

УДК 537.226.4

ПИРОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЬЕЗОКЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

**О. В. Малышкина¹, А. А. Мовчикова¹, Е. В. Барабанова¹,
В. А. Головнин², А. В. Дайнеко², М. А. Соловьев², И. А. Эмбиль³,
С. И. Пугачев³**

¹Тверской государственной университет
кафедра физики сегнетоэлектриков и пьезоэлектриков

²НИИ «ЭЛПА», г. Зеленоград

³Санкт-Петербургский государственный морской
технический университет, г. С.-Петербург

Подробно рассмотрены методы изучения пьезоэлектрических свойств. Особое внимание уделено использованию пьезоэффекта для контроля состояния поляризации в сегнетоактивных материалах. Представлены результаты исследований профиля поляризации в пьезоэлектрических керамиках на основе титаната-цирконата свинца, проведено сравнение пространственного распределения поляризации в керамиках с разным типом электродов, с разным размером зерен и при наличии пор. Показано влияние естественного старения на состояние поляризации в данных материалах.

Ключевые слова: *пьезоэлектрическая керамика, поляризация, пьезоэлектрический эффект*

PYROELECTRIC PROPERTIES OF PIEZOCERAMIC MATERIALS

**O. V. Malyshkina¹, A. A. Movchikova¹, E. V. Barabanova¹,
V.A. Golovnin², A.V. Daineko², M.A. Soloviev², I. A. Embil³,
S. I. Pugachev³**

¹ Tver State University

Chair of physics of ferroelectrics and piezoelectrics

² Research Institute «ELPA», Zelenograd

³ St. Petersburg State Marine University

Methods of studying pyroelectric properties are considered in detail. Special emphasis is given to the polarization state control of ferroelectrically active materials. The results of the study of polarization profile in piezoceramics on the base of lead titanates-zirconates are presented. A comparison is given of the spatial polarization distribution in ceramics having various grain sizes with different types of electrodes and in the presence of pores. The effect of the natural aging on the polarization state of the given materials is demonstrated.

Keywords: *piezoelectric ceramics, polarization, pyroelectric effect*

1. Пироэлектрические методы исследования

Количественно характеристикой пироэффекта служит пирокэффициент – характеризующий изменение спонтанной поляризации монокристалла с изменением температуры [1-4]:

$$\gamma = \frac{dP_s}{dT} \quad (1)$$

где P_s – спонтанная поляризация кристалла, T – температура.

Среди количественных методов исследования пироэлектрического эффекта, заключающихся в измерении пирокэффициента (1), различают статические и динамические [1-10]. Эти методы сводятся к измерению значения заряда, возникающего на металлизированных обкладках образца при изменении его температуры, но они отличаются способами реализации изменения температуры и измерения приращения заряда (рис. 1).

Теоретическое рассмотрение пироэлектрического кристалла в виде плоскопараллельной однородной и изотропной пластины с нанесенными на противоположные грани, перпендикулярные полярной оси, электродами, проведенное авторами [4], дает следующее уравнение для выходного напряжения:

$$V = -\frac{S\gamma}{C_0} \exp\left[-\frac{t}{R_0 C_0}\right] \int_0^t \exp\left[-\frac{t}{R_0 C_0}\right] \frac{dT}{dt} d\tau \quad (2)$$

где $C_0 = C_n + C_{кр}$, $R_0 = 1/(R_n^{-1} + R_{кр}^{-1})$, C_n и R_n – емкость и сопротивление нагрузки, S – площадь электродов, $C_{кр} = \epsilon S/d$ – емкость и $R_{кр} = d/(\sigma \cdot S)$ – сопротивление кристалла, γ – пирокэффициент, $V = Ed$ – выходное напряжение.

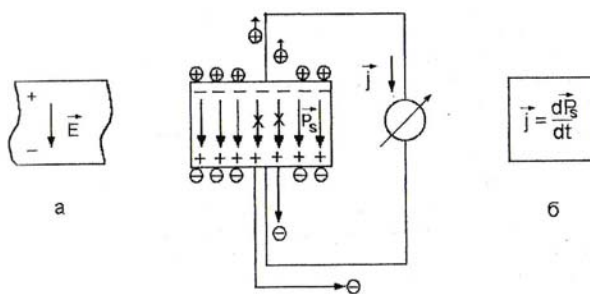


Рис. 1. Схематическое изображение возникновения пироэлектрических зарядов. *a* – направление поля при поляризации образца; *б* – схема измерения пироэлектрического заряда

Решение этого уравнения зависит от начальных условий, выбора закона изменения температуры, тепловой постоянной времени кристалла при измерениях. Выбор закона изменения температуры определяется допустимой погрешностью измерения $\gamma(T)$, складывающейся из погрешности измерения приращения температуры, ее абсолютного значения и приращения заряда. Также выбор закона изменения температуры во времени определяется возможностью точного воспроизведения этого закона. При тепловом воздействии величина $dT/d\tau$ заменяется величиной среднего прироста температуры ΔT по объему образца. Практически применяется дискретное, линейное и периодическое изменение температуры, которому соответствуют статический, квазистатический и динамический методы измерения пироккоэффициента.

Пироэлектрические измерения следует проводить при малых значениях приращения температуры и возникающего напряжения. Сопротивление пироэлектрического кристалла может очень быстро меняться с температурой, особенно в области фазового перехода. Ток проводимости необходимо снизить, чтобы исключить погрешность измерения пиротока. Авторы [5, 6] предложили пироэлектрические измерения проводить в режиме короткого замыкания с использованием операционного усилителя. Условие короткого замыкания (нулевое значение электрического поля на входе усилителя) достигается путем подключения калибровочного сопротивления или емкости в цепь обратной связи [11]. Таким образом, обеспечивается равенство нулю электрического поля и сопротивления нагрузки, что приводит к упрощению расчетных формул и позволяет непосредственно получить температурный ход пироэлектрического коэффициента. При таком подключении операционный усилитель работает в режиме преобразователя ток – напряжение.

1.1. Квазистатический метод измерения пиротока.

Квазистатический метод заключается в измерении тока, текущего во внешней цепи при непрерывном изменении температуры кристалла. В этом случае температура пироэлектрика изменяется непрерывно, а пироток снимается со всего объема образца, и характеризует среднее значение пироккоэффициента.

Для уменьшения погрешности при расчете пироккоэффициента скорость изменения температуры должна быть постоянна. Пироэлектрический ток I определяется соотношением:

$$I = \frac{dQ}{dt} = \gamma S \frac{dT}{dt} = \gamma b S \quad (3)$$

где Q – свободный заряд, протекающий во внешней цепи и компенсирующий изменение поляризации кристалла, b – скорость изменения температуры. В эксперименте, при использовании операционного усилителя, величина пиротока определяется по формуле:

$$I = \frac{U}{R_{Ov}} \quad (4)$$

Здесь U – напряжение на выходе усилителя, R – сопротивление обратной связи операционного усилителя. С учетом (3) и (4) окончательная формула для вычисления пирокoeffициента при измерениях квазистатическим методом имеет вид:

$$\gamma = \frac{U}{R_{Ov} b S} \quad (5)$$

Как видно из формулы (5), собственные характеристики материала пирозлектрика при квазистатических измерениях не входят в расчетную формулу. Для надежного количественного определения пирокoeffициента в данном методе необходимо два условия: линейный нагрев образца и наличие в образце однородного распределения поляризации.

1.2. Динамический метод измерения пиротока. Суть динамического метода состоит в регистрации пиросигнала при периодическом нагреве и охлаждении образца модулированным тепловым потоком.

При периодическом изменении температуры образца путем импульсного нагрева пирозлектрика модулированным тепловым потоком в сегнетоэлектрическом кристалле устанавливаются тепловые колебания с периодом изменения температуры его поверхности, затухающим по экспоненте по мере прохождения вглубь материала [12]. Так как эти колебания температуры вызывают различный пирозлектрический отклик в разных слоях кристалла, то основной вклад в измеряемые пирозлектрические характеристики вносит ближайшая к облучаемой поверхности часть образца. В любой момент времени распределение температуры в теле имеет форму волны, амплитуда которой уменьшается с глубиной, это означает, что температурная волна проникает в среду только на определенное расстояние, называемое глубиной проникновения температурной волны [13-16]:

$$l = (\alpha / \pi f)^{1/2} \quad (6)$$

где α – коэффициент тепловой диффузии, f – частота модуляции теплового потока.

Поскольку при нагревании кристалла периодически модулированным тепловым потоком образец прогревается только на определенную глубину, зависящую от частоты модуляции (6), то это расширяет возможное использование динамического метода для изучения сегнетоэлектрических материалов.

Впервые динамический метод исследования пьезоэлектрических свойств был предложен А. Чайновисом в 1956 г. как неразрушающий метод определения спонтанной поляризации в сегнетоэлектриках [7]. В работах А. Чайновиса тепловой поток модулировался сначала трапециидально [7, 8], позже было осуществлена прямоугольная [9, 17] и синусоидальная [18-31] модуляция.

В случае неоднородного прогрева образца, вызванного его импульсным нагревом, можно ввести понятие среднего по толщине приращения температуры $\bar{\Theta}$, которое определяется [31]:

$$\bar{\Theta} = \frac{1}{d} \int_0^d \Theta(x, t) dx \quad (7)$$

где x – координата, d – толщины образца. Тогда пьезоэлектрический ток

$$I = \frac{dQ}{dt} = \left(\frac{dP_s}{dT} \right) \cdot \frac{d\bar{\Theta}}{dt} \cdot S \quad (8)$$

с учетом (1) и (8) можно записать в следующем виде:

$$I = \gamma \cdot \frac{S}{d} \cdot \int_0^d \frac{d\bar{\Theta}}{dt} dx \quad (9)$$

Здесь Q – свободный заряд, протекающий во внешней цепи и компенсирующий изменение поляризации кристалла, $\bar{\Theta} = T - T_0$ – изменение температуры образца, вызываемое модулированным излучением, T – температура образца, T_0 – температура окружающей среды, S – площадь электрода кристалла.

Динамический метод был разработан А. Чайновисом для определения пьезокоэффициента сегнетоэлектрического материала. В дальнейшем этот метод был модифицирован различными авторами [20-29, 31-38] для анализа распределения поляризации по толщине сегнетоэлектрического материала.

В эксперименте, в условии модуляции теплового потока импульсами прямоугольной формы, когда частота модуляции много больше обратного времени термической релаксации [15],

пиронапряжение (U) фиксируется вольтметром средних значений. Это позволяет проводить измерения температурных зависимостей пироккоэффициента, поскольку в этом случае пироккоэффициент определялся по формуле [39]:

$$\gamma = \frac{2Ucd}{\beta SW_0 R_{OА}} \quad (10)$$

где W – мощность теплового потока, ρ – плотность кристалла, c – теплоемкость единицы объема, d – толщина образца, $R_{OА}$ – сопротивление обратной связи операционного усилителя, β – коэффициент поглощения тепла поверхностью образца.

Здесь, в отличие от расчета пироккоэффициента квазистатическим методом (формула (5)), для получения точного количественного результата необходимо знание такой тепловой характеристики материала, как теплоемкость. Если для сегнетоэлектрических кристаллов удельная теплоемкость не зависит от способа выращивания и является постоянной характеристикой материала, то для пьезоэлектрических керамик она может существенным образом зависеть от таких факторов, как начальный размер зерна и (или) способ производства.

2. Анализ состояния поляризации в сегнетоактивных материалах с использованием динамического метода

2.1. Общий подход. С математической точки зрения исследование и анализ состояния пространственного распределения поляризации в сегнетоэлектрических материалах возможно двумя методами. Прямой метод: когда в образце задается известное распределение поляризации по толщине образца и с его учетом производится расчет пироотклика. Этот метод имеет более простой математический аппарат, он позволяет анализировать характер распределения поляризации в сегнетоэлектрике путем сравнения расчетных зависимостей пироотклика с наблюдаемыми в эксперименте [33-35]. Обратный метод: когда профиль поляризации рассчитывается по экспериментальным данным – частотным зависимостям пиротока (the Laser Intensity Modulation Method – LIMM) [20-29] или временной зависимости пироотклика (Thermal Square Wave Method at single-frequency – TSWM) [36-38].

Таким образом, пироэлектрические методы измерения позволяют анализировать состояние поляризации в сегнетоактивном материале при наличии неоднородного распределения поляризации по толщине образце.

Поскольку по определению под пироккоэффициентом понимается изменение спонтанной поляризации монокристалла (или поляризованной керамики) с изменением температуры [1-4], то пироккоэффициент однородно поляризованного сегнетоэлектрического материала является постоянной величиной, не зависящей от координаты. При наличии в образце неоднородного распределения поляризации необходимо ввести понятие эффективного значения пироккоэффициента (γ_{eff}) [36], которое характеризует степень поляризации образца и при определенных условиях эксперимента может зависеть от координаты.

Распределение эффективного пироккоэффициента по толщине образца тождественно профилю поляризации, поскольку пироккоэффициент, рассчитанный по величине пиротока, зависит от степени монодоменизации образца, т.е. является эффективным пироккоэффициентом [36], и согласно [3] равен:

$$\gamma_{eff} = \frac{dP}{dT} = \frac{d(kP_s)}{dT} = k \frac{dP_s}{dT} + P_s \frac{dk}{dT} \quad (11)$$

где k – коэффициент униполярности, P – макроскопическая поляризация, P_s – спонтанная поляризация, T – температура. Второе слагаемое в этом уравнении характеризует вклад в пироток токов переключения, и при использовании в эксперименте малых плотностей теплового потока равно нулю. В результате имеем:

$$\gamma_{eff} = k \frac{dP_s}{dT} = k\gamma_{mono} = \frac{P}{P_s} \gamma_{mono} = P \frac{\gamma_{mono}}{P_s} \quad (12)$$

Здесь γ_{mono} – пироккоэффициент монокристалла, а величина γ_{mono}/P_s постоянна для любого сегнетоэлектрического материала.

Основные недостатки LIM метода – сложный математический аппарат, требующий решения некорректной задачи, и невозможность, в силу технических причин (ограничение минимальной частоты при использовании в эксперименте вольтметра переменного тока), исследовать распределение поляризации в массивных сегнетоэлектрических образцах (толщиной более 200 мкм). Эти недостатки устранены в TSW методе: во-первых, при использовании прямоугольной тепловой волны осуществляется линейный нагрев поверхности образца, и, следовательно, можно использовать более простой (по сравнению с LIM-методом) математический аппарат, во-вторых, регистрация на АЦП временной зависимости пиротока позволяет использовать низкие частоты модуляции теплового потока, а

значит исследовать состояние поляризации в объеме массивных образцов.

2.2. Теория и постановка эксперимента TSW методом.

Состояние поляризации анализируется по координатным зависимостям эффективного значения пирокоэффициента с использованием TSW-метода [37, 38]. Расчет эффективного значения пирокоэффициента производится по формуле:

$$\gamma(x) = \frac{U(t)kT}{4R_{OY}\beta W} \operatorname{Re} \left\{ \left(\sum_{n=1}^{\infty} \frac{\sin^2(n\omega\tau/2)}{n\omega\tau/2} \frac{i}{\varphi_n^2 \cdot 2t\sqrt{\alpha\pi f}} (1 - \exp[\varphi_n(-x)]) \right)^{-1} \right\} \quad (13)$$

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 посредством АЦП в течении одного периода, t – время, за которое тепловая волна проходит на глубину x , равную:

$$x = \sqrt{\frac{2\alpha t}{\pi}} \quad (14)$$

Расчет по формулам (13) и (14) производится с помощью математических пакетов (например, программы MatCad).

Образцы сканируются прямоугольной тепловой волной частотой, определяемой тепловыми условиями [38]. Пироток измеряется в режиме короткого замыкания с использованием операционного усилителя ОР297, рабочая частота которого, при коэффициенте усиления 250 В/мА, составляет 1000 Гц. Оптимальная для обработки и анализа результатов «плотность» записи составляет 10000 точек на период при разрядности платы не менее 10 единиц.

В первых экспериментах [7-9] в качестве источника теплового использовались излучения лазера или лампы накаливания, прямоугольная модуляция теплового потока осуществлялась с помощью вращающегося обтюратора. В то же время прямоугольность импульсов в данном случае является условной, в действительности импульсы имеют трапецевидную форму [7, 8]. Для приближения формы импульсов к прямоугольной, в работе [9] предложено фокусировать световой поток и помещать обтюратор в фокусе. Такая схема уменьшает фронт нарастания сигнала, но форма сигнала все равно остается только приближена к прямоугольной, а сложность работы с установкой значительно возрастает.

Решение проблемы состоит в замене механического прерывания теплового потока электронным. Это возможно только при использовании безинерционного источника тепла. Такими источниками являются ИК-светодиоды или полупроводниковые лазеры. Модуляция излучение ИК-светодиода производится от генератора прямоугольных импульсов с помощью преобразователя напряжение-ток, что позволяет использовать в эксперименте генераторы сигналов специальной формы и увеличить диапазон частот модуляции теплового потока. Для увеличения мощности теплового потока и равномерного освещения исследуемого образца в эксперименте в качестве ИК-светодиода используется излучатель ОСр3А-920, при необходимости точечного нагрева поверхности полупроводниковый лазер.

Направление вектора поляризации вблизи поверхности образца определяется путем сравнения на экране осциллографа фазы опорного сигнала (подаваемого с генератора на ИК-диод) с фазой пирозлектрического сигнала [38].

3. Исследование массивных образцов керамик на основе цирконата-титаната свинца TSW методом

3.1. Керамики ЦТС-19 и ЦТБС-3 с разным способом нанесения электродов. Пространственное распределение поляризации, рассчитанное с использованием TSW метода, анализировалось для образцов из материалов ЦТС-19 и ЦТБС-3, изготовленных с разным способом нанесения электродов: 1) с применением промышленной технологии металлизации; 2) с применением металлизации в СВЧ электромагнитном поле [40].

Коэффициент поглощения тепла поверхностью образца (β) в формулах (10) и (13) принимается равным 1, когда на поверхность электрода методом вакуумного распыления наносится серебряная чернь. В отсутствие на поверхности электрода черни $\beta < 1$, Как показано в работе [40] значения β для керамик порядка 0,2 – 0,3, что в 2-3 раза меньше, чем для серебряных электродов, наносимых на поверхность образца методом вакуумного распыления.

Координатные зависимости эффективного значения пирокоэффициента, рассчитанные по формуле (13), представлены на рис. 2 (ЦТС-19) и рис. 3 (ЦТБС-3). Кривые 1 – образцы с промышленными электродами; 2 – с СВЧ электродами.

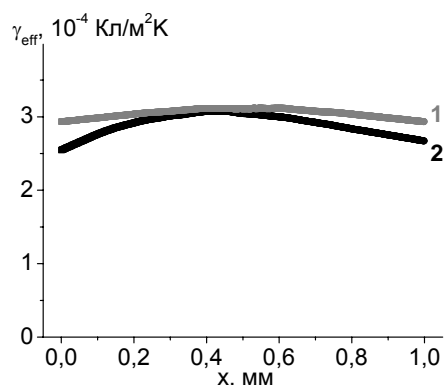


Рис. 2. Координатные зависимости эффективного значения пирокоэффициента керамики ЦТС-19: кривая 1 – с промышленными электродами, 2 – с СВЧ электродами. Вектор \mathbf{P} ориентирован вдоль положительного направления оси x

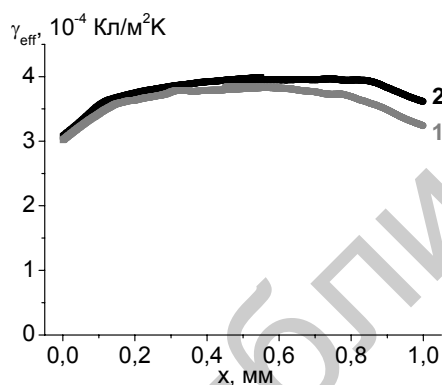


Рис. 3. Координатные зависимости эффективного значения пирокоэффициента керамики ЦТБС-3: кривая 1 – с промышленными электродами, 2 – с СВЧ электродами. Вектор \mathbf{P} ориентирован вдоль положительного направления оси x

Как видно из представленных на рис. 2, 3 профилей поляризации, принципиальных различий в распределении поляризации при использовании разных способов нанесения электродов не наблюдается. Имеет место только отличие, как профилей поляризации, так и значений пирокоэффициента у керамик разного состава (см. рис. 2 и рис. 3).

3.2. Влияние естественного старения на профиль поляризации керамик ЦТС-19 и ЦТБС-3. Координатные зависимости пирокoeffициента измерялись на пьезоэлектрических элементах на основе керамик ЦТС-19 (бруски размером 10×10×3,5 мм) и ЦТБС-3 (диск диаметром 30 мм и толщиной 10 мм), изготовленных с нанесением промышленных электродов и поляризованных 20 лет назад (рис. 4).

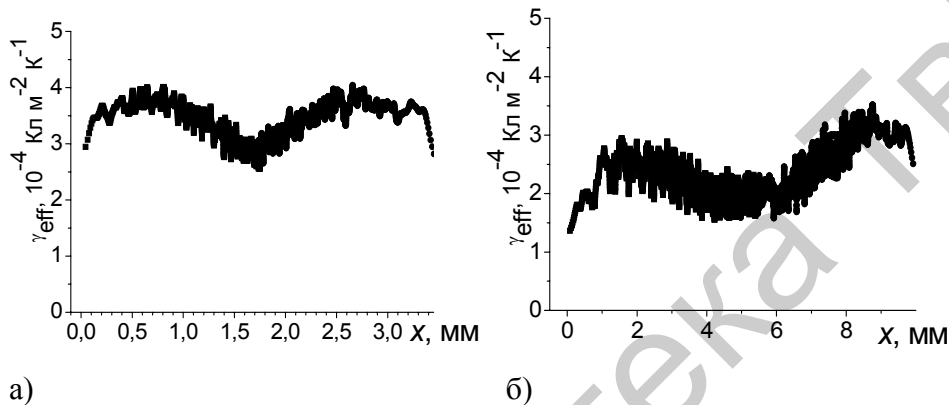


Рис. 4. Координатные зависимости эффективного значения пирокoeffициента состаренных керамик с промышленными электродами. *a* – ЦТС-19, *б* – ЦТБС-3. Вектор **P** ориентирован вдоль положительного направления оси *x*

Сравнение профилей поляризации состаренных керамик (рис. 4) и новых образцов (рис. 2 и 3 кривые 1) показывает, что в процессе естественного старения однородное распределение поляризации по толщине образца переходит в неоднородное. Это имеет место как для керамики ЦТС-19 (рис. 4, *a* и 2(кривая 1)) так и для ЦТБС-3 (рис. 4, *б* и 3 (кривая 1)). В обоих случаях величина поляризации в центральной части образца меньше, чем на глубине порядка 0,25 толщины, хотя асимметрии в общем виде профиля поляризации не наблюдается (характер распределения поляризации у сторон образцов, соответствующих положительному и отрицательному концам вектора поляризации одинаков). Подобное изменение состояния поляризации в керамиках, согласно [41], может быть обусловлено перераспределением свободных зарядов по границам зерен – т.е. связано с миграционной поляризацией. В то же время необходимо отметить, что если у керамики ЦТС-19 наблюдается тенденция к увеличению величины поляризации за счет вклада миграционной поляризации, то у ЦТБС-3 имеет место ее уменьшение. По всей видимости, это связано с входжением в состав ЦТБС-3 титаната бария, поскольку как показано авторами [41,42], у керамики на основе титаната бария перераспределение объемного заряда в процессе старения и возникновение миграционной

поляризации приводит к практически полной деполяризации центральной части образцов. Таким образом, проведенные исследования показывают, что поляризация керамик на основе титаната-цирконата свинца (ЦТС) более устойчива к старению, по сравнению с керамикой на основе титаната бария. Данный факт делает ее более пригодной к практическому применению в качестве пьезоакустических преобразователей.

Интересно отметить, что если напыление серебряной черни на свежие образцы керамик ЦТС-19 и ЦТБС-3 приводит к увеличению поляризации вблизи поверхности [40], то при ее напылении на состаренные образцы никаких изменений поляризации вблизи поверхности не наблюдается.

3.3. Влияние структурных особенностей на профиль поляризации керамики ЦТС-19. Пространственное распределение поляризации, рассчитанное с использованием TSW метода, анализировалось для образцов из материала ЦТС-19, изготовленных в разных условиях: при температуре обжига 1190°C 6 часов (I–III партии) и 1265°C 4 часа (VI партия). Образцы I партии дальнейшему воздействию не подвергались, II и III партий подвергались дополнительному отжигу в течение 3 часов при 1250°C и 1180°C соответственно, вследствие чего происходило укрупнение зерен. Керамика IV имела 25% содержание пор.

На рис. 5 представлены профили поляризации I, II и III партий. Как видно из представленных зависимостей, дополнительный отжиг (рис. 5 б, в) не приводит к значительному отклонению распределения поляризации по толщине образца от однородного, наблюдаемого у неотожженной керамики (рис. 5, а). Также не наблюдается принципиального отличия в распределении поляризации у образцов с порами (рис. 6).

Контрольные измерения диэлектрической проницаемости и температуропроводности (коэффициента тепловой диффузии) показали, что значения диэлектрической проницаемости у отожженных образцов на 10% выше, чем у образцов, не подвергавшихся дополнительному отжигу. В то же время величина температуропроводности меньше (на 7%) у отожженных образцов. Значение температуропроводности у образцов с порами зависит от направления вектора спонтанной поляризации. Так, при прохождении тепла по направлению от «-» P_s к «+» P_s , она равна $3,1 \cdot 10^{-7} \text{ м}^2/\text{с}$, в противоположном направлении – $3,5 \cdot 10^{-7} \text{ м}^2/\text{с}$.

Также заслуживает внимания тот факт, что если коэффициент поглощения тепла поверхностью образца (β) для керамик I – III партий такой же, как и у соответствующих керамик других производителей [40] (т.е. равен 0,2), то у керамики с 25% содержанием пор он составляет 0,1.

Таким образом, наличие пор приводит к повышению отражательной способности тепловых волн от поверхности образца.

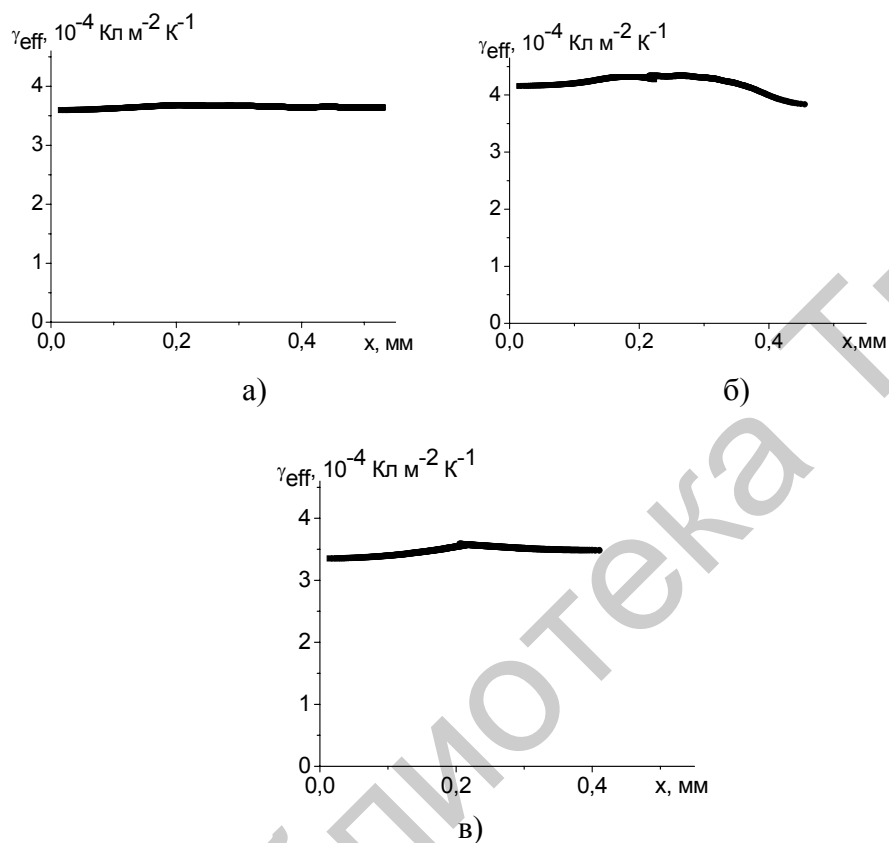


Рис. 5. Координатные зависимости эффективного значения пирокoeffициента керамики ЦТС-19. а – I, б – II и в – III партия. Вектор \mathbf{P} ориентирован вдоль положительного направления оси x

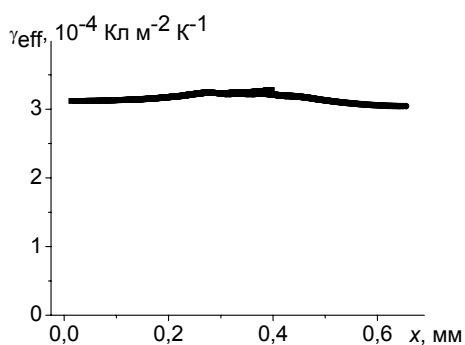


Рис. 7. Координатные зависимости эффективного значения пирокoeffициента керамики ЦТС-19 с 25% содержанием пор. Вектор \mathbf{P} ориентирован вдоль положительного направления оси x

4. Использование пирозлектрических измерений для оценки значения теплоемкости пьезокерамик

Поскольку, как отмечалось выше, при определении пироккоэффициента по измерениям пиротока квазистатическим методом в расчетной формуле присутствует только скорость нагрева образца, а при использовании динамического метода – теплоемкость, то из сравнения результатов измерений динамическим и квазистатическим методами можно провести оценку величины теплоемкости данного материала.

Подобное сравнение допустимо в том случае, когда, во-первых, распределение поляризации в образце однородно (т.е. отсутствуют приповерхностные слои с большим или меньшим значением поляризации, по сравнению с поляризацией основного объема образца). Однородность распределения поляризации по толщине образца имеет принципиальное значение, поскольку при квазистатических измерениях фиксируется средний по объему пироток, а при динамических – пиротоклик поверхностного слоя. И, во-вторых, когда в процессе динамических измерений используются тепловые потоки малой мощности, исключающие наличие нелинейного пирозффекта (т.е. вклада в пироток термоиндуцированных токов переключения).

В результате предложенной выше оценки величины теплоемкости единицы объема для материалов ЦТС–19 и ЦТБС–3 получены значения порядка $3 \dots 3,4$ Дж/(см³К), и для удельной теплоемкости, с учетом плотности материала, $0,39 \dots 0,44$ Дж/(г·К).

Представленная работа выполнена в рамках реализации ФЦП "Научные и научно-педагогические кадры инновационной России" на 2009-2013 годы.

Список литературы

1. Кременчугский Л. С. Сегнетоэлектрические приемники излучения. К.: Наукова думка., 1972. С. 234.
2. Lang S. B. Sourcebook of pyroelectricity. New York; London; Paris: Gordon and Brech Sci. Publishers, 1974. P. 562.
3. Новик В. К., Гаврилова Н. Д., Фельдман Н. Б. Пирозлектрические преобразователи. "Советское радио". М. (1979). С. 176.
4. Пирозлектрический эффект и его практическое применение / В. Ф. Косоротов, Л. С. Кременчугский, В. Б. Самойлов, Л. В. Щедрина. К.: Наукова думка. 1989. С 224.
5. Лайнс М., Гласс А. Сегнетоэлектрики и родственные им материалы: Пер. с англ. М.: Мир. 1981. С. 736.
6. Glass A. M. Investigation of electrical properties of Sr_{1-x}Ba_xNb₂O₆ with special referense to pyroelectric detection // J.Appl.Phys. 1969. V.40. №12. P. 4699–4713.

7. Chynoweth A. G. Dynamic method for measuring the pyroelectric effect with special reference to barium titanate. // *J. Appl. Phys.* 1956. V.27. P. 76–84.
8. Chynoweth A. G. Surface space – charge layers in barium titanate. // *Phys. Rev.* 1956. V.102. N3. P. 705–714.
9. Glass A. M. "Dielectric, thermal, and pyroelectric properties of ferroelectric LiTaO_3 " // *Phys. Rev. Vol.* 1968. V.172. N. 2. P. 564–571.
10. Liu S. T., Heaps J. D., Tufte O. N. The pyroelectric properties of the lanthanum-doped ferroelectric PLZT ceramics // *Ferroelectrics.* 1972. V.3. P.281–285.
11. Лихачев В. Д. Практические схемы на операционных усилителях. М.: Радио и связь. 1981. С. 345.
12. Ламб Г. Гидродинамика. М: Гостехиздат. 1947. С. 928.
13. Карслоу Г., Егер Д. Теплопроводность твердых тел. М.: Мир. 1964. С. 488.
14. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Механика сплошных сред. М.: Техникo-теор. Лит. 1953. С. 788.
15. Телегин А. С., Швыдкий В. С., Ярошенко Ю. Г. Тепло-массоперенос. М.: Академкнига. 2002. С. 455.
16. Теплотехника. / В. Н. Луканин, М. Г. Шатров, Г. М. Камфер, С. Г. Несаев, И. Е. Иванов, Л. М. Матюхин, К. А. Морозов М.: Высш. шк. 2005. С. 671.
17. Состояние поляризации в поверхностном слое униполярного кристалла / Ю. Н. Захаров [и др.] // *Полупроводники-сегнетоэлектрики.* Ростов н/Д.: РГУ. 1973. С. 132-137.
18. Blackburn H. Thermal analysis of pyroelectric detectors / H. Blackburn, H. C. Wright // *Infrared Physics.* 1970. V.10. P. 191-197.
19. Liu S. T. The pyroelectric properties of the lanthanum-doped ferroelectric PLZT ceramics / S. T. Liu, J. D. Heaps, O. N. Tufte // *Ferroelectrics.* 1972. V.3. P. 281–285.
20. Lang S. B. A Technique for determination the polarization distribution in thin polymer electrets using periodic heating / S. B. Lang, D. K. Das Gupta // *Ferroelectrics.* 1981. V.39. P. 1249–1252.
21. Lang S. B. A New Technique for Determination of the Spatial Distribution of Polarization in Polymer Electrets / S. B. Lang, D. K. Das Gupta // *Ferroelectrics.* 1984. V.60. P. 23–36.
22. Lang S. B. Laser-intensity-modulation method: A technique for determination of spatial distributions of polarization and space charge in polymer electrets / S.B. Lang, D.K. Das-Gupta // *J. Appl. Phys.* 1986. V.59. P. 2151.
23. Lang S. B. New theoretical analysis for the Laser Intensity Modulation Method (LIMM) / S.B. Lang // *Ferroelectrics.* 1990. V.106. P. 269–274.
24. Ploss B. Thermal wave probing of pyroelectric distribution in the surface region of ferroelectric materials: A new method for analysis / B. Ploss, R. Emmerich, S. Bauer // *J. Applied. Physics.* 1992. V.72. P. 5363.
25. Bauer S. Current practice in space charge and polarization profile measurements using thermal techniques / S. Bauer, S Bauer-Gogonea // *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* 2003. V.10, N.5. P. 883–902.
26. Lang S. B. Laser intensity modulation method (LIMM): review of the fundamentals and a new method for data analysis / S.B. Lang // *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* 2004. V.11, N.1. P. 883–902.

27. Бездетный Н. М. Исследование распределения поляризации в сегнетоэлектриках методом динамического пироэффекта / Н. М. Бездетный, А. Х. Зейналлы, В. Е. Хуторский // Изв. Академии Наук СССР, серия физика. 1984. Т.48. С. 200–203.
28. High frequency L IMM – a powerful tool for ferroelectric thin film characterization / T. Sandner, G. Suchaneck, R. Koehler, A. Suchaneck, G. Gerlach // *Integrated Ferroelectrics*. 2002. V.46. P. 243–257.
29. Lang S. B. Fredholm integral equation of the laser intensity modulation method (L IMM): Solution with the polynomial regularization and L-curve methods / S. B. Lang // *J. Mat. Sci.* – 2006. V.41. P. 147–153.
30. Holeman B. R. Sinusoidally modulated heat flow and the pyroelectric effect / B. R. Holeman // *Infrared Physics*. 1972. V.12 P. 125–135.
31. Phelan Jr R. J. Electrically calibrated pyroelectric optical-radiation detector / R. J. Phelan Jr, A. R. Cook // *Applied Optics*. 1973. V.12. P. 2494–2500.
32. Analysis of pyroelectric optical detectors / R. L. Peterson, G. W. Day, P. M. Gruzensky, R. J. Phelan Jr // *J. Applied Physics*. 1974. V.46. P. 3296–3303.
33. Zajosz HI, Grylka A. Thermally-Generated electric fields and the linear transient pyroelectric response. *Infrared Phys.* 1983; 23: 271–276.
34. Bogomolov A. A., Malyshkina O. V. Surface layers in DTGS crystals. *Izv. AN USSR ser. Phys.* 1993; 57: 199–203.
35. Bogomolov A. A., Malyshkina O. V., Timonina A. Yu. Effect of polarization distribution during heat flux modulation on the pyroelectric current frequency dependence. *Proceedings of the Eleventh IEEE International Symposium on Applications of Ferroelectrics, Montreux Switzerland, Aug 24-27. 1999: 191–194.*
36. Малышкина О. В., Мовчикова А. А. Расчет координатных зависимостей эффективного значения пирокоэффициента в условии прямоугольной модуляции теплового потока с использованием цифровых методов обработки сигнала. // *ФТТ*, 2006, т. 48, №6, С. 965-966
37. 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.
38. Малышкина О. В., Мовчикова А. А. Метод тепловых волн как способ определения профиля поляризации в сегнетоэлектрических материалах // *ФТТ*, 2009, Т.51, №7, С. 1307–1309.
39. Малышкина О. В., Мовчикова А. А., Прокофьева Н. Б., Калугина О. Н. Физические и математические условия применения прямоугольной тепловой волны для исследования пироэффекта // *Вестник ТвГУ. Серия "Физика"*. 2009. Выпуск 7. С. 48–62.
40. Квирая И. А., Мартыненко А. М., Попов Н. М., Пугачев С. И., Малышкина О. В., Барбанова Е. В. Экспериментальное исследование процесса металлизации пьезокерамики в СВЧ электромагнитном поле. // *Вестник ТвГУ. Серия "Физика"*. 2009. Выпуск 5. С. 52–66.
41. Окадзаки К. Технология керамических диэлектриков. "Энергия", М. (1976). С. 336.

42. Малышкина О. В., Мовчикова А. А., Пензов К. Н., Steinhausen R., Langhammer H. T., Beige H. Исследование тепловых и диэлектрических свойств пьезокерамики на основе титаната бария с примесью олова // ФТТ. 2010. Т. 52, №1. С. 114–118.

Об авторах:

МАЛЫШКИНА Ольга Витальевна – доктор физ.-мат. наук, профессор кафедры физики сегнетоэлектриков и пьезоэлектриков ТвГУ, Olga.Malyshkina@tversu.ru;

МОВЧИКОВА Алёна Александровна – канд. физ.-мат. наук, ведущий инженер кафедры физики сегнетоэлектриков и пьезоэлектриков ТвГУ;

БАРАБАНОВА Екатерина Владимировна – аспирант кафедры физики сегнетоэлектриков и пьезоэлектриков ТвГУ;

ГОЛОВНИН Владимир Алексеевич – канд. физ.-мат. наук, главный конструктор ОАО НИИ «ЭЛПА»;

ДАЙНЕКО Андрей Владимирович – зам. главного конструктора ОАО НИИ «ЭЛПА», директор Центра управления проектами;

СОЛОВЬЕВ Максим Анатольевич – начальник опытного производства ОАО НИИ «ЭЛПА»;

ЭМБИЛЬ Илона Аршалиевна – аспирант Санкт-Петербургского государственного морского технического университета;

ПУГАЧЕВ Сергей Иванович – профессор Санкт-Петербургского государственного морского технического университета.