хотя они и содержат координаты ионов в решетке. Выделение таких членов и будет определять вклад макроскопических смещений в пироотклик поляризации. Однако основной вклад вносят внутренние смещения, определяемые как члены разложения вектора деформации в ряд по пространственной дисперсии и вычисляемые на основе методов динамики решетки.

3. Разделение вкладов в пироэлектрическом эффекте

Одной из основных характеристик пироэлектрического устройства является его постоянная времени. Если время релаксации первичной компоненты поляризации определяется временем установления равновесия в фотон-фононной системе и определяет предельную инерционность пироэлектрического сенсора, то эта же величина для вторичного и третичного вкладов определяется резонансами соответствующих токов. Эти резонансы имеют различную природу [10] и сильно отличаются численно. В силу этого разделение вкладов необходимо проводить уже на стадии разработки принципа действия пироэлектрического сенсора. Трудности в их разграничении связаны в основном с тем, что они имеют общую физическую природу, поскольку представляют пьезоэлектрический эффект, связанный с тепловой деформацией кристаллической решетки. Тем не менее имеется и принципиальное отличие.

Действительно, вторичный пироэффект определяется для термодинамически равновесного состояния и представляет собой реакцию кристалла на сферически симметричное внешнее воздействие в виде его однородного на-

грева. Симметрия кристалла в соответствии с (1) при этом не меняется, и поэтому вторичный пьезоэлектрический эффект имеет место только при наличии особенного полярного направления в кристалле. Напротив, ТПЭ представляет реакцию кристалла на неоднородный нагрев. С формальной точки зрения этот нагрев можно описать с помощью введения двух фиктивных вкладов. Первый — это пьезоэлектрический эффект от свободного расширения некоторого локального объема $\mathfrak{V}_{\text{лок}}$ до величины $\mathfrak{V}'_{\text{лок}}$, соответствующей его температуре T' ,

$$P_i^{\text{II}} = d_{i\lambda}^T C_{\lambda\nu}^{T,E} \alpha_\nu^E (T' - T), \quad (8)$$

где $d_{i\lambda}^T$, α_ν^E — компоненты тензоров пьезомодулей и теплового расширения, $C_{\lambda\nu}^{T,E}$ — коэффициенты жесткости.

Ясно, что это завышенный вклад, поскольку объем $\mathfrak{V}_{\text{лок}}$ не является свободным при неоднородном нагреве. Реальный вклад мы можем получить, мысленно приложив к этому объему систему термоупругих напряжений $\sigma_\lambda(\vec{r}, t)$ так, чтобы деформировать его до реального значения. Эта система напряжений вызывает пьезоэлектрический отклик, который и называют третичным, а его величина определяется выражением

$$P_i^{\text{III}}(\vec{r}, t) = d_{i\lambda}^T \sigma_\lambda(\vec{r}, t). \quad (9)$$

Симметрия вклада (9) такова, что направление вектора \vec{P}^{III} не совпадает с особенным полярным направлением и в каждой точке зависит от кристаллографического среза кристаллической пластинки, характера распределения температурного поля и механических граничных условий на ее поверхности. В этом случае закон Кюри в виде (1) неприменим для характеристики симметрии эффекта. Однако, в некоторых случаях (например, в случае одномерных температурных полей в кристаллической пластинке) удается разбить кристалл на области, в которых симметрию термоупругих напряжений можно приближенно характеризовать одной группой симметрии. В этом случае анализ, проведенный с помощью соотношения (1), показывает, что в указанных областях термоупругие напряжения трансформируют одно из полярных направлений невозмущенного кристалла в особенное полярное направление.

Расчеты, проведенные на основе изложенных соображений по разделению эффектов, были проверены экспериментально [11]. В соответствии с теорией были зарегистрированы резонансы вторичного пьезоэлектрического тока, вызванные образованием стоячих волн как в направлении толщины пластинки, так и в ее плоскости (поперечный вторичный пьезоэффект). Резонансы по третичному пьезоэффекту вызваны изгибными колебаниями кристаллических пластинок.

Литература

1. *Най Дж.* Физические свойства кристаллов. — М.: ИЛ, 1960. — 385 с.
2. *Косоротов В. Ф., Кременчугский Л. С., Самойлов В. Б., Щедрина Л. В.* Пьезоэлектрический эффект и его практические применения. — Киев: Наук. Думка, 1989. — 224 с.
3. *Blonsky I.V., Kosorotov V.F., Shchedrina L.V., Levash L.V.*, New pyroactive structures for infrared optoelectronics // SPIE Proc. — 1999. — Vol. 3890. — P. 55–62.
4. *Blonsky I.V., Kosorotov V.F., Shchedrina L.V., Levash L.V.*, New pyroactive materials // Materials Technology. — 2002. — Vol. 17. — № 1. — P. 14–19.
5. *Kosorotov V.F., Shchedrina L.V., Levash L.V.*, Multifunctional devices based on induced polar states // Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics. — 2005. — Vol. 8. — № 3. — P. 60–65.
6. *Сиротин Ю.И., Шаскольская М.П.* Основы кристаллофизики. — М.: Наука, 1979. — 639 с.
7. *Переверзева Л. П., Поплавко Ю. М., Скляренко С. К., Чепилко А. Г.*, Динамический вторичный пьезоэффект в ниобате лития // Письма в ЖЭТФ. — 1990. — Т.52, № 3. — С. 820–822.
8. *Таганцев А.К.*, Пиро-, пьезо-, флексоэлектрический и термополяризационный эффекты в ионных кристаллах // УФН. — 1987. — Т.152. — Вып.3. — С. 423–448.
9. *Таганцев А.К.*, К теории флексоэлектрического эффекта в кристаллах // ЖЭТФ. — 1985. — Т. 88. — Вып. 6. — С. 2108–2122.
10. *Kosorotov V.F., Kremenchugskij L.S., Levash L.V., Shchedrina L.V.*, Dynamic tertiary pyroelectric effect and its inertial properties // Ferroelectrics — 1994. — Vol. 160. — P. 125–136.
11. *Blonsky I.V., Kosorotov V.F., Shchedrina L.V.*, Dynamic properties of inhomogeneous heating-induced polar states in noncentrosymmetric crystals // SPIE Proc. — 2001. — Vol. 4355. — P. 87–95.