

УДК 537.226.4, 538.956

П.И. КУШНАРЕВ, **, А.Г. МАСЛОВСКАЯ**, С.В. БАРЫШНИКОВ****

ПОЛЯРНЫЕ СВОЙСТВА НОМИНАЛЬНО ЧИСТЫХ ПОЛЯРИЗОВАННЫХ КРИСТАЛЛОВ ТГС

Методом динамического пирозффекта экспериментально исследованы полярные свойства поверхностных слоев кристаллов номинально чистого кристалла триглицинсульфата (ТГС), предварительно поляризованного в постоянном электрическом поле. Представлены результаты моделирования распределения пироккоэффициента по толщине кристалла с использованием полученных экспериментальных зависимостей. Модель основана на решении интегрального уравнения Фредгольма I рода методом регуляризации по Тихонову.

Ключевые слова: сегнетоэлектрик, пирозлектрический эффект, внутреннее электрическое поле, пирозлектрический ток, триглицинсульфат, пироккоэффициент, математическая модель, интегральное уравнение.

Введение

Интерес к изучению закономерностей переполаризации кристаллов группы триглицинсульфата имеет давнюю предысторию [1–6]. Процесс выращивания кристаллов триглицинсульфата сопровождается возникновением внутреннего смещающего электрического поля, которое образуется распределением по его объему составных дипольных комплексов и заряженных примесей [7, 8]. При этом кристалл, выращенный выше точки Кюри, будет иметь систему полярных дефектов, распределенных по объему кристалла с равновероятным направлением дипольных моментов по и против полярной оси. Напротив, кристалл, полученный ниже точки Кюри, будет иметь полярные примеси с преимущественной ориентацией дипольных моментов по одному направлению – вдоль вектора спонтанной поляризации. Каждый полярный дефект при $T < T_C$ представляет собой как бы зародыш несимметричной полярной фазы и при охлаждении кристалла ниже T_C определяет направление установления спонтанной поляризации.

Особенности свойств сегнетоэлектриков связанных с установлением поляризации были исследованы различными методами, включая измерения фото- и пирозлектрического отклика [2, 3], термостимулированного тока [7], диэлектрической проницаемости и экзозлектронной эмиссии [8–10]. В частности, в кристаллах глицин-фосфита с примесью глицин-фосфата было обнаружено внутреннее поле смещения и высказано предположение об определяющей роли данного поля в формировании пирозлектрического отклика выше температуры сегнетоэлектрического фазового перехода [4]. В [7] экспериментально исследована термостимулированная электронная эмиссия с положительной и отрицательной поверхностей сколов кристалла триглицинсульфата и установлено, что характер зависимостей термостимулированного тока от температуры существенно зависит от степени естественной униполярности образца. В работах [7–9] при исследовании номинально чистых кристаллов ТГС и кристаллов ТГС с дефектами было показано, что во всех исследуемых образцах температурная зависимость термостимулированного тока обнаруживает два максимума: один из которых связывается с перестройкой доменной структуры ($\sim 39^\circ\text{C}$), другой – с фазовым превращением ($\sim 49^\circ\text{C}$).

В настоящей работе приводятся результаты исследования пироотклика номинально чистых кристаллов ТГС, предварительно поляризованных в постоянном электрическом поле, с целью выявления влияния поля замороженных дефектов на свойства кристаллов.

Методика эксперимента

В процессе исследования измерялся пироотклик кристалла на световой поток, который изменялся с частотой 78 Гц и во времени имел трапециевидную форму. Усиленный пиросигнал регистрировался на цифровом осциллографе GDS800. Равномерный нагрев кристалла обеспечивался фоновой печью. Температура регистрировалась с помощью полупроводникового термодатчика DS18B20, прикрепленного к образцу на теплопроводящую пасту. Точность измерения температу-

ры составляла 0,2 °С. Образцы представляли собой пластинки размером 10×10 мм и толщиной 1 мм, полученные скалыванием перпендикулярно полярной оси. Электроды наносились напылением серебра в высоком вакууме. Для исследования использовались образцы с естественной униполярностью и образцы, предварительно поляризованные в постоянном электрическом поле в направлении, противоположном внутреннему полю.

Для всех экспериментов поляризация образцов проводилась в одинаковых условиях: напряженность электрического поля составляла 10^3 В/см. Измерения пирозлектрического тока проводились в режиме короткого замыкания. Направление внутреннего поля исследуемых образцов определялось по полярности пироотклика. Во всех экспериментах модулированный световой поток был направлен навстречу вектору внутреннего поля в ТГС.

Модель распределения пироккоэффициента по толщине кристалла

Для определения нестационарного распределения температуры по толщине кристалла $T(x,t)$ проведено решение задачи теплопроводности при воздействии на образец непрерывным плоским источником тепла [11] в течение времени действия теплового импульса.

Сопоставление модельных зависимостей $T(x,t)$ и экспериментальных кривых $I(t)$ для нескольких пирозлектрических откликов позволяет рассчитать глубину прогрева кристалла одиночным тепловым импульсом и температуру, при которой происходит инверсия полярной структуры. При плотности мощности теплового потока на границе $6,37 \cdot 10^3$ Вт/м² глубина прогрева составляет $\sim 12 \cdot 10^{-5}$ м, значение температуры – 40,5 °С.

Для определения распределения пироккоэффициента $\gamma(x)$ воспользуемся выражением для пирозлектрического тока [1], которое в нашем случае принимает вид

$$I(t) = \frac{S}{d} \int_0^d \gamma(x) \frac{q}{2\sqrt{\pi a^2 t}} \exp\left(-\frac{x^2}{4a^2 t}\right) dx, \quad (1)$$

где a^2 – коэффициент температуропроводности кристалла; d – толщина кристалла; $q = W/(S \cdot c \cdot \rho)$; W – мощность источника; S – площадь грани кристалла; c – теплоемкость; ρ – плотность кристалла.

Полученное уравнение является интегральным уравнением Фредгольма I рода и относится к классу некорректных задач.

Для восстановления координатных зависимостей пироккоэффициента был использован метод регуляризации Тихонова [12], в соответствии с которым введем в рассмотрение сглаживающий функционал

$$M^\alpha = \|A_h \gamma - I_\delta\|_{L_2}^2 + \alpha \|\gamma\|_{W_2^1}^2, \quad (2)$$

где A_h – аппроксимирующий интегральный оператор, соответствующий ядру; $h \geq 0$ – погрешность аппроксимации; L_2 – пространство квадратично суммируемых функций; $W_2^1[a,b]$ – пространство квадратично суммируемых функций, имеющих квадратично суммируемые производные; $\alpha > 0$ – параметр регуляризации.

Реализация экстремальной задачи о минимизации функционала $M^\alpha[\gamma]$ требует решения уравнения Эйлера. Выбор параметра регуляризации α можно осуществить в соответствии с принципом обобщенной невязки. Построение конечномерной аппроксимации функционала $M^\alpha[\gamma]$ и применение квадратурных формул Ньютона – Котеса позволяют получить приближенное решение задачи (1). Модель реализована в среде Matlab. Проводился контроль невязок полученного решения и параметра эффективной погрешности, учитывающей уровни ошибки измерений и дискретизации.

Обсуждение результатов

На рис. 1 схематически изображены дипольные структуры образцов с естественной униполярностью (а) и образцов, предварительно поляризованных в направлении, противоположном внутреннему полю (б).

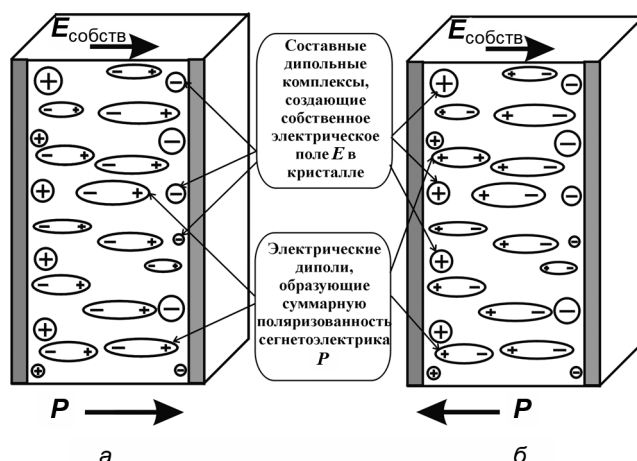


Рис. 1. Дипольная структура кристалла, обладающего естественной униполярностью (а), кристалла, предварительно поляризованного в постоянном электрическом поле в направлении, противоположном внутреннему полю (б)

На рис. 2 представлены температурные зависимости интенсивности пирозлектрического отклика ТГС в процессе его равномерного нагрева до температуры Кюри и дальнейшего остывания до комнатной температуры. Для образца с наведенной поляризованностью против внутреннего поля кривая зависимости средней амплитуды пиротока от температуры в процессе нагрева имеет два пика. Первый пик лежит в области положительных значений, второй – в области отрицательных. В интервале температур $\Delta T \sim 39\text{--}41^\circ\text{C}$ происходит инверсия полярности пироотклика. Поведение кривых остывания абсолютно одинаково для образцов с различной предварительно поляризованной структурой.

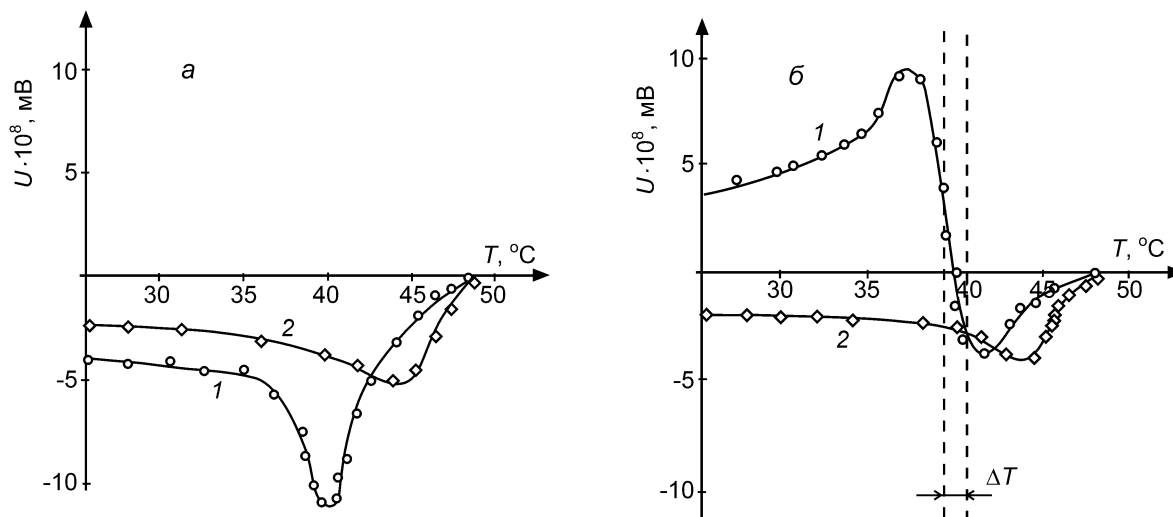


Рис. 2. Экспериментальные зависимости интенсивности пирозлектрического отклика кристалла от температуры: кр. 1 – нагрев, кр. 2 – остывание (а – состояние образца соответствует рис. 1, а; б – состояние, изображенное на рис. 1, б)

На рис. 3 приведена эволюция пироткликов кристалла ТГС в указанном выше диапазоне температур ΔT .

Смена полярности пиросигнала в интервале ΔT происходит с плавным изменением знака пироимпульсов, от отрицательных к положительным. Направление поляризации образца при дальнейшем его нагреве до температуры Кюри не меняется и соответствует структуре, где направление внутреннего электрического поля совпадает с направлением P_s (рис. 2, а). Данный эффект можно объяснить образованием в образце многослойной поляризации.

В процессе исследования использовался импульсный нагрев поверхностных слоев прямоугольно-модулированным потоком тепла на фоне равномерного возрастания температуры образца.

Таким образом, те слои кристалла, которые находятся ближе к поверхности образца, прогревались быстрее и, следовательно, быстрее меняли направление поляризации. С каждым последующим импульсом тепла, воздействующим на кристалл, ширина естественно-поляризованного слоя увеличивалась.

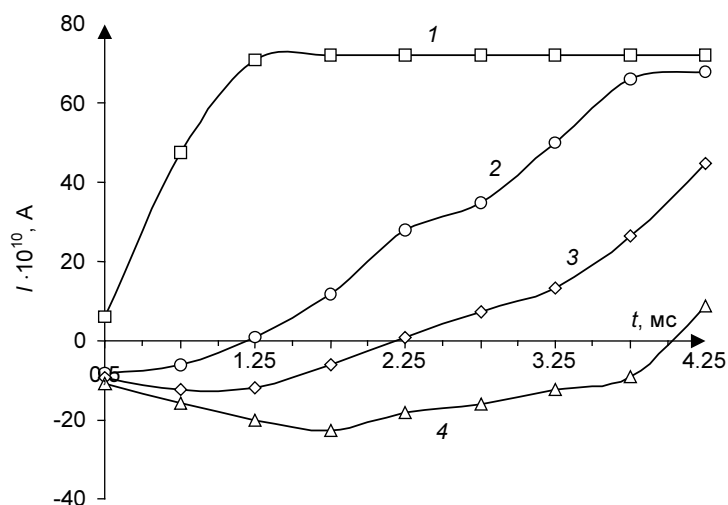


Рис. 3. Эволюция пирооткликов кристалла ТГС в интервале температур ΔT : $T = 39,3^{\circ}C$ (кр. 1), $39,9^{\circ}C$ (кр. 2), $40,4^{\circ}C$ (кр. 3) и $40,6^{\circ}C$ (кр. 4)

Полярное состояние ТГС, изображенное на рис. 2, б, было бы нестабильным, если бы не происходили процессы экранирования внутреннего электрического поля кристалла полем зарядов, осаждающихся на электроды образца из атмосферы, либо за счет собственной проводимости. Нагрев кристалла способствует термоактивации носителей заряда. Вероятно, что в процессе эмиссии зарядов при температурах $39-41^{\circ}C$ участвуют именно те носители, которыми образовано электрическое поле, экранирующее внутреннее поле ТГС. Следовательно, с ростом температуры, результирующее электрическое поле внутри кристалла начинает оказывать все большее влияние на ориентацию электрических диполей. В итоге вектор поляризации образца ТГС при температуре $41^{\circ}C$ становится сонаправленным с вектором внутреннего электрического поля.

В процессе переориентации электрических диполей в направлении внутреннего поля в первую очередь участвуют те слои кристалла, которые прогреваются быстрее (т.е. находятся ближе к источнику модулированного потока тепла). Можно предположить, что электрическое поле, экранирующее внутреннее поле ТГС, образовано не только зарядами на электродах образца (так как при плавной ликвидации этого поля постепенно происходил бы процесс переполаризации во всем объеме кристалла), но и заряженными дефектами внутри объема.

На рис. 4 представлены результаты моделирования распределения пироэлектрического коэффициента для экспериментальных зависимостей пирооткликов, приведенных на рис. 3.

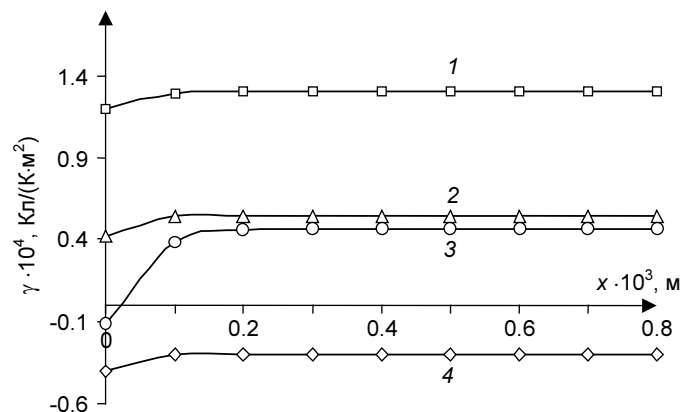


Рис. 4. Восстановленный методом регуляризации профиль пирокоэффициента ($0,5 мс \leq t \leq 4,25 мс$)

Форма кривых $\gamma(x)$ подтверждает наличие слоя с инверсной поляризацией и его увеличение с ростом температуры. Представленные результаты моделирования позволяют определить толщину переходного слоя кристалла, в которой происходит инверсия поляризованности.

Заключение

Представлены результаты экспериментальных исследований пирозлектрических свойств номинально чистых кристаллов ТГС, предварительно поляризованных в постоянном электрическом поле.

Исследовано распределение поляризованности по толщине номинально чистого ТГС с наведенной в постоянном электрическом поле полярной структурой методом динамического пирозэффекта в условиях импульсного нагрева. Установлено, что для образца с наведенной поляризованностью против собственного поля кривая зависимости амплитуды пиротока от температуры в процессе нагрева имеет два пика. Первый пик лежит в области положительных значений, второй – в области отрицательных. В интервале температур $\Delta T \sim 39\text{--}41^\circ\text{C}$ обнаружено явление инверсии полярности пироотклика, происходящее в процессе нагрева ТГС с наведенной поляризованностью.

Проведено математическое моделирование распределения пирокоэффициента по толщине кристалла с использованием экспериментальных зависимостей пирозлектрического тока и расчетных значений температурного распределения в образце. Установлено, что форма кривых координатных зависимостей пирокоэффициента подтверждает наличие слоя с инверсной поляризацией в кристалле, а также увеличение его толщины с ростом температуры. Представленные результаты позволяют оценить значения толщины переходного слоя и температуры, при которой происходит инверсия поляризованности.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Струков Б.А., Леванюк А.П. Физические основы сегнетоэлектрических явлений в кристаллах. – М.: Наука, 1995. – 304 с.
2. Новик В.К., Гаврилова Н.Д. // ФТТ. – 2000. – Т. 42. – С. 961.
3. Богомолов А.А., Сергеева О.Н., Киселев И.П. и др. // Там же. – 2006. – Т. 48. – С. 1123.
4. Леманов В.В., Шульман С.Г., Ярмаркин В.К. и др. // Там же. – 2004. – Т. 46. – С. 1246.
5. Бездетный Н.М., Зейналы А.Х., Хуторский В.Е. // Изв. АН СССР. Сер. физич. – 1984. – Т. 48. – С. 200.
6. Малышкина О.В., Мовчикова А.А., Suchanec G. // ФТТ. – 2007. – Т. 49. – С. 2045.
7. Рогазинская О.В., Миловидова С.Д., Сидоркин А.С., Сидоркин А.А. // Там же. – 2001. – Т. 43. – С. 1272.
8. Сидоркин А.С., Косцов А.М., Зальцберг В.С. // Там же. – 1985. Т. 27. – С. 2200.
9. Косцов А.М., Сидоркин А.С., Зальцберг В.С., Грибков С.П. // Там же. – 1985. – Т. 24. – С. 3436.
10. Сидоркин А.С., Косцов А.М. // Там же. – 1991. – Т. 33. – С. 2458.
11. Карслоу Г., Егер Д. Теплопроводность твердых тел. – М.: Наука, 1964. – 490 с.
12. Тихонов А.Н., Арсенин В.Я. Методы решения некорректных задач. – М.: Наука, 1979. – 285 с.

*Амурская областная детская клиническая больница, г. Благовещенск, Россия Поступила в редакцию 25.02.10.

**Амурский государственный университет, г. Благовещенск, Россия

***Благовещенский государственный педагогический университет,
г. Благовещенск, Россия

E-mail: maslovskayaag@mail.ru

Кушнарев Павел Иванович, к.ф.-м.н., начальник отдела медицинской техники в ОГУЗ «Амурская областная детская клиническая больница», ст. преподаватель каф. теоретической и экспериментальной физики;
Масловская Анна Геннадьевна, к.ф.-м.н., доцент каф. математического анализа и моделирования;
Барышников Сергей Васильевич, д.ф.-м.н., профессор каф. физики.