

УДК 537.226.4

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ПРОФИЛЯ ПОЛЯРИЗАЦИИ СЕГНЕТОАКТИВНЫХ МАТЕРИАЛОВ МЕТОДОМ ПРЯМОУГОЛЬНО МОДУЛИРОВАННОЙ ТЕПЛОВОЙ ВОЛНЫ (TSWM)

О. В. Малышкина, А. А. Мовчикова

Тверской государственной университет
кафедра физики сегнетоэлектриков и пьезоэлектриков

В работе рассмотрено влияние затухания тепловой волны, проходящей через вещество, и аналого-цифрового преобразования при передаче пиросигнала при использовании метода прямоугольной тепловой волны (TSWM – Thermal Square Wave Method at single-frequency) для анализа профиля поляризации сегнетоактивных материалов.

Ключевые слова: поляризация, пироэлектрический эффект, сегнетоэлектрики, LIMM, TSWM

Введение. При нагревании кристалла периодически модулированным тепловым потоком образец прогревается только на определенную глубину, зависящую от частоты модуляции [1–4]. Колебания температуры вызывают различный пироэлектрический отклик в разных слоях кристалла, в результате основной вклад в измеряемые пироэлектрические характеристики вносит ближайшая к облучаемой поверхности часть образца. Это расширяет возможное использование динамического метода для изучения сегнетоэлектрических материалов, который изначально был разработан А. Чайновисом [5; 6] для определения пирокоэффициента сегнетоэлектрических материалов, а в дальнейшем модифицирован различными авторами [7–25] для анализа распределения поляризации по толщине сегнетоэлектрического материала.

Поскольку по определению под пирокоэффициентом понимается изменение спонтанной поляризации монокристалла (или поляризованной керамики) с изменением температуры [26–29], то пирокоэффициент однородно поляризованного сегнетоэлектрического материала является постоянной величиной, не зависящей от координаты. При наличии в образце неоднородного распределения поляризации необходимо ввести понятие эффективного значения пирокоэффициента (γ_{eff}) [22], которое характеризует степень поляризации образца и при определенных условиях эксперимента может зависеть от координаты.

В зависимости от того, каким способом модулируется тепловой поток, падающий на образец, и как производится восстановление

профиля поляризации, можно выделить следующие разновидности динамического метода:

1. *Восстановление поляризации по частотным зависимостям пиротока.* Метод основан на нагревании образца модулированным на разных частотах потоком излучения. Зная частотную зависимость пиротока, можно рассчитать координатную зависимость пироэлектрического коэффициента. Тепловой поток может быть модулирован синусоидальным сигналом (LIMM – Laser Intensity Modulation Method [7-16]) и импульсами прямоугольной формы [17–21].

2. *Восстановление поляризации по временной зависимости пиротока.* Метод основан на нагревании образца прямоугольно модулированным тепловым потоком одной частоты (TSWM – Thermal Square Wave Method at single-frequency) [22–25]. Регистрируется временная зависимость пиротока, из которой рассчитывается профиль пироэлектрического коэффициента.

Теория. Распределение эффективного пирокоэффициента по толщине образца тождественно профилю поляризации, поскольку пирокоэффициент, рассчитанный по величине пиротока, зависит от степени монодоменизации образца, т.е. является эффективным пирокоэффициентом [22], и согласно [29] равен

$$\gamma_{eff} = \frac{dP}{dT} = \frac{d(kP_s)}{dT} = k \frac{dP_s}{dT} + P_s \frac{dk}{dT}, \quad (1)$$

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:

$$\gamma_{eff} = k \frac{dP_s}{dT} = k\gamma_{mono} = \frac{P}{P_s} \gamma_{mono} = P \frac{\gamma_{mono}}{P_s}. \quad (2)$$

Здесь γ_{mono} – пирокоэффициент монодоменного образца, а величина γ_{mono}/P_s постоянна для любого сегнетоэлектрического материала.

Преимущество использования прямоугольных тепловых волн для анализа состояния поляризации состоит, во-первых, в том, что при этом осуществляется линейный нагрев поверхности образца, и, следовательно, можно использовать более простой (по сравнению с LIMM) математический аппарат. Во-вторых, TSW метод не имеет ограничений по толщине исследуемых образцов, поскольку при компьютерной регистрации пиротоклика с помощью АЦП экспериментально возможно использование частот менее 2 Гц, что

особенно актуально для анализа образцов промышленной пьезокерамики, широко используемой в медицинской диагностической технике и гидроакустике, толщина которых превышает 1 мм.

Состояние поляризации с использованием TSWM анализируется по координатным зависимостям эффективного значения пироккоэффициента [22–25]. Выбор частоты, на которой проводятся измерения, определяется двумя факторами: толщиной образца и его температуропроводностью (коэффициентом тепловой диффузии) [24; 25]:

$$f \approx \frac{\alpha}{\pi d^2}. \quad (3)$$

Расчёт пироккоэффициента слоя толщиной x осуществляется по формуле

$$\gamma(x) = \frac{U(t)kT}{4R_{OY}\beta_0W} \operatorname{Re} \left\{ \left(\sum_{n=1}^{\infty} \frac{\sin^2(n\omega\tau/2)}{n\omega\tau/2} \frac{i}{\varphi_n^2 \cdot 2t\sqrt{\alpha\pi f}} (1 - \exp[\varphi_n(-x)]) \right)^{-1} \right\}, \quad (4)$$

где $\omega = 2\pi f$, $T=1/f$ – период, $\varphi_n = (1+i)\sqrt{n\omega/2\alpha}$, τ – длительность светового промежутка, k – коэффициент теплопроводности, $U(t)$ – пиронапряжение регистрируемое посредством АЦП в течение одного полупериода, t – время, за которое тепловые волны проникают на глубину x , равную

$$x = \sqrt{\frac{2\alpha t}{\pi}}. \quad (5)$$

Эксперимент. Функциональная схема установки для проведения экспериментов по измерениям профиля поляризации TSW методом представлена на рис. 1.

Пироток измеряется в режиме короткого замыкания с использованием преобразователя ток-напряжение на базе операционного усилителя (ОУ). Оптимальная для обработки и анализа результатов «плотность» записи составляет 10000 точек на период при разрядности платы не менее 10. Исходя из этого, подбираются оптимальные частота пропускания и коэффициент преобразования (сопротивление обратной связи) ОУ. Необходимо учитывать, что увеличение коэффициента преобразования приводит к уменьшению частотного диапазона и что использование высокоскоростных плат ОУ увеличивает шумовую полосу пропускания, что в ряде случаев сильно затрудняет фиксацию пиротока.

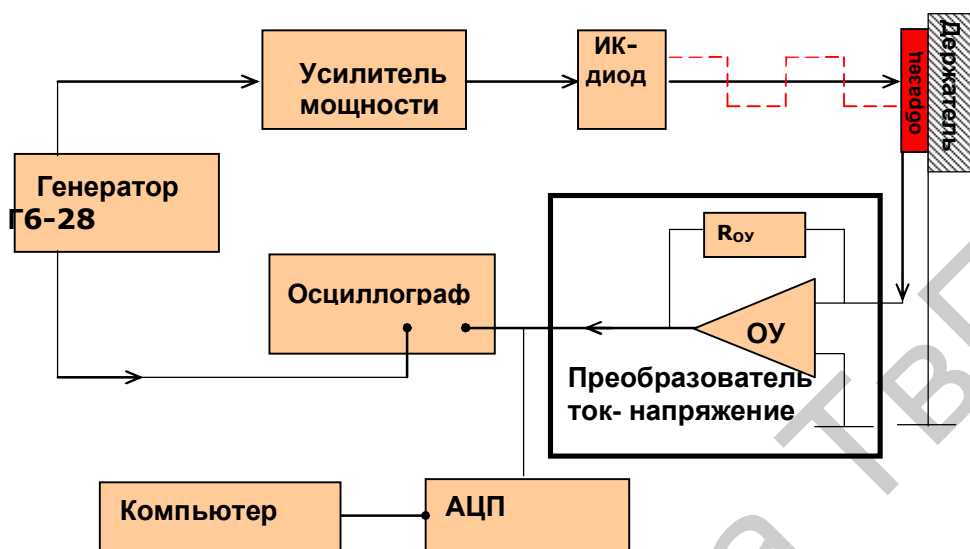


Рис. 1. Функциональная схема установки для исследования пирозффекта динамическим методом

В первых экспериментах по измерениям пиротока динамическим методом с прямоугольной модуляцией теплового потока [5; 6; 30; 31] в качестве источника излучения использовались лазеры или лампы накаливания, а модуляция теплового потока осуществлялась с помощью обтюлятора. В этом случае импульсы не являются строго прямоугольными, в действительности они имеют трапециевидную форму [6; 30]. Для улучшения степени прямоугольности в работе [31] предложено фокусировать световой поток и помещать обтюратор в фокусе. Такая схема в некоторой степени уменьшает фронт нарастания сигнала, но значительно усложняет работу с установкой.

Радикальное решение проблемы состоит в замене механического прерывания теплового потока электронным путём использования безинерционных источников тепла. Такими источниками являются ИК светодиоды или полупроводниковые лазеры. Модуляция излучения ИК светодиода производится от генератора прямоугольных импульсов с помощью преобразователя напряжение-ток (усилителя мощности) (рис. 1), что позволяет использовать в эксперименте генераторы сигналов специальной формы и увеличить диапазон частот модуляции теплового потока.

Для корректного построения профиля поляризации необходимо знать направление спонтанной поляризации в исследуемом образце. 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. При съёме сигнала с нагреваемой ИК диодом поверхности, случай, при котором опорный сигнал находится в

противофазе с пирооткликом означает, что вектор поляризации направлен от поверхности в глубину кристалла (рис. 2). Синфазность сигналов означает, что вектор поляризации направлен к поверхности образца. В приведенном анализе учтено, что используемый в эксперименте операционный усилитель при работе в режиме короткого замыкания изменяет фазу сигнала на 180° (рис. 2).

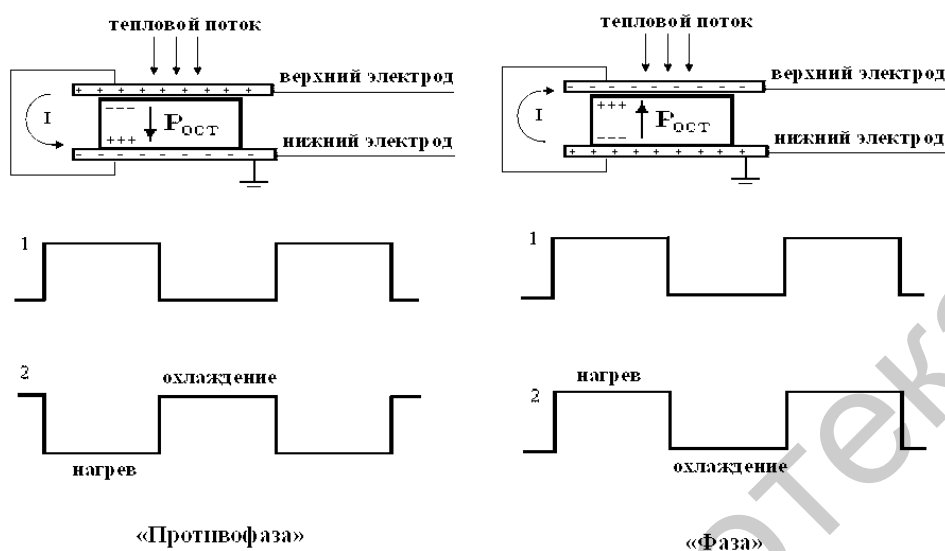


Рис. 2. Определение направление поляризации в образце: 1 – опорный сигнал осциллографа, 2 – сигнал с операционного усилителя

Поскольку температурные волны сильно затухают при прохождении вглубь вещества [1–4], то на частотах, когда глубина прогреваемого слоя сравнима с толщиной образца, форма пироотклика даже при однородном распределении поляризации не является прямоугольной [32] (рис. 3).

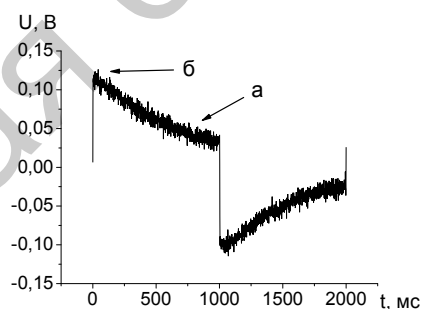
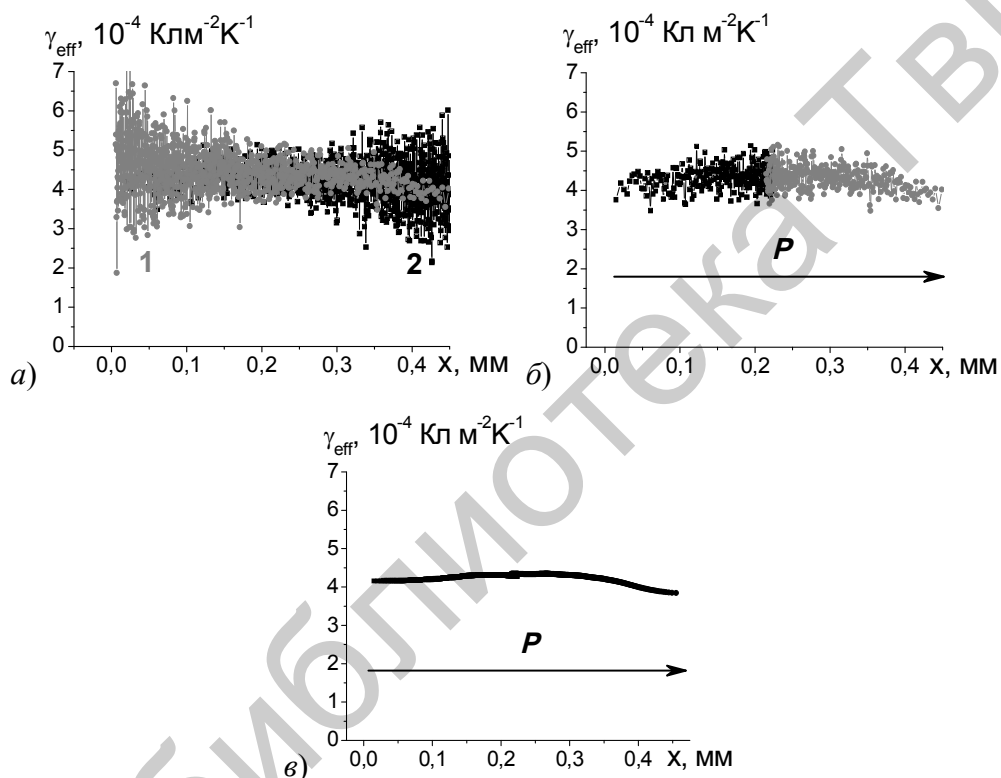


Рис. 3. Форма пироотклика, наблюдаемая при глубине проникновения порядка толщины образца

Значение пироотклика с глубоких слоев образца (рис. 3, *a*) меньше, чем от слоев вблизи поверхности (рис. 3, *б*), нагреваемой модулированным тепловым потоком. В результате вклад собственного шума ОУ в расчетные значения эффективного значения пирокоэффициента для этих слоев увеличивается (рис. 4, *a*) (кривые 1 и 2 рассчитаны для случаев, когда тепловой поток освещает противоположные стороны образца).



Р и с . 4. Профиль поляризации промышленной пьезокерамики ЦТС-19

Таким образом, при проведении эксперимента для получения надежных результатов желательно измерять пироэлектрический профиль с обеих сторон образца, а затем производить "сшивку" в центре (рис. 4, *б*) (стрелкой показано направление поляризации в образце). Использование математических программ «сглаживания», позволяет полностью избавиться от шумовой составляющей, как показано на рис. 4, *в*.

В качестве примера расчета пироэлектрического профиля при наличии в образце неоднородного распределения поляризации, рассмотрим распределение поляризации в керамике титаната-станната бария (BTS) однородного состава с концентрацией олова 7,5% (рис. 5).

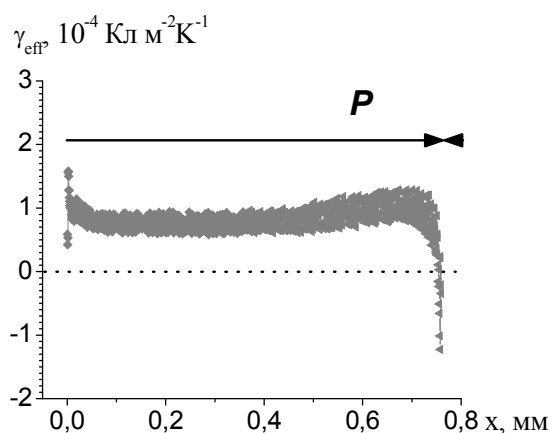


Рис. 5. Профиль поляризации керамики BTS 7.5 в области Кюри

Такое распределение имеет место в образцах BTS в процессе нагрева в области Кюри, после прохождения пироотком максимального значения. Формы пироотклика, наблюдаемые на противоположных сторонах образца представлены на рис. 6 (для стороны, соответствующей отрицательному концу вектора поляризации ($-P_s$)) и рис. 7 (для стороны, соответствующей, положительному концу вектора поляризации ($+P_s$)).

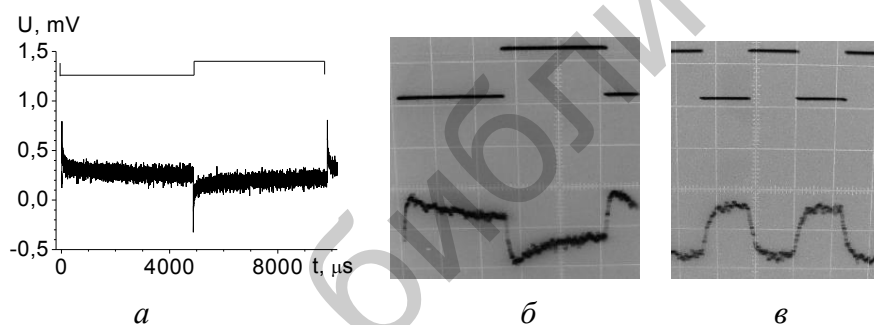


Рис. 6. Формы пироотклика, наблюдаемые у керамики BTS7.5 на стороне, соответствующей $-P_s$. Частота измерений: *a* – 0,1 Гц, *б* – 40 Гц, *в* – 200 Гц

Как видно из сравнения рис. 6, *в* и рис. 7, *в*, на частоте 200 Гц сигналы с противоположных сторон образца синфазны. Это означает, что для обеих сторон поляризация направлена от поверхности вглубь образца.

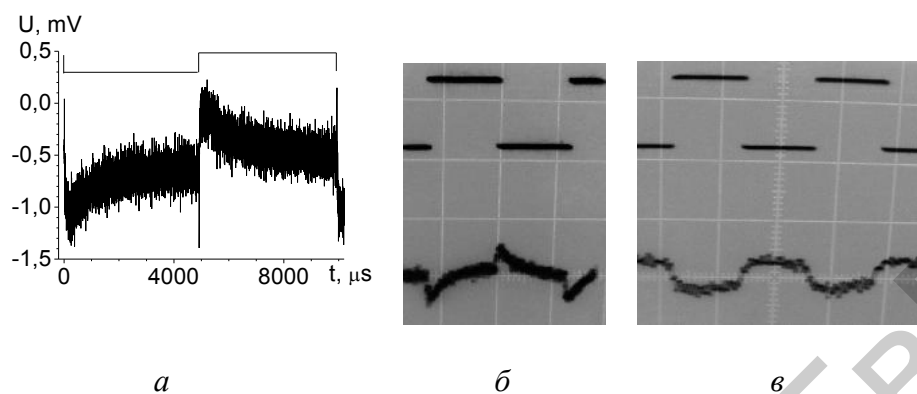


Рис. 7. Формы пироотклика, наблюдаемые у керамики BTS7.5 на стороне, соответствующей $+P_s$. Частота измерений: а – 0,1 Гц, б – 40 Гц, в – 200 Гц

Тот факт, что вблизи одной поверхности направление поляризации противоположно поляризации основного объема образца, на координатной зависимости пирокоэффициента выражается отрицательным значением пирокоэффициента для этой части образца (рис. 5).

Работа выполнена в рамках реализации Федеральной целевой программы “Научные и научно-педагогические кадры инновационной России” на 2009–2013 годы.

Список литературы

1. Карслоу Г., Егер Д. Теплопроводность твердых тел. М.: Мир, 1964. 488 с.
2. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Механика сплошных сред. М.: Техничко-теор. лит., 1953. 788 с.
3. Телегин А.С., Швыдкий В.С., Ярошенко Ю.Г. Тепло-массоперенос. М.: Академкнига, 2002. 455 с.
4. 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. 671 с.
5. 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.
6. Chynoweth A.G. Surface space - charge layers in barium titanate // Phys. Rev. 1956. V. 102, N 3. P. 705–714.
7. Lang S.B., Das Gupta D.K. A Technique for determination the polarization distribution in thin polymer electrets using periodic heating // Ferroelectrics. 1981. V. 39. P. 1249–1252.
8. Lang S.B., Das Gupta D.K. A New Technique for Determination of the Spatial Distribution of Polarization in Polymer Electrets // Ferroelectrics. 1984. V. 60. P. 23–36.
9. 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.

10. Lang S.B. New theoretical analysis for the Laser Intensity Modulation Method (LIMM) /S.B. Lang// *Ferroelectrics*. 1990. V. 106. P. 269–274.
11. 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.
12. Bauer S., Bauer-Gogonea S. Current practice in space charge and polarization profile measurements using thermal techniques // S. Bauer// *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* 2003. V. 10, N. 5. P. 883–902.
13. Lang S.B. Laser intensity modulation method (LIMM): review of the fundamentals and a new method for data analysis // *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* 2004. V. 11, N. 1. P. 883–902.
14. 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.
15. High frequency LIMM 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.
16. Lang S.B. Fredholm integral equation of the laser intensity modulation method (LIMM): Solution with the polynomial regularization and L-curve methods // *J. Mat. Sci.* 2006. V. 41. P. 147–153.
17. 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.
18. 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.
19. Zajosz HI, Grylka A. Thermally-Generated electric fields and the linear transient pyroelectric response. *Infrared Phys.* 1983. V. 23. P. 271–276.
20. Bogomolov A.A., Malyshkina O.V. Surface layers in DTGS crystals. *Izv. AN USSR ser. Phys.* 1993. V. 57. P. 199–203.
21. 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.* P. 191–194.
22. 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.
23. 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.
24. 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.
25. Malyshkina O.V., Movchikova A.A., Grechishkin R.M., Kalugina O.N. Use of the Thermal Square Wave Method to Analyze Polarization State in Ferroelectric Materials. *Ferroelectrics*. 2010. V. 400. P. 63–75.

26. Кременчугский Л.С. Сегнетоэлектрические приемники излучения. К.: Наукова думка., 1972. 234 с.
27. Lang S.B. Sourcebook of pyroelectricity. New York; London; Paris: Gordon and Brech Sci. Publishers, 1974. 562 p.
28. Пирозлектрический эффект и его практические применение// В.Ф. Косоротов, Л.С. Кременчугский, В.Б. Самойлов, Л.В. Щедрина. К.: Наукова думка, 1989. 224 с.
29. Новик В.К., Гаврилова Н.Д., Фельдман Н.Б. Пирозлектрические преобразователи. Советское радио, М. 1979. 176 с.
30. Glass A.M. Investigation of electrical properties of $Sr_{1-x}Ba_xNb_2O_6$ with special referense to pyroelectric detection // J.Appl.Phys. 1969. V.40, №12. P. 4699–4713.
31. Glass A.M. Dielectric, thermal, and pyroelectric properties of ferroelectric $LiTaO_3$ // Phys. Rev. 1968. V. 172, N. 2. P. 564–571.
32. Малышкина О.В., Мовчикова А.А., Прокофьева Н.Б., Калугина О.Н. // Вестник ТвГУ. Серия "Физика". 2009. Выпуск 7. С. 48–62.

EXPERIMENTAL ANALYSIS OF THE POLARIZATION PROFILE OF SEGNETOACTIVE MATERIALS BY THE THERMAL SQUARE WAVE METHOD (TSWM)

O. V. Malyshkina, A. A. Movchikova

Tver State University
Chair of Physics of Ferroelectrics and Piezoelectrics

The effects of heat wave decay in the substance and the analog-to-digital conversion during the pyrosignal processing in the TSWM (Thermal Square Wave Method at single-frequency) for the analysis of polarization profile of segnetoactive materials are considered.

Keywords: *polarization, pyroelectric effect, ferroelectrics, LIMM, TSWM*

Об авторах:

МАЛЫШКИНА Ольга Витальевна – доктор физ.-мат. наук, профессор кафедры физики сегнетоэлектриков и пьезоэлектриков ТвГУ, 170100, г. Тверь, ул. Желябова, 33, *e-mail:* olga.malyshkina@mail.ru;

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