

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ НАБЛЮДЕНИЕ ТЕРМОПОЛЯРИЗАЦИОННОГО ЭФФЕКТА В ПЬЕЗОЭЛЕКТРИКАХ (KDP)

К. М. Нуриева, А. К. Таганцев, В. А. Трепаков, В. М. Варикаш

Обнаружен термополяризационный эффект в пьезоэлектрике, что полагалось ранее невозможным вследствие маскирующего влияния более сильного третичного пироэффекта. Исследовались монокристаллические образцы KN_2PO_4 (KDP) в параэлектрической фазе.

Экспериментально показано, что использование образцов в виде тонких дисков, вырезанных нормально пьезоэлектрической оси z , вдоль которой создавался градиент температуры, с круглыми центральными электродами, нанесенными на противоположные стороны дисков и далеко отстоящими от краев дисков, достаточно эффективно подавляет сигнал третичного пироэффекта в неполярном пьезоэлектрике. Анализ и экспериментальные данные, полученные с использованием динамического метода измерения (синусоидальный нагрев одной из сторон образцов), показали, что подмешивание третичного пироэффекта при отклонении геометрии эксперимента от требуемой, проявляется в появлении более сильной, чем для термополяризационного эффекта, частотной зависимости сигнала и появлении зависимости величины поляризационного отклика на единицу среднего градиента температуры от толщины образцов. В интервале 125—170 К величина термополяризационного коэффициента в KDP пропорциональна диэлектрической восприимчивости.

Недавно обнаруженное новое явление — термополяризационный эффект (ТПЭ), — заключающееся в линейном отклике поляризации образца твердого тела на градиент температуры

$$P_i = b_{ij} (\partial T / \partial x_j), \quad (1)$$

где b_{ij} — тензор термополяризационных коэффициентов, до сих пор наблюдалось только в центросимметричной параэлектрической фазе сегнетоэлектриков $\text{PbMg}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$, $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$, ТГС [1-3]. Вместе с тем, учитывая предсказания теории [4], более интересно экспериментальное изучение ТПЭ в нецентросимметричных средах — пьезоэлектриках, — где возможно выделение термодинамического и кинетического вкладов в ТПЭ и исследование интересного вопроса о влиянии примесей и дефектов. Однако наблюдение ТПЭ в пьезоэлектриках считалось невозможным из-за маскирующего влияния, отсутствующего в центросимметричных средах, более сильного третичного пироэффекта (ТрПЭ) [5, 6], который может быть записан в виде

$$P_e = d_{eij} \lambda_{ijk} (\epsilon_{km} - \alpha_{km} T), \quad (2)$$

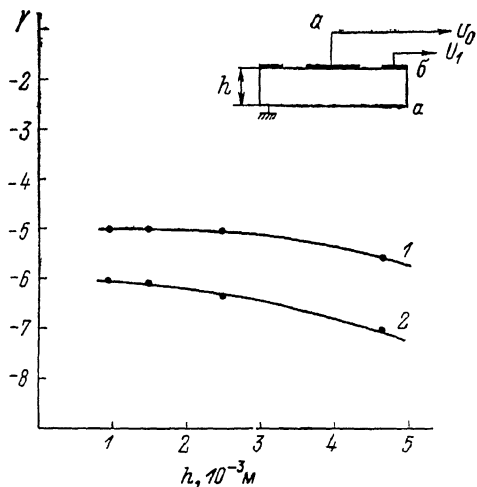
где d_{eij} — тензор пьезомодулей, λ_{ijk} — тензор модулей упругости, ϵ_{km} — тензор деформаций, α_{km} — тензор коэффициентов теплового расширения.¹

¹ Заметим, что в (2) деформации ϵ_{km} находятся из решения задач теории термоупругости и определяются распределением температуры, т. е. зависят от граничных условий. Отсюда поляризация, обусловленная ТрПЭ, не может быть записана в виде (1) как локальная функция температуры, т. е. как непосредственный отклик на градиент температуры.

Недавно в [7] теоретически показано, что в пьезоэлектриках, не принадлежащих к полярным классам, существуют по крайней мере три методические возможности подавления ТрПЭ настолько, что он не будет маскироваться экспериментально измеряемый ТПЭ. К этому приводят: 1) использование, насколько возможно, однородных градиентов температуры (уменьшение напряжений, обуславливающих ТрПЭ); 2) использование тонких пластин образцов, вырезанных нормально к пьезоэлектрической оси z с температурой, меняющейся вдоль z , и с электродами, далеко (относительно толщины пластины) отстоящими от краев пластины (возникающие деформации не сопровождаются пьезоэлектрическим откликом); 3) использование системы образец—электрод и распределения T с симметрией не ниже кристаллической в плоскости пластины. Оценки [7] показали, что для пьезоэлектрической параэлектрической фазы кристаллов KN_2PO_4 (КДР, D_{3d}^{12} , $T_C=123$ К) при $T \approx 133$ К и разумной точности выполнения сформулированных выше условий ожидаемый отклик поляризации на единицу среднего градиента температуры для ТПЭ оказывается порядка и даже выше, чем для ТрПЭ.

Организуя эксперимент в соответствии с рекомендациями [7], нами экспериментально обнаружен ТПЭ в пьезоэлектриках. Исследования проводились в интервале температур 125—170 К в пьезоэлектрической параэлек-

Рис. 1. Зависимость показателя степени частотной зависимости γ сигналов с центрального кругового U_0 (1) и кольцевого U_1 (2) электродов от толщины образцов. KN_2PO_4 . Динамический метод измерения ТПЭ, $T=130$ К.



трической фазе монокристаллов КДР. Монокристаллы выращивались из водного раствора [8]. Образцы изготавливались в виде тонких полированных дисков, нормальных z , толщиной $h=0.6\div 5$ и диаметром 13 мм. На противоположные плоскости дисков напылялась система никелевых электродов (вставка на рис. 1): на сторону a — заземляемый сплошной электрод, на сторону b — в виде центрального круга диаметром 2 мм и концентрического кольца с внутренним диаметром 5 мм и наружным, равным диаметру диска. После приготовления контактов плоскость a покрывалась слоем черни (эмаль АК-243) толщиной $\approx 10^{-5}$ м. Измерения проводились динамическим методом [9]. Образцы помещались в оптический вакуумный криостат, откачиваемый до 10^{-4} Па, и крепились с хорошим тепловым контактом плоскости b образца к держателю криостата, температура которого задавалась. Черная плоскость a облучалась синусоидально модулированным тепловым потоком излучения CO_2 лазера ($\lambda=10.6$ мкм). При этом применялись дополнительные меры получения достаточно однородного распределения энергии по сечению падающего на образец пучка.

В использованных условиях при создании ∇T вдоль оси z (нагрев плоскости a) сигнал с центрального электрода должен отвечать «чистому» ТПЭ при хорошо подавленном ТрПЭ, а сигнал с кольцевого, для которого не выполняется условие «2», — ТПЭ и подмешивающемуся ТрПЭ. Экспериментальным свидетельством (критерием) того, что сигнал на нагрузочном сопротивлении отвечает ТПЭ или ТрПЭ, является различие их зависимостей от частоты модуляции теплового потока ω и толщины образцов — отношения R/h , R — радиус диска. В использувавшемся режиме «высоких частот» ($\omega R_2 C_3 \gg 1$) измеряемый сигнал ТПЭ [9]

$$|U_{\text{ТПЭ}}| = \frac{\mu W_0 b}{\epsilon_0 \epsilon (k c \rho)^{0.5}} \omega^{-0.5}, \quad (3)$$

где $\epsilon_0 = 8.85 \cdot 10^{-12}$ Ф·м⁻¹; ϵ — диэлектрическая проницаемость кристалла; μ — поглощательная способность черни; W_0 — амплитуда мощности падающего излучения; k, c, ρ — теплопроводность, удельная теплоемкость и плотность кристалла. Параметры k, c, ρ пренебрежимо мало зависят от температуры в исследованной области, и для ТПЭ характерны $|U_{\text{ТПЭ}}| \sim \sim \omega^{-0.5}$, независимость $|U_{\text{ТПЭ}}|$ от толщины образца, а температурная зависимость $|U_{\text{ТПЭ}}|$ следует аналогичной зависимости b/x , где x — диэлектрическая восприимчивость материала.

Совершенно очевидно, что подмешивание ТрПЭ при увеличении толщины образца h и неизменных остальных параметрах приводит к нарастанию поляризационного отклика на ∇T , т. е. проявляется как появление зависимости величины сигнала от h . Количественно это описывается вы-

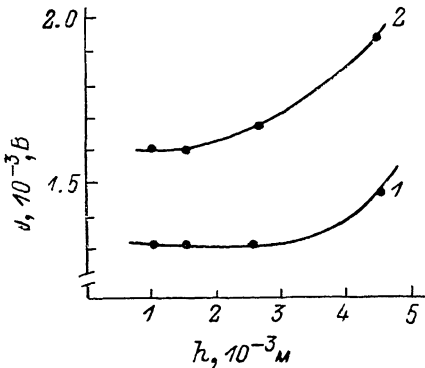


Рис. 2. Зависимость величины сигнала с центрального кругового U_0 (1) и с кольцевого U_1 (2) электродов от толщины образцов. KN_2PO_4 .

Динамические измерения, $f = 25$ Гц, 13) К, $\omega R_0 C_0 \gg 1$ (входное сопротивление согласующего каскада 10^9 Ом).

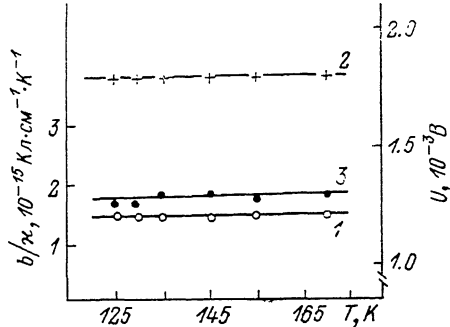


Рис. 3. Температурные зависимости динамических откликов при измерении ТПЭ в KN_2PO_4 .

1 — сигнал с центрального кругового электрода, $h = 0.95$ мм; 2 — сигнал с кольцевого электрода, $h = 4.66$ мм; 3 — приведенный термополяризационный коэффициент b/x , «высокие частоты» $\omega R_0 C_0 \gg 1$, $f = 25$ Гц.

ражением для характерного отклика ТрПЭ на единицу среднего градиента температуры [7]

$$\delta = \frac{\bar{P}_z}{\nabla T} = d \lambda \alpha \frac{h^2}{R_0} \exp\left(-\frac{\delta R}{h}\right) \delta_1 \delta_3, \quad (4)$$

где R_0 — радиус центрального электрода; $\delta R = R - R_0$; коэффициенты δ_1, δ_3 — малые множители, учитывающие «действенность» отмеченных выше «1» и «3» способов подавления ТрПЭ.

Частотная зависимость отклика ТрПЭ также отлична от $\sim \omega^{-0.5}$. С ростом ω образец прогревается не полностью ($h < d_0$, где $d_0 = \sqrt{2n/\omega}$ — длина температурной волны, n — температуропроводность). В этом случае l — характерная глубина спада «поправки» Сен-Венана, характеризующей относительную погрешность решения для компонент деформации для распределения температуры вдоль z [10], определяется не только толщиной образца, но и длиной температурной волны. Средняя по площади составляющая поляризации, обуславливающая ТрПЭ, может быть записана как

$$\bar{P}_z = \frac{1}{S} \int_S d_{xy} \sigma_{xy} dx dy \simeq \frac{1}{S} d_{xy} \lambda \alpha \Delta T l \exp\left(-\frac{\delta R}{l}\right), \quad (5)$$

здесь σ_{ij} — тензор напряжений, $S = \pi R_0^2$, возникающая поляризация

$$P = \frac{1}{h} \bar{P}_z(z) dz = \frac{d_{xy} z}{h \pi R_0} \lambda \alpha l \exp\left(-\frac{\delta R}{l}\right) \int_0^h \Delta T_0(z) \exp\left(-\frac{z}{d_0}\right) dz. \quad (6)$$

Учитывая, что, согласно [9], для рассматриваемого случая «высоких частот» $\sqrt{2\omega/n\hbar} \gg 1$ и $\Delta T \sim \omega^{-0.5}$, окончательно получаем для поляризации связанной с ТрПЭ

$$P = \text{const } \omega^{-1} \exp(-\delta R/l). \quad (7)$$

Так как $l=f(h, d_0)$, $d_0 \sim \omega^{-0.5}$, то частотная зависимость отклика ТрПЭ гораздо сильнее, чем для ТПЭ ($\sim \omega^{-0.5}$) и даже чем для пироэффекта ($\sim \omega^{-1}$).

Таким образом, в меру подмешивания ТрПЭ, например на кольцевом электроде, следует ожидать появления зависимости величины выходного сигнала от толщины образца и более выраженной, чем для ТПЭ, частотной зависимости. Эти особенности могут использоваться для идентификации эффектов.

В исследованном интервале частот модуляции теплового потока 20—10³ Гц на образцах толщиной до 3 мм сигнал, снимаемый с центрального кругового электрода, хорошо описывался зависимостью $U_0 \sim \omega^{-0.50}$. Однако на образцах толщиной $h=4.66$ мм (рис. 1, 1) наблюдалось небольшое изменение частотной зависимости ($U_0 \sim \omega^{-0.55}$), что, вероятно, связано с незначительным вкладом ТрПЭ. Из полученных данных и данных из [11] для KDP $\rho=2.34$ г·см⁻³, $c=0.49$ Дж·г⁻¹·К⁻¹, $k=1.7$ Вт·×м⁻¹·К⁻¹ при 130 К получаем величину приведенного термополяризационного коэффициента, рассчитанную из (3) $b/\chi=1.8 \cdot 10^{-15}$ Кл·см⁻¹·К⁻¹. Частотная зависимость сигнала, снимаемого с кольцевого электрода U_1 , хорошо следует $\sim \omega^{-1}$, но в отличие от сигнала с центрального электрода γ непрерывно уменьшается с ростом толщины образцов от -0.6 для $h=0.95$ мм до -0.7 для $h=4.66$ мм (рис. 1, 2). Это свидетельствует о заметном вкладе ТрПЭ, обусловленном поправкой Сен-Венана и отклонением геометрии от требуемой.

На рис. 2 показана зависимость величины сигнала с центрального кругового и кольцевого электродов от толщины образцов ($f=25$ Гц, 130 К). Видно, что вплоть до $h=2.66$ мм U_0 не зависит от толщины. Это наряду с характерной частотной зависимостью $U_0 \sim \omega^{-0.50}$ убедительно свидетельствует в пользу интерпретации U_0 как отвечающего ТПЭ. Сигнал с кольцевого электрода нарастает с увеличением толщины образца. При этом, как отмечалось, его частотная зависимость становится более резкой, что подтверждает существенный вклад ТрПЭ. При толщине $h=4.66$ мм ТрПЭ существенно подмешивается и в сигнал, снимаемый с центрального электрода, что проявляется в появлении зависимости $U_0(h)$.

Измерения показали, что в исследованной области температур величины сигналов с центрального и кольцевого электродов, как и характер частотных зависимостей, не зависят от температуры (рис. 3). Отсюда следует постоянство величины приведенного термополяризационного коэффициента b/χ (рис. 3, 3) и пропорциональность величины ТПЭ диэлектрической восприимчивости в параэлектрической фазе пьезоэлектрика, что совпадает с полученным ранее для центросимметричных сред.

Авторы признательны сотрудникам Отдела пироприменников ИФ АН УССР за содействие в постановке экспериментов.

Л и т е р а т у р а

- [1] Холкин А. Л., Трепаков В. А., Смоленский Г. А. // Письма в ЖЭТФ. Т. 35. № 3. С. 103—106.
- [2] Смоленский Г. А., Таганцев А. К., Холкин А. Л. // Изв. АН СССР, сер. физ. 1983. Т. 47. № 3. С. 598—602.
- [3] Струков Б. А., Давтян А. В., Кротов С. С. // ФТТ. 1985. Т. 27. № 2. С. 364—366.
- [4] Гуревич В. Л. // ФТТ. 1981. Т. 23. № 8. С. 2357—2363.
- [5] Пельц С. Д., Карпельсон А. Е. // ФТТ. 1971. Т. 13. № 10. С. 3104—3106.

- [6] Schein L. B., Cressman P. J., Cross L. E. // *Ferroelectrics*. 1979. V 22. N 3/4. P. 937—943.
- [7] Нуриева К. М., Таганцев А. К. // *Кристаллография*, 1987. Т. 32. № 3. С. 772—775.
- [8] Kotlova M., Naartman Z. // *Czech. J. Phys.* 1965. V. B 15. N 1. P. 64—70.
- [9] Холкин А. Л., Трепаков В. А., Нуриева К. М. // *Письма в ЖТФ*. 1986. Т. 12. № 6. С. 341—344.
- [10] Боли Б., Уэйнер Дж. *Теория температурных напряжений*. М., 1964. 517 с.
- [11] *Акустические кристаллы* / Под ред. М. П. Шаскольской. М., 1982. 632 с.

Физико-технический институт
им. А. Ф. Иоффе АН СССР
Ленинград

Поступило в Редакцию
27 июля 1988 г.
