

# Метод тепловых волн как способ определения профиля поляризации в сегнетоэлектрических материалах

© О.В. Малышкина, А.А. Мовчикова

Тверской государственный университет,  
Тверь, Россия

E-mail: Olga.Malyshkina@mail.ru

Дана подробная характеристика метода TSWM, основанного на облучении исследуемого кристалла прямоугольно модулированной тепловой волной определенной частоты; обоснован выбор параметров для количественного определения пьезоэлектрических характеристик кристаллов. С использованием данного метода показаны условия формирования системы встречных доменов в кристаллах ниобата бария–стронция.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 08-02-97502-р\_центр\_a и программы Минобразования РНП 2.1.1.3674.

PACS: 77.70.+a, 77.84.-s

Основополагающую роль в промышленном применении сегнетоэлектриков, в частности, пьезоэлементов и материалов оптоэлектроники, играет распределение спонтанной поляризации по толщине используемых материалов. При этом для практического применения важны как однородно поляризованные сегнетоэлектрические материалы, так и материалы с определенным, заранее заданным характером распределения поляризации. При исследовании распределения поляризации  $P(x)$  по толщине сегнетоэлектрического кристалла широко распространены методы тепловых волн, в частности метод LIMM [1–6] и метод TSWM [7,8].

Метод LIMM [1–6] основан на анализе частотных зависимостей пиротока. Нижняя частота модуляции теплового потока, допустимая в экспериментах по LIMM-методу, ограничена возможностями вольтметров переменного тока, используемых в данных экспериментах. Несмотря на то что в теории метода рассматриваются частотные зависимости пиротока, на практике используется преобразователь ток–напряжение (операционный усилитель), т.е. измеряются частотные зависимости пиронапряжения. Минимальная частота, возможная для измерения, в данном случае составляет 5 Hz. Таким образом, данный метод позволяет исследовать только пленки или поверхностные слои массивных материалов. Максимальная частота ограничена частотными характеристиками операционного усилителя, используемого в экспериментальной установке.

Предложенный нами [7,8] метод определения координатной зависимости пирокoeffициента в образце сегнетоэлектрического материала на основе анализа временной зависимости пиротклика с использованием цифровых методов обработки сигнала позволяет исследовать распределение поляризации в объемных материалах. Этот метод использует прямоугольную тепловую волну только одной частоты (Thermal Square Wave Method at single frequency — TSWM-метод).

В работах [7,8] рассмотрен общий математический подход к нахождению профиля поляризации в объемных сегнетоэлектрических материалах. В частности, при

разработке математической модели предполагается, что толщина образца много меньше площади, и освещение модулированным потоком происходит по всей поверхности кристалла, а частота, на которой проводятся измерения, определяется тепловыми условиями. Рассмотрим более подробно, на чем основан выбор частоты для корректного определения профиля поляризации.

При использовании прямоугольной модуляции теплового потока в отличие от синусоидальной сдвиг фаз между тепловой волной и пироткликом отсутствует [9]. Следовательно, в случае однородного распределения поляризации в образце при прямоугольной модуляции теплового потока форма пиротклика повторяет форму тепловой волны, т.е. является прямоугольной. В этом случае при использовании в эксперименте частот выше 5 Hz (максимальная частота, как и в LIMM-методе, ограничена частотными характеристиками операционного усилителя) и фиксации пиронапряжения вольтметром средних значений расчет пирокoeffициента производится, согласно [10,11], по формуле

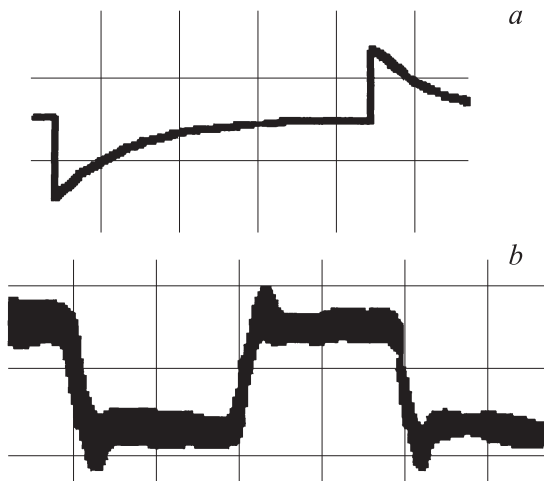
$$\gamma = \frac{2Udc}{\beta_0 WR_{OA}}, \quad (1)$$

где  $U$  — пиронапряжение,  $\beta_0$  — коэффициент поглощения тепла,  $W$  — мощность падающего на образец теплового потока,  $c$  — объемная теплоемкость,  $d$  — толщина образца,  $R_{OA}$  — сопротивление обратной связи операционного усилителя.

Формула (1) позволяет производить расчет пирокoeffициента в том случае, если глубина прогреваемого слоя  $l$ , определяемого, согласно [12], по формуле

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

не превышает толщину образца. Здесь  $\alpha$  — коэффициент тепловой диффузии (или коэффициент температуропроводности),  $f$  — частота модуляции теплового потока. В противном случае (если  $l > d$ ), когда имеет место либо „пленочный“ отклик (рис. 1, *a*), либо, как показано в работе [13], прямоугольный (рис. 1, *b*), но прямоугольность отклика определяется нагревом образца задней



**Рис. 1.** Возможные формы пироотклика в случае, когда тепловая волна выходит за пределы образца.

подложкой с определенными тепловыми характеристиками, данная формула для расчета пирокоэффициента неприменима.

В то же время расчет пирокоэффициента по формуле (1) с соблюдением перечисленных выше условий (прямоугольности пироотклика и  $l < d$ ) дает значение, совпадающее по величине со значением, получаемым для тех же образцов из квазистатических измерений, что позволяет судить о применимости данной формулы для определения значений пирокоэффициента.

Проведем анализ формулы, полученной в работе [8],

$$\gamma(x) = \frac{U(t)kT}{4R_{OA}\beta_0W} \operatorname{Re} \left\{ \left( \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\sin^2(n\omega\tau/2)}{n\omega\tau/2} \times \frac{i}{\varphi_n^2 \cdot 2t\sqrt{\alpha\pi f}} (1 - \exp[\varphi_n(-x)]) \right)^{-1} \right\}. \quad (3)$$

Здесь  $\omega = 2\pi f$ ,  $T = 1/f$  — период,  $\varphi_n = (1 + i) \times \sqrt{n\omega/2\alpha}$ ,  $\tau$  — длительность светового промежутка,  $k$  — коэффициент теплопроводности,  $U(t)$  — пиронапряжение, регистрируемое посредством АЦП в течение одного периода,  $t$  — время, за которое тепловая волна проходит на глубину  $x$ , равную с учетом конечности скорости распространения тепловых волн [12,14]

$$x = 2t\sqrt{\alpha\pi f}. \quad (4)$$

Преобразуем формулу (3) с учетом  $\alpha = k/c$  и  $\tau = T/2$

$$\gamma(x) = \frac{2U(t)c}{R_{OA}\beta_0W} g(t, f), \quad (5)$$

$$g(t, f) = \operatorname{Re} \left\{ \sum_{n=1}^{\infty} \left[ \left( \frac{\sin(n\pi/2)}{n\pi/2} \right)^2 \times \frac{1 - \exp(-(1+i)2t_x f \pi \sqrt{n})}{t_x \sqrt{f\pi\alpha}} \right] \right\}^{-1}. \quad (6)$$

Из сравнения формул (1) и (5) следует, что для получения корректного значения пирокоэффициента с использованием формулы (3) необходимо, чтобы функция  $g(t, f)$  не зависела от  $t_x$ . Тогда неоднородность распределения поляризации в образце характеризуется зависимостью  $U(t)$ . Расчет значений  $g(t, f)$  для различных значений  $f$  показал, что независимость  $g(t, f)$  от  $t_x$  достигается только в том случае, когда частота соответствует следующему условию для толщины прогреваемого слоя:  $l \approx d$ . Таким образом, с одной стороны, должен прогреваться весь образец, но, с другой стороны, тепловая волна не должна выходить за его пределы. С учетом (2) получаем для частоты, которую необходимо использовать в эксперименте, следующее значение:

$$f \approx \frac{\alpha}{2\pi d^2}. \quad (7)$$

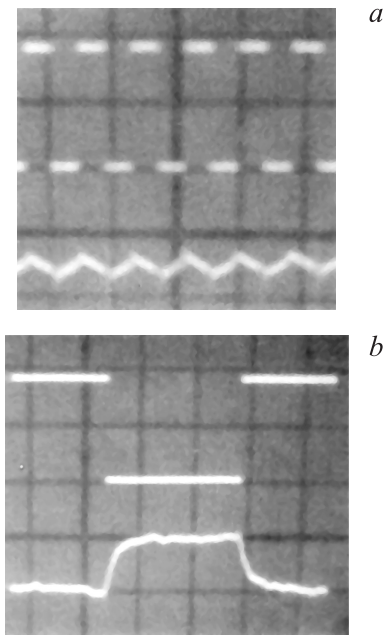
Таким образом, выбор частоты определяется двумя факторами: толщиной исследуемого материала и его температуропроводностью.

Поскольку тепловые волны сильно затухают при прохождении внутрь вещества [12,14], для получения надежных результатов желательно измерять пироэлектрический профиль с обеих сторон образца, а затем производить „сшивку“ в центре. Для такого построения необходимо знать направление спонтанной поляризации в исследуемом материале. Этот вопрос достаточно актуален, поскольку возможны ситуации, когда на частоте порядка 10–40 Hz с обеих сторон объемного образца наблюдается прямоугольный пироотклик, но вектор поляризации (в обоих случаях) направлен либо к поверхности, либо в глубину (т.е. имеется система так называемых „встречных“ доменов).

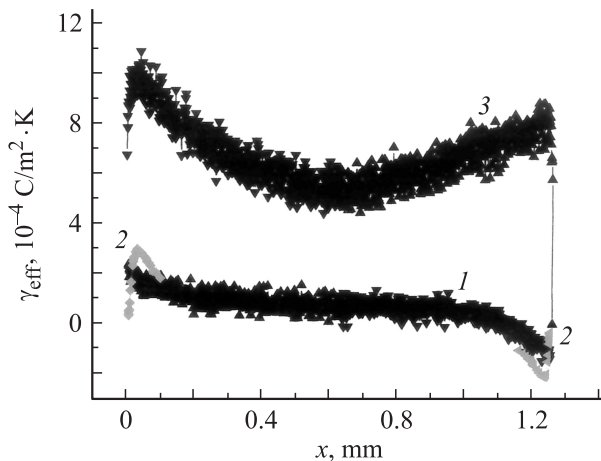
Направление вектора поляризации вблизи поверхности образца определяется путем сравнения на экране осциллографа фазы опорного сигнала (подаваемого с генератора на ИК-диод) с фазой пироэлектрического сигнала. Так, в геометрии держателя, когда сигнал снимается с нагреваемой ИК-диодом поверхности, случай, когда опорный сигнал находится в противофазе с пирооткликом, означает, что вектор поляризации направлен от поверхности в глубину кристалла; если сигналы наблюдаются в фазе, это 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  $180^\circ$ ).

Предлагаемым в работе методом проведено исследование распределения поляризации в монокристаллах ниобата бария–стронция (SBN), подвергнутых предварительному тепловому воздействию: образцы SBN нагревались до температуры исчезновения пироотклика ( $160^\circ\text{C}$ ) и затем охлаждались до комнатной температуры.

Пироток измерялся в режиме короткого замыкания с использованием операционного усилителя ОР297, рабочая частота которого при коэффициенте усиления  $250 \text{ V}/\mu\text{A}$  составляет 1000 Hz. Запись сигнала осуще-



**Рис. 2.** Пироотклик кристалла SBN, наблюдаемый на частотах 600 (а) и 20 Hz (b) (нижний сигнал). Вверху — опорный сигнал.



**Рис. 3.** Координатные зависимости пирокоэффициента кристалла SBN. 1, 2 — после охлаждения из парафазы, 3 — после поляризации. Кривые 1 и 3 соответствуют расчету с использованием формулы (3), 2 — формулы (1) при различных частотах модуляции (от 5 до 600 Hz). Координата 0 по оси X соответствует  $+P_s$ .

ствлялась двенадцатибитным аналого-цифровым преобразователем ЛА-70М4 с частотой дискретизации 14 kHz. Образцы сканировались прямоугольной тепловой волной частотой 0.1 Hz.

На рис. 2 приведены фотографии пироотклика, полученные с экрана осциллографа при различных частотах модуляции теплового потока. Видно, что фаза сигнала, наблюдаемого на частоте 600 Hz (рис. 2, а), отличается от фазы сигнала на частоте 20 Hz (рис. 2, б). Это сви-

детельствует о том, что вблизи поверхности существует слой, поляризация которого направлена против поляризации в основном объеме кристалла. „Треугольность“ пироотклика отражает неоднородность распределения поляризации в слое. Такое поведение поляризации учитывалось при расчете координатной зависимости пирокоэффициента описанным выше методом.

В результате анализа профиля поляризации, возникающего в кристалле SBN после охлаждения из параэлектрической фазы, обнаружено, что система „встречных“ доменов, наблюдаемая в этих материалах [15], возникает в процессе охлаждения из параэлектрической фазы (рис. 3, кривые 1, 2). Отрицательное значение пирокоэффициента (рис. 3) отражает тот факт, что в этой части образца направление вектора поляризации противоположно направлению поляризации в основном объеме кристалла. Для сравнения на рис. 3 (кривая 3) представлен профиль пирокоэффициента поляризованного кристалла.

Таким образом, предлагаемый метод позволяет определять характер распределения пирокоэффициента в образцах сегнетоэлектрических материалов и исследовать влияние различных внешних воздействий на состояние поляризации. Это дает возможность использовать пироэлектрический эффект для анализа и диагностики состояния поляризации в сегнетоактивных материалах, применяемых в микроэлектронике, пьезотехнике, оптоэлектронике и т. д.

## Список литературы

- [1] S.B. Lang, D.K. Das-Gupta. J. Appl. Phys. **59**, 2151 (1986).
- [2] B. Ploss, R. Emmerich, S. Bauer. J. Appl. Phys. **72**, 5363 (1992).
- [3] S.V. Biryukov, A.V. Sotnikov, M. Weihnacht. Integrated Ferroelectrics **35**, [1797]/67 (2001).
- [4] T. Sandner, G. Suchanek, R. Koehler, A. Suchanek, G. Gerlach. Integrated Ferroelectrics **46**, 243 (2002).
- [5] S. Bauer, S. Bauer-Gogonea. IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul. **10**, 883 (2003).
- [6] S.B. Lang. J. Mater. Sci. **41**, 147 (2006).
- [7] O.B. Малышкина, А.А. Мовчикова. ФТТ **48**, 965 (2006).
- [8] O.B. Малышкина, А.А. Мовчикова, G. Suchanek. ФТТ **49**, 2045 (2007).
- [9] R.M. Logan, T.P. McLean. Infrared Phys. **3**, 15 (1973).
- [10] A.M. Glass. Phys. Rev. **172**, 564 (1968).
- [11] А.А. Богомолов, В.В. Иванов. Практикум по физике пьезоэлектриков и сегнетоэлектриков. Изд-во КГУ, Калинин (1987). 82 с.
- [12] А.С. Телегин, В.С. Швыдкий, Ю.Г. Ярошенко. Теплоперенос. Академкнига, М. (2002). 455 с.
- [13] А.А. Bogomolov, O.V. Malyshkina, A.V. Solnyshkin, I.P. Raevsky, N.P. Protzenko, D.N. Sanjiev. J. Korean Phys. Soc. **32**, S 251 (1998).
- [14] Г. Карслоу, Д. Егер. Теплопроводность твердых тел. Мир. М. (1964). 488 с.
- [15] P. Lehnen, W. Kleeman, Th. Woike, R. Pankrath. Phys. Rev. B **64**, 224 109 (2001).