

УДК 544.22; 544.227

ПРОФИЛЬ ПОЛЯРИЗАЦИИ КЕРАМИКИ ФЕРРОНИОБАТА СВИНЦА

Е. В. Барабанова, О. В. Малышкина, Н. Н. Черешнёва

*Тверской государственной университет,
кафедра физики сегнетоэлектриков и пьезоэлектриков*

Исследовано распределение поляризации по толщине керамики феррониобата свинца Pb_2FeNbO_6 (PFN). Профиль поляризации определялся по координатной зависимости пирокoeffициента. Показано, что у неотожжённых и отожжённых образцов значение поляризации в поверхностном слое толщиной порядка 150 мкм больше, чем в остальном объеме, что связано с большой проводимостью данной керамики. Практически для всех полученных профилей характерно несимметричное распределение поляризации.

Феррониобат свинца Pb_2FeNbO_6 (PFN) является представителем семейства сложных сегнетоэлектрических оксидов типа перовскита. Такого рода материалы относятся к системам с неупорядоченными элементами. Кроме того, у них наблюдается размытие фазового перехода и высокие значения диэлектрических постоянных, что обуславливает их практическое применение.

В данной работе проведено исследование распределения поляризации по толщине керамики PFN. Профиль поляризации определялся по координатной зависимости пирокoeffициента TSWM-методом [1; 2]. Также был измерен коэффициент тепловой диффузии α , необходимый для расчетов пирозлектрического профиля. Исследовались неотожжённые образцы и образцы, подвергнутые высокотемпературному отжигу при $T \sim 200$ °С (область Кюри этих материалов лежит в интервале температур 85...115 °С).

Координатные зависимости пирокoeffициента определялись по временным зависимостям пироотклика с использованием цифровых методов обработки сигнала. В случае однородного распределения поляризации в образце при прямоугольной модуляции теплового потока, форма пироотклика повторяет форму тепловой волны, т.е. является прямоугольной. Изменение характеристик тепловой волны в образце учитывается введением в расчетные формулы скорости температурной волны в теле. Пирозлектрический сигнал регистрируется в режиме реального времени, т.е. фиксируется $U(t)$. Рассмотрим один полупериод колебаний (время, в течение которого происходит воздействие на кристалл теплового потока). Поскольку скорость

распространения тепловой волны конечна, то за время t волна проникает на глубину

$$x = ut = 2t\sqrt{\alpha\pi f}, \quad (1)$$

где α — коэффициент тепловой диффузии, f — частота модуляции теплового потока. В этом случае возможно интерпретировать $U(T)$ как $U(x)$. Если $\omega > 2\alpha/d^2$, то, используя компактную формулу для изменения температурного распределения, предложенную Н.И. Zajos [3], можно координатную зависимость пирокоэффициента $\gamma(x)$ записать следующим образом:

$$\gamma(x) = \frac{U(t)kT}{4R_{OA}S\beta_0W_0} \operatorname{Re} \left\{ \left(\sum_{n=1}^{\infty} \frac{\sin^2(n\omega\tau/2)}{n\omega\tau/2} \frac{i}{\varphi_n^2 \cdot 2t\sqrt{\alpha\pi f}} (1 - \exp[\varphi_n(-x)]) \right)^{-1} \right\} \quad (2)$$

Здесь $\omega = 2\pi f$, $T = 1/f$ — период, $\varphi_n = (1+i)\sqrt{n\omega/2\alpha}$, τ — длительность светового промежутка, k — коэффициент теплопроводности, $U(t)$ — пиронапряжение, регистрируемое АЦП в течение одного периода, t — время, за которое тепловая волна проходит на глубину x , d — толщина образца, β_0 — коэффициент поглощения черни, W_0 — плотность мощности теплового потока.

Измерения пирокоэффициента проводились для сторон образцов, соответствующих выходу отрицательного ("−" Р) и положительного ("+" Р) концов вектора поляризации. Образцы сканировались тепловой волной с частотой 0,1 Гц. Координатные зависимости пирокоэффициента рассчитывались для разных сторон, полученные кривые «сшивались» на среднем сечении образца.

Коэффициент тепловой диффузии определялся с помощью импульсного метода, который основан на исследовании поведения фронтальной поверхности дискообразной пластины при воздействии на нее короткого энергетического импульса лазера или импульсной лампы [4; 5]. Коэффициент тепловой диффузии определялся импульсным методом с использованием пироэлектрического детектора.

В качестве источника импульсного теплового излучения использовалась фотовспышка СЭФ-2(5). Для улучшения поглощения падающего излучения на один из электродов образца наносилась серебряная чернь. Исследуемый образец приклеивался глицерином к электроду пироэлектрического детектора. Температура измерений составляла $T = 25$ °С, что соответствует сегнетоэлектрической фазе для данной керамики.

По этому методу мы измеряли время достижения максимального значения напряжения t_{\max} , которое на выходе дает пироэлектрический

детектор. Зная толщину образца L , расчет коэффициента тепловой диффузии проводили по формуле

$$\alpha = \frac{1}{6} \frac{L^2}{t_{\max}} \quad (3)$$

В ходе эксперимента нами были получены следующие значения α , приведенные в таблице.

Т а б л и ц а . Значения коэффициента тепловой диффузии α

Состав	Неотожжённые образцы		Отожжённые образцы	
	$\alpha, 10^{-7} \text{ м}^2 \text{ с}^{-1}$	$\kappa, \text{ Вт м}^{-1} \text{ К}^{-1}$	$\alpha, 10^{-7} \text{ м}^2 \text{ с}^{-1}$	$\kappa, \text{ Вт м}^{-1} \text{ К}^{-1}$
$\text{Pb}_2\text{FeNbO}_6$	7	1,75	9	2,25
$\text{Pb}_2\text{Fe}_{1,05}\text{NbO}_6$	6	1,5	22	5,5
$\text{Pb}_{2,1}\text{Fe}_{1,05}\text{NbO}_6$	6,9	1,73	5,5	1,68
$\text{Pb}_2\text{Fe}_{0,95}\text{Nb}_{1,05}\text{O}_6$	9,4	2,35	22	5,5
$\text{Pb}_2\text{Fe}_{1,05}\text{Nb}_{0,95}\text{O}_6$	10,2	2,55	27	3,38
$\text{Pb}_{2,2}\text{FeNb}_{1,1}\text{O}_6$	5,2	1,3	6,6	1,65

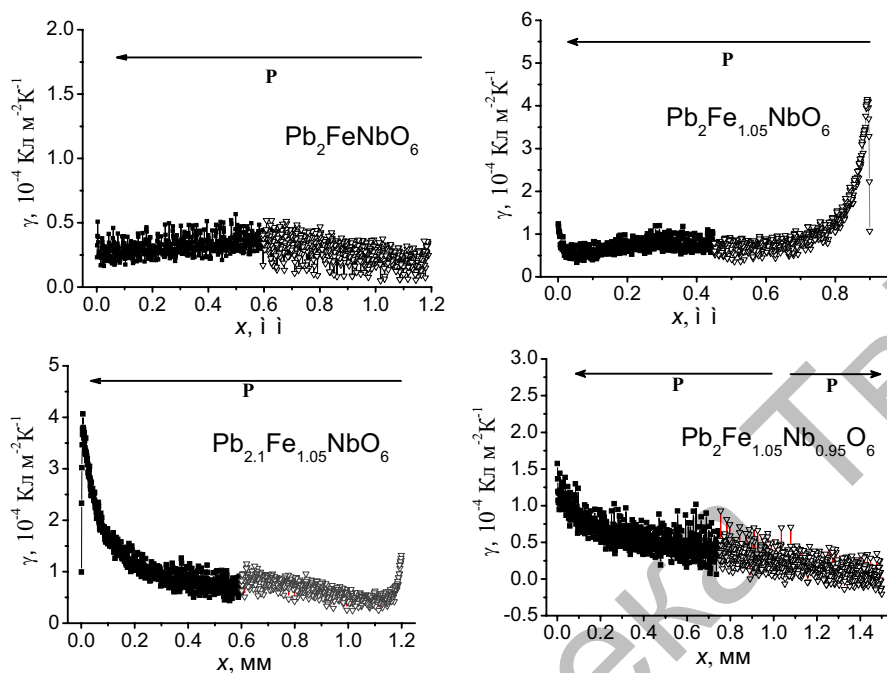
В этой же таблице приведены значения коэффициента теплопроводности данной керамики, рассчитанные по формуле:

$$k = c\alpha. \quad (4)$$

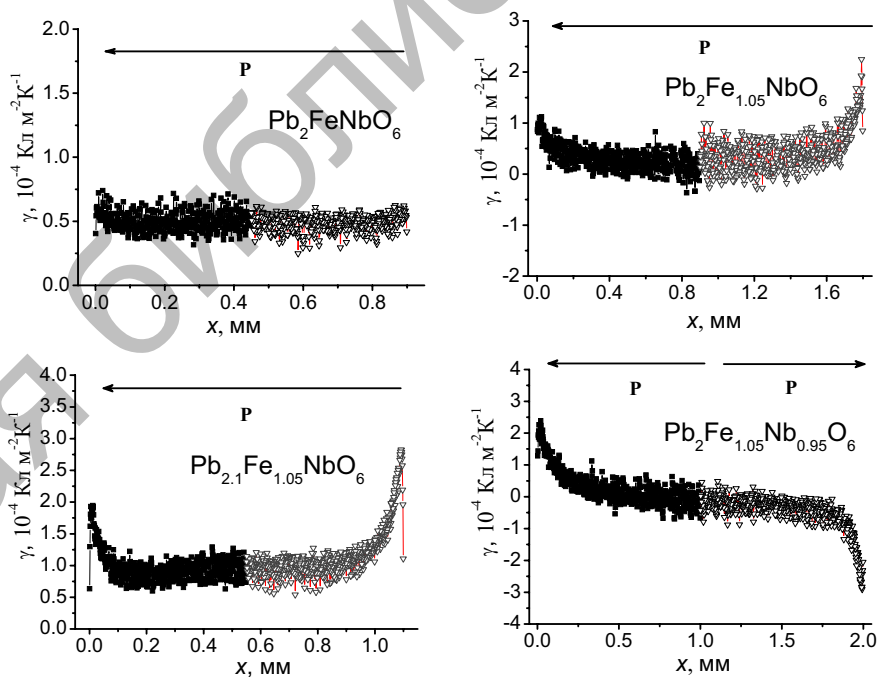
Исходя из литературных данных [7] за значение теплоемкости на единицу объема c была принята величина $2,5 \cdot 10^{-6} \text{ Дж м}^{-3} \text{ К}^{-1}$. Как видно из полученных результатов, отжиг приводит к увеличению значения коэффициента тепловой диффузии и коэффициента теплопроводности. Исключение составляет образец с повышенным содержанием железа и свинца.

Перед измерением пироэлектрического профиля образцы поляризовались в поле 500...300 В/мм. При этом за счет большой внутренней проводимости этой керамики ($10^{-4} \dots 10^{-8} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$) поле практически на всех образцах падало до 140...60 В/мм. После снятия поля при закорачивании образцов наблюдалась постоянная составляющая напряжения более 1 В (пироотклик, наблюдаемый на этих образцах динамическим методом, составляет 10...100 мВ), которая релаксировала в течение нескольких дней.

Полученные координатные зависимости эффективного значения пирокоэффициента показывают, что у неотожжённых (рис. 1) и отожжённых (рис. 2) образцов значение поляризации в поверхностном слое толщиной порядка 150 мкм больше, чем в остальном объеме. Как было отмечено выше, это связано с большой проводимостью данной керамики, вследствие чего у поверхности индуцируется объемный заряд.



Р и с . 1. Координатные зависимости пирокоэффициента неотожжённых образцов керамики PFN. Координаты 0.0 соответствуют стороне "+" P.



Р и с . 2. Координатные зависимости пирокоэффициента отождённых образцов керамики PFN. Координаты 0.0 соответствуют стороне "+" P

Исключением является образец стехиометрического состава, у которого эффективное значение пироккоэффициента небольшое, но слабо зависящее от координат (рис. 1, *a* и рис. 2, *a*). Кроме того, практически для всех полученных профилей характерно несимметричное распределение поляризации.

Отдельно следует отметить образец $\text{Pb}_2\text{Fe}_{1,05}\text{Nb}_{0,95}\text{O}_6$. По форме его пироэлектрического профиля (рис. 1, *z* и рис. 2, *z*) видно, что у стороны, соответствующей "-" **P** существует слой с инверсной поляризацией, т.е. вектор поляризации у обеих сторон образца направлен к поверхности.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 08-02-97502-р_центр_а и программы Минообразования РНП 2.1.1.3674.

Список литературы

1. Малышкина О. В., Мовчикова А. А. Расчет координатных зависимостей эффективного значения пироккоэффициента в условии прямоугольной модуляции теплового потока с использованием цифровых методов обработки сигнала // ФТТ. 2006. Т. 48, №6. С. 965-966.
2. Малышкина О. В., Мовчикова А. А., Suchaneck G. Новый метод определения координатных зависимостей пиротока в сегнетоэлектрических материалах // ФТТ. 2007. Т. 49, №11. С. 2045-2048.
3. Zajosz H. I., Grylka A. Thermally-generated electric fields and the linear transient pyroelectric response // Infrared Phys. 1983. V. 23. P. 271-276.
4. Жузе В. П., Новрузов Ш. Р., Шелых А. И. Температуропроводность в области непрерывных фазовых переходов // ФТТ. 1969. Т. 11, №5. С. 1287-1296.
5. Lang S. B. Theoretical analysis of the pulse technique for measuring thermal diffusivity utilizing a pyroelectric detector // Ferroelectrics. 1976. V. 11. P. 315-319.
6. Lee M. H., Guo R., Bhalla A. S. Pyroelectric Sensors // J. Electroceramics. 1998. V. 2, № 4. P. 229-242.