

Міністерство освіти і науки України
Департамент освіти і науки Київської міської державної адміністрації
Київське територіальне відділення МАН України

Відділення: фізика і астрономія

Секція: теоретична фізика

**РОЗМІРНИЙ ЕФЕКТ ПРОЕЛЕКТРИЧНОГО ВІДГУКУ ТОНКИХ
СЕГНЕТОЕЛЕКТРИЧНИХ ПЛІВОК**

Роботу виконав:

Єлісєєв Микола Євгенович,
учень 10 класу загальноосвітньої
школи І-ІІІ ступенів №108 міста Києва

домашня адреса
контактні телефони (домашній, мобільний)
електронна адреса

Науковий керівник:

Морозовська Ганна Миколаївна,
провідний науковий співробітник
відділу приймачів випромінювання
Інституту фізики НАН України,
доктор фізико-математичних наук,
старший науковий співробітник

контактний телефон

Педагогічний керівник:

(прізвище, ім'я, по батькові (повністю),
вчене звання, місце роботи посада,
науковий ступінь, контактні телефони)

ТЕЗИ

Назва роботи: Розмірний ефект піроелектричного відгуку тонких сегнетоелектричних плівок.

Єлісеєв Микола Євгенович, Київське територіальне відділення МАН України, загальноосвітня школа I-III ступенів №108 міста Києва, 10 клас, Київ, Науковий керівник: Морозовська Ганна Миколаївна, провідний науковий співробітник відділу приймачів випромінювання Інституту фізики НАН України, доктор фіз.-мат. наук, старший науковий співробітник.

Перспективи застосувань тонких сегнетоелектричних плівок у сучасних багатофункціональних піроелектричних пристроях тісно пов'язані з нагальною проблемою підвищення чутливості піроелектричних приймачів випромінювання в комплексі з їх мініатюризацією. Комплексне вирішення цієї проблеми вимагає теоретичного і експериментального дослідження можливої залежності особливостей піроелектричного відгуку багат шарових піроелектричних систем від товщини активного сегнетоелектричного шару, теплових граничних умов на поверхні шарів, частоти коливань теплового потоку, тощо. Вищевикладені факти мотивували виконання цієї роботи, мета якої – виявити і дослідити розмірні ефекти частотного спектру піровідгуку багат шарових піроактивних структур.

З використанням теорії теплоперенесення досліджено залежність особливостей частотних спектрів піроелектричного відгуку від товщини сегнетоелектричної плівки. Вперше встановлено, що системі властивий виражений розмірний ефект - сильна залежність частоти особливостей піроелектричному струму, величини та частотної позиції максимуму піронапруги від товщини плівки. Розраховані на основі аналітичних формул амплітуда і фаза піронапруги кількісно узгоджуються з експериментальними даними для піроелектричного елемента Al/P(VDF-TrFE)/Ti/Si. Одержані аналітичні результати дозволяють розробити рекомендації щодо оптимізації робочих характеристик і мініатюризації піроактивних елементів.

ЗМІСТ

Вступ	4
Розділ 1. Історія піроелектрики	6
1.1. Історія відкриття і дослідження піроелектрики	6
1.2. Історія застосувань: від класичних перетворювачів до найсучасніших приладів та методів	11
Розділ 2. Теоретичний опис піроелектричного відгуку багат шарових систем	15
Розділ 3. Шаруваті піроактивні системи: теорія і експеримент	19
3.1. Теоретичний аналіз розв'язку для двошарової системи	19
3.2. Розмірний ефект піроелектричного відгуку	26
3.3. Порівняння з експериментом	29
Висновки	31
Список використаної літератури	33
Додаток А. Застосування піроприймачів випромінювання	35
Додаток Б. Деталі розв'язку системи рівнянь	36

ВСТУП

Перспективи застосувань тонких сегнетоелектричних плівок у сучасних багатофункціональних піроелектричних пристроях тісно пов'язані з нагальною проблемою підвищення чутливості базових плівкових багатошарових сегнетоелектричних структур в піроелектричних приймачах випромінювання в комплексі з мініатюризацією базових елементів. Комплексне вирішення цієї проблеми вимагає теоретичного та експериментального дослідження можливої залежності особливостей піровідгуку багатошарових піроелектричних систем від товщини активного сегнетоелектричного шару, теплових граничних умов на поверхні шарів, частоти коливань теплового потоку, тощо.

Вищевикладені факти мотивували виконання цієї роботи, мета якої – виявити і дослідити розмірні ефекти частотного спектру піровідгуку багатошарових піроактивних шарів структур. Розмірні ефекти розуміються у вузькому сенсі, тобто як залежність піроелектричного відгуку структури від товщини піроактивних шарів.

Новизна роботи полягає в тому, що вперше встановлено, що системі властивий виражений розмірний ефект - сильна залежність частоти особливостей піроелектричному струму, величини та частотної позиції максимуму піронапруги від товщини плівки.

Практична значимість роботи полягає в тому, що теоретичні результати, підтвержені експериментально, можуть бути застосовані для видачі рекомендацій до покращення чутливості піроелектричних пристроїв багатофункціонального призначення, зокрема датчиків систем сигнально-охоронного, парамілітарного і космічного застосування та детектування локального піровідгуку, методом підбору оптимальної товщини сегнетоелектричних шарів.

Теоретичні методи дослідження, використані в роботі : математичний аналіз використовувався для знаходження аналітичних розв'язків крайових

задач теплофізики. Розв'язання систем лінійних диференційних рівнянь другого порядку в частинних похідних методом спектральних розкладів Фур'є, графічне представлення та аналіз розв'язків здійснювалось з використанням програмного пакету Mathematica 5.1.

Експериментальні методи дослідження, використані в роботі :
фотопіроелектрична термохвильова спектроскопія. Реєстрація піроелектричного відгуку тонких сегнетоелектричних плівок здійснювалась за допомогою лабораторного устаткування у відділі приймачів випромінювання Інституту фізики НАН України.

Особистий внесок конкурсанта в роботу полягає в розв'язанні запропонованих науковим керівником крайових задач теплофізики, графічному представленні та аналізі одержаних розв'язків, порівнянні теорії з експериментом, опрацюванні та аналізі літературних джерел.

РОЗДІЛ 1

ІСТОРІЯ ПІРОЕЛЕКТРИКИ

1.1. Історія відкриття і дослідження піроелектрики

Явище піроелектрики полягає у виникненні електричного заряду на поверхні полярного матеріалу зі зміною температури. Піроелектричний ефект є наслідком температурної залежності поляризації тіла і полягає в появі некомпенсованих електричних зарядів протилежного знаку на певних кристалографічних поверхнях (полярних зрізах) при зміні температури [1]. З точки зору теорії симетрії піроелектриками можуть бути речовини, в яких елементарна комірка не має центру інверсії [2, 3], зокрема сегнетоелектричні перовськіти. Елементарна комірка перовськіту зі структурною формулою ABO_3 показана на **Рис 1.1**.

Піроелектрика, як явище, відома людству більше ніж 2300 років. Термін “піроелектрика” походить від грецького “πύρ” (“пір”) – “вогонь” і означає “електризацію вогнем, а “ήλεκτρον” (“електрон”), – бурштин, вже тоді добре відомий матеріал, що електризується тертям [1]. В історичному аспекті з часів відкриття піроелектрики був період його багатоговікового забуття, потім індивідуального наукового інтересу, скептичного ставлення, масового дослідницького інтересу і, нарешті, вельми ефективного застосування. Давня історія піроелектрики починається з її опису Теофрастом, учнем Аристотеля, у трактаті "Про камені" (315 р. до н.е.). Притягання дрібних дерев'яних частинок і тонких металевих ошурків до нагрітих над відкритим полум'ям кристалів прозорого мінералу "ліггуріону" (скоріш за все мався на увазі турмалін) порівнювалося з подібними властивостями бурштину. Зараз це можна розглядати як перше в історії повідомлення про існування піроелектричних явищ. Таким чином, піроелектрика є першим спостереженим аномальним термоелектричним явищем, згаданим в літературі. Лише через 2000 років ці аномальні властивості турмаліну були перевідкриті в Європі (Дж. Г. Шмідт, 1707).

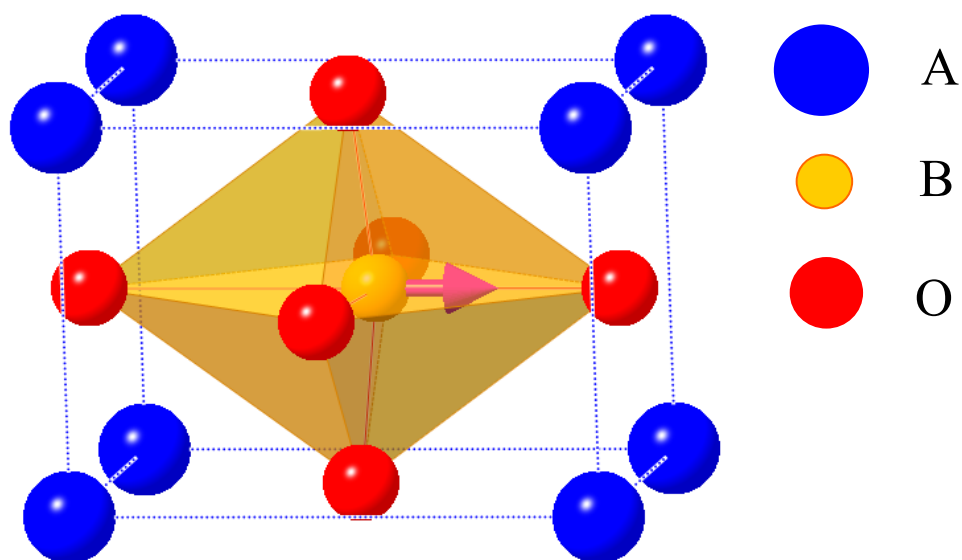


Рис. 1.1. Елементарна комірка перовськиту зі структурною формулою ABO_3 в сегнетоелектричній фазі. Елементи А – великі кульки у вершинах паралелепіпеду, метал В – маленька кулька зміщена в напрямку стрілки відносно центру октаедру, оксиген О – середні за розміром кульки у вершинах октаедру. Стрілочкою показане зміщення полярно-активного іона В із центрально-симетричної позиції, що складає $\approx 0,1 \text{ \AA}$. Це веде до зникнення центру інверсії і виникнення дипольного моменту елементарної комірки.

Перше наукове дослідження піроелектрики належить Ф. Епінусу (1756 р.), який показав, що нагрітий (у тому числі сонячним світлом через фокусуючу лінзу) кристал турмаліну одночасно посідає змінний при нагріванні і охолодженні позитивний і негативний заряд на протилежних гранях. Відзначалися також істотні відмінності ефекту після нагріву в киплячій воді (випадок I) і на гарячому металі або склі (випадок II). У сучасній інтерпретації перший випадок відповідає однорідному розподілу температури, а другий – неоднорідному. Створений Епінусом пристрій у складі фокусуючої лінзи, піроелектричного кристалу і електрометра був першою реалізацією принципу піроелектричного перетворення енергії випромінювання в електричний заряд, який покладений в основу роботи сучасних піроелектричних приймачів випромінювання.

Термін "піроелектрика" вперше був введений Д. Брюстером (1824 р.) під час досліджень піроелектрики в ряді мінералів, що включав і натрій-калієвий тартрат, $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, сегнетову сіль, – майбутній об'єкт відкриття сегнетоелектрики, [4]. Запропонований в ході роботи Брюстера піроелектричний тест "на прилипання" тонких пластинок мінералу до металу широко використовувався згодом і продовжує використовуватися сьогодні.

Перший теоретичний розгляд піроелектрики здійснив В. Томсон (лорд Кельвін) (1878 р.) на основі подання піроактивного кристалу у вигляді безлічі електричних двійників - орієнтованих диполів. Появу поверхневих зарядів В. Томсон пов'язував із перерозподілом внутрішніх зарядів внаслідок оборотної деформації всередині двійників і (або) між ними при зміні температури. Це, по суті, послугувало базовим положенням для розрізнення первинного і вторинного піро ефектів [5]. Проведений термодинамічний розгляд дозволив передбачити також існування зворотного піроелектричному електрокалоричного ефекту [1]

При дослідженні електризації різних (у тому числі і піроелектричних) кристалів в умовах однорідного і неоднорідного нагрівання братами П. Кюрі

і Ж. Кюрі (1879-1885 рр.) був відкритий п'єзоелектричний ефект, тобто виникнення поляризації, величина якої пропорційна механічній деформації речовини [6]. У перебігу цих досліджень було експериментально підтверджено існування зворотного п'єзоефекту, передбаченого теоретично Г. Ліппманом (1881 р.). Відзначалася аналогія електричних ефектів в результаті прикладеного тиску і нагрівання, тобто п'єзо- і піроелектрики. Сьогодні температуру, що розділяє неполярну і полярну фази в сегнетоелектриках, нижче якої вони проявляють піроактивність, називають температурою Кюрі.

В. Фойгт (1898 р.) на основі власних досліджень і розрахунків, а також даних Кюрі, запропонував першу класифікацію і дав кількісну оцінку первинного ("істинного") піроефекту і вторинного ("хибного"), пов'язаного з п'єзоелектрикою. Результати 25-річної роботи Фойгта відображені в його книзі "Підручник з кристалофізики" (1910 р.), де були виділені 20 кристалічних класів - потенційних носіїв п'єзоелектрики. Незважаючи на це, піроефект як і п'єзоефект, довго залишався за межами наукового інтересу зважаючи на неочевидність його використання в ті часи. Сьогоднішній стан класифікації полярних властивостей кристалів ілюструє **Рис. 1.2.**

Нова історія піроелектрики (кінець XIX - початок XX ст.) пов'язана з іменами таких видатних учених - нобелівських лауреатів, В. Рентгена, П. Кюрі, Г. Ліппмана, Х. Каммерлінг-Оннеса, Е. Шредінгера, А. Мартіна і М. Борна, які зробили вагомий внесок у розуміння фізики піроелектричного ефекту. У ході дослідження впливу електричного поля і температури на властивості кристалів сегнетової солі, піроактивність яких набагато вища, ніж у кристалів турмаліну, Ж. Валашек (1920 р.) відкрив сегнетоелектрику – виникнення спонтанної поляризації при зменшенні температури, що реверсується зовнішнім електричним полем (сегнетоелектричний гістерезис).

Слід також зазначити авторів ряду піонерних робіт з піроелектрики: в області теорії - С. А. Богуславський (перша квантова теорія, 1914-1915 рр.), експерименту та методології - В. Аккерман (температурні залежності в широкому інтервалі, статичний метод, 1915 р)

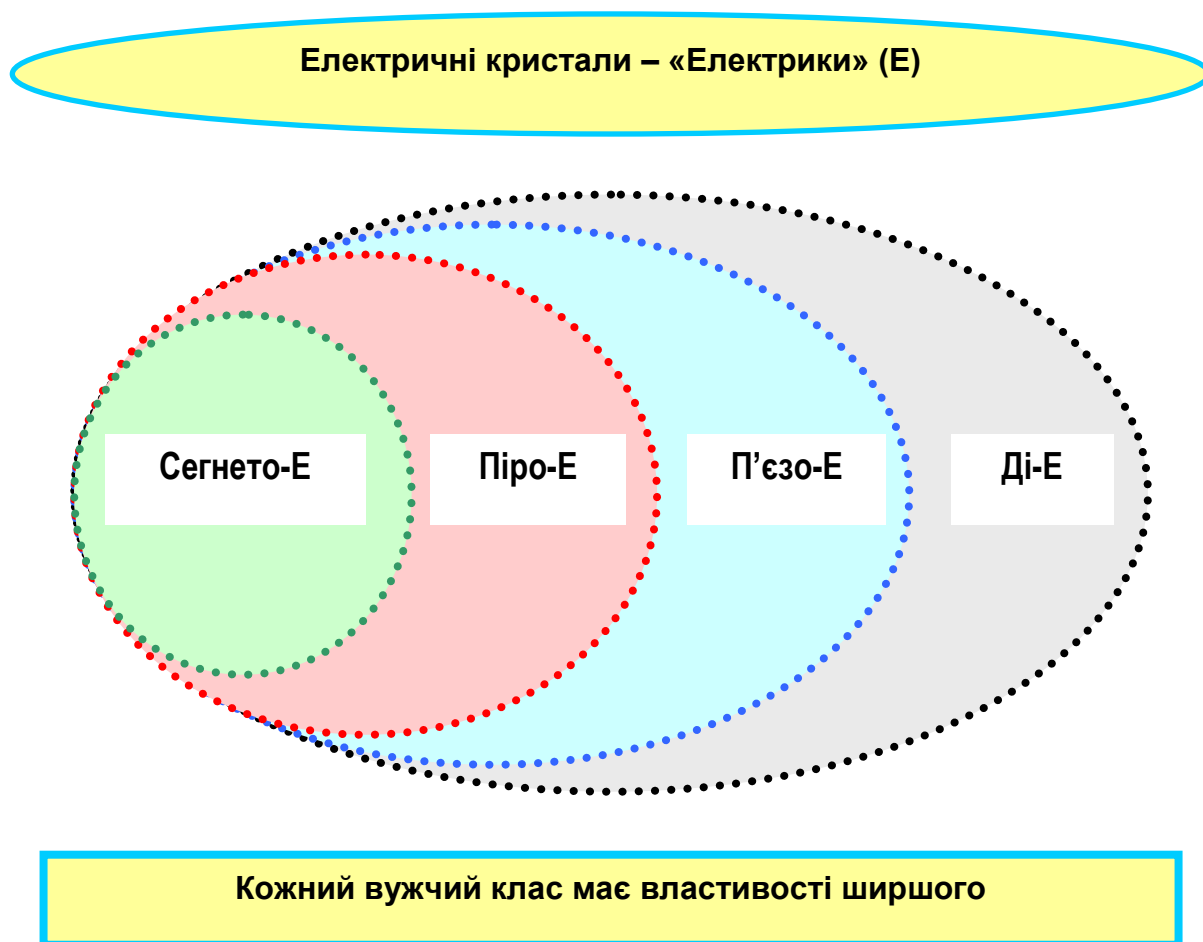


Рис. 1.2. Класифікація полярних властивостей кристалів. Кожний ширший клас включає в себе вужчий. Кожний вужчий клас має властивості ширшого.

Друга половина ХХ - початок ХХІ ст. вважаються часом своєрідного відродження піроелектрики. Як наука піроелектрика поповнюється інформацією зі зростаючою швидкістю: кількість публікацій подвоюється кожні 2-3 роки. До теперішнього часу на основі піроелектричного ефекту створено стільки різних типів первинних перетворювачів, приймачів випромінювання і матриць ІЧ-зображення, скільки було створено на основі інших теплових ефектів узятих разом.

1.2. Історія застосувань: від класичних перетворювачів до новітніх приладів та методів

Перший патент на модуляційний піроелектричний перетворювач енергії випромінювання був виданий в 1942 р (Л. Сівіан, США), - через 4 роки після роботи Й. Та, стимулюючий вплив якої відчувалося аж до 50-х рр минулого століття (динамічний метод Чайновіза). Зараз піродатчики в складі охоронно-сигнальних пристроїв із сенсорами руху є в багатьох лабораторіях і офісах.

Паралельно з 1930 рр. існувало досить скептичне ставлення до застосувань піроелектрики: "Технічних застосувань піроелектричний ефект не має, тому що є малим і несталим за величиною; точні піроелектричні вимірювання вельми складні" (Технічна енциклопедія - Москва, 1932). Цікаво, що саме в ці роки виходить теоретична робота Дж. Лармора (1936), що поклала початок сучасному використанню піроелектричних явищ: піроелектричної емісії нейтронів із спеціально організованої атмосфери [7].

Найсильнішим поштовхом до подолання сформованого скепсису і подальшому розширенню досліджень піроефекту послужувало відкриття сегнетоелектричних властивостей сполук типу перовськіту зі структурною формулою ABO_3 , А та В – метали, О – кисень, зокрема титанату барію $BaTiO_3$ (Б. М. Вул, І. М. Гольдман, S. Miyake, R. Ueda, 1944 р.). Зараз активно

досліджуються і використовуються перовськіти титанат свинцю PbTiO_3 (скорочено PT), цирконат-титанат свинцю $\text{Pb}_x\text{Zr}_{1-x}\text{TiO}_3$ (скорочено PZT), ферит вісмуту, BiFeO_3 , ніобат-танталат калію $\text{KNb}_x\text{Ta}_{1-x}\text{O}_3$ (скорочено KNT) [8].

Подальші дослідження показали, що вища піроактивність сегнетоелектриків у порівнянні з іншими піроелектричними матеріалами пов'язана з сильнішою температурною залежністю спонтанної поляризації поблизу фазового переходу між полярним і неполярним станом. Тому піроефект, як критерій полярного стану, став одним з головних методів вивчення особливостей сегнетоелектрики і фазових перетворень в полярних матеріалах і системах. Надалі піроелектричні і сегнетоелектричні дослідження проводилися паралельно.

Новітня історія фундаментальних досліджень і застосувань піроелектрики пов'язана з використанням піроелектричного перетворення для реєстрації ІЧ-випромінювання (середина 1950-х рр.), що поклали початок піроелектричному приладобудуванню. Цей період відзначений виявленням і використанням таких піроактивних сегнетоелектричних матеріалів, як монокристали сімейства тригліцинсульфату (1957 і 1959 рр.), монокристали ніобату і танталату літію (1949 і 1966, 1968 рр.), монокристали ніобату барію-стронцію (1968), монокристали і кераміки титанату барію (1958), кераміки титанату-цирконату свинцю (1961), полімери (1971) і кополімери (1974) на основі полівініліденфториду (PVDF), органічні поліциклічні сполуки (1975).

У світовому промисловому виробництві піроелектричних перетворювачів, комплектуючих до них і пристроїв на їх основі беруть участь приблизно 50 фірм і науково-технічних організацій, акредитованих, зокрема, в Бразилії, Великобританії, Ізраїлі, Китаї, Кореї, Німеччині, Росії, США, Україні, Франції, Швейцарії та Японії.

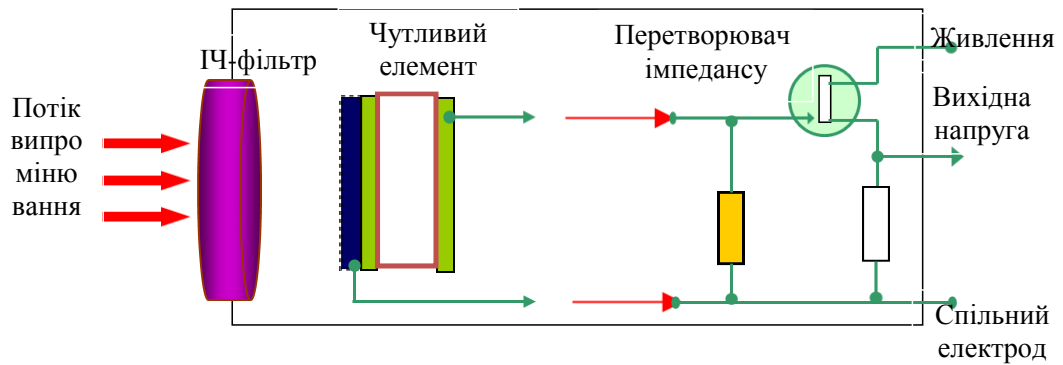
Явище піроелектрики має широкі застосування в різноманітних галузях людської діяльності, зокрема в парамілітарній галузі у перетворювачах теплового інфрачервоного (ІЧ-) зображення у видиме, в спостережно-

охоронній галузі в протипожежних системах та датчиках руху, в космічних дослідженнях (див. Додаток А).

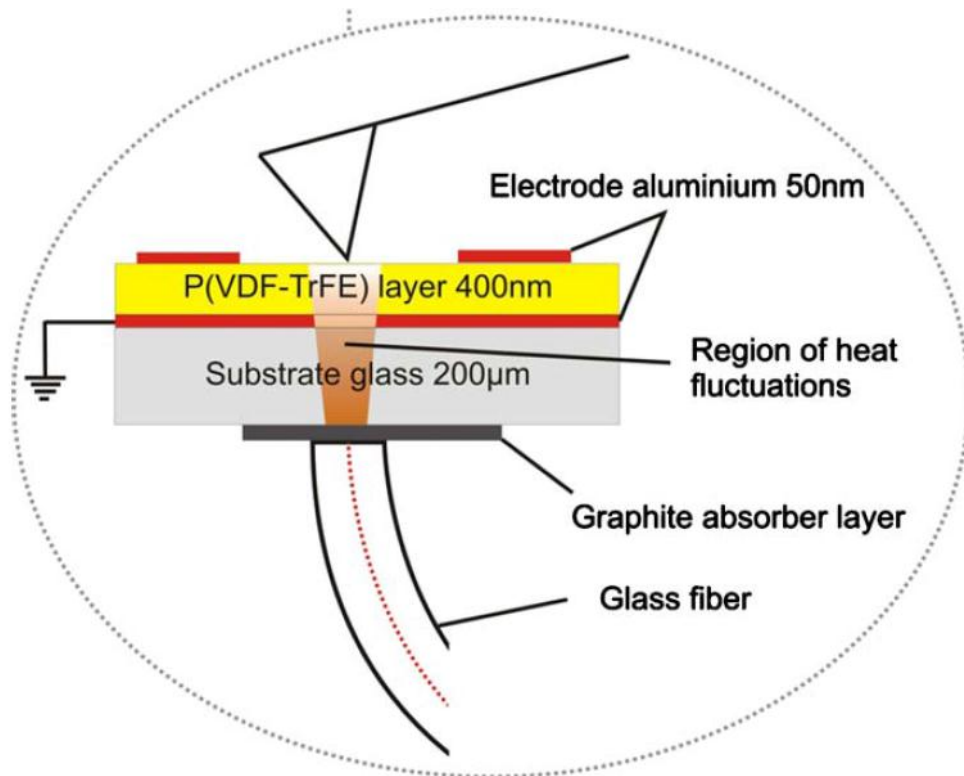
Широко розповсюджені піроелектричні приймачі випромінювання складаються з лінзи Френеля, ІЧ-фільтра, чутливого елемента в складі чорного покриття, верхнього електрода, тонкого шару піроактивного матеріалу, нижнього електрода, а також електричної схеми, що наведені на

Рис 1.3а. Лінза фокусує потік випромінювання на поверхню датчика, ІЧ-фільтр відсікає видиме випромінювання, а чорне покриття забезпечує рівномірне поглинання широкого спектру ІЧ-випромінювання.

До сучасних прецезійних методів дослідження піроелектрики відноситься піроелектрична скануюча зондова мікроскопія [9], яка дозволяє визначення локального пірокоефіцієнту в тонких сегнетоелектричних плівках за допомогою поверхневого сканування зарядженим зондом. Метод дозволяє створити карту розподілу піровідгуку з високою (нанометровою) об'ємною роздільною здатністю (**Рис 1.3б**). Сегнетоелектричні домени з упорядкованими дипольними моментами створюються зондом, флуктуації температури створюються лазерним освітленням нижньої поверхні зразка, що індукує зміни електричного потенціалу на поверхні зразка завдяки піроелектричному ефекту. Зміна поверхневого потенціалу визначається скануванням, тобто створюється база для вимірювання локального розподілу пірокоефіцієнта. Інша багатообіцяюча риса – це можливість візуалізації “екранованої” поляризації, тобто уможливлення профілювання поляризаційного розподілу та формування доменів.



(a)



(б)

Рис. 1.3. (а) Схема багатфункціонального піроелектричного приймача випромінювання. (б) Схема вимірювання локального пірокоефіцієнта методом піроелектричної скануючої зондової мікроскопії. Фрагмент з роботи [9].

РОЗДІЛ 2

ТЕОРЕТИЧНИЙ ОПИС ПРОВІДГУКУ БАГАТОШАРОВИХ СИСТЕМ

Практичний інтерес становлять дослідження і порівняння розмірного ефекту піроелектричного відгуку двошарових піроактивних систем. Схематичне зображення типової структури з 2-х шарів; товщини шарів, їх координати та основні позначення наведені на **Рис. 2.1а**.

Проходження тепла перпендикулярно шарам в системі з n шарів описується системою n лінійних рівнянь Фур'є, для кожного шару з власною теплопровідністю k_i та теплоємністю c_i

$$\frac{\partial}{\partial t} \vartheta_i(x,t) = \frac{k_i}{c_i} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \vartheta_i(x,t) \quad (2.1)$$

Тут ϑ_i – це приріст температури i -того шару.

Розв'язок цього рівняння є періодичним і для частоти ω коливань періодичного зовнішнього теплового потоку $F(t)$ має вигляд:

$$\vartheta_i(x,t) = \exp(i\omega t) [A_i \exp(iK_i x) + B_i \exp(-iK_i x)] \quad (2.2)$$

Константи A_i та B_i визначаються з граничних умов. Дисперсійне співвідношення, якому задовольняє розв'язок міститься в комплексному параметрі $K_i = \sqrt{-i\omega c_i/k_i}$. Зручно ввести обернену комплексну величину, яка називається "довжиною" температурної хвилі

$$L_i = \sqrt{a_i/(i\omega)}, \quad (2.3)$$

де параметр $a_i = k_i/c_i$ – коефіцієнт температуропровідності. Температурна хвиля затухає на довжині $|L_i| = \sqrt{a_i/\omega}$. Довжину температурної хвилі корисно записати у вигляді $L_i = \sqrt{k_i/i\omega c_i}$. Тоді формула (2.2) записується у вигляді: $\vartheta_i(x,t) = \exp(i\omega t - x/\sqrt{2}|L_i|) [A_i \exp(ix/\sqrt{2}|L_i|) + B_i \exp(-ix/\sqrt{2}|L_i|)]$. З цього виразу випливає, що "напівперіод" температурної хвилі $\sqrt{2}\pi|L_i|$ є більшим за довжину її загасання $\sqrt{2}|L_i|$.

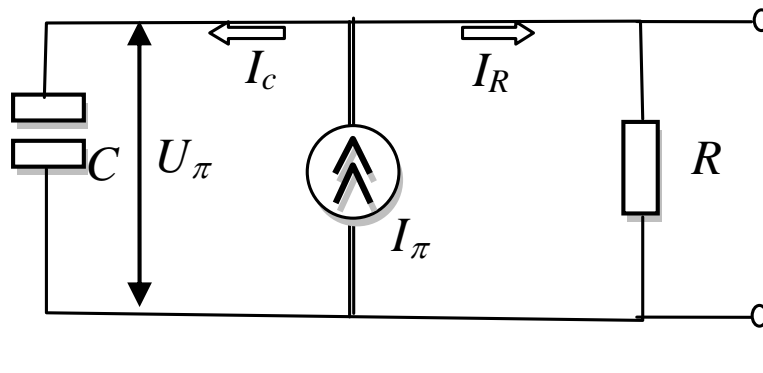
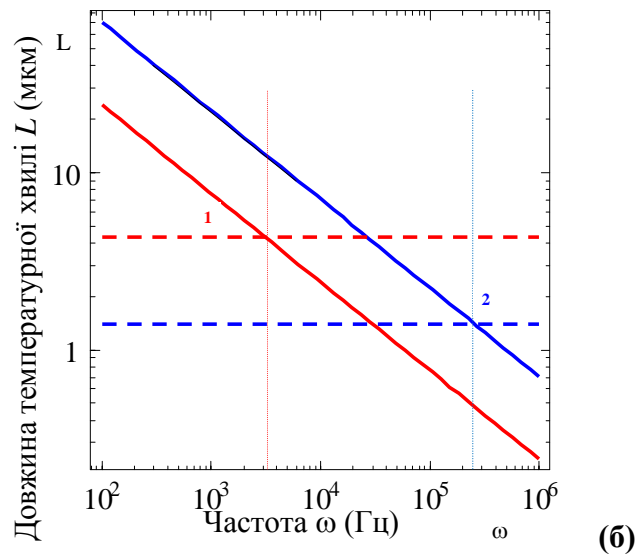
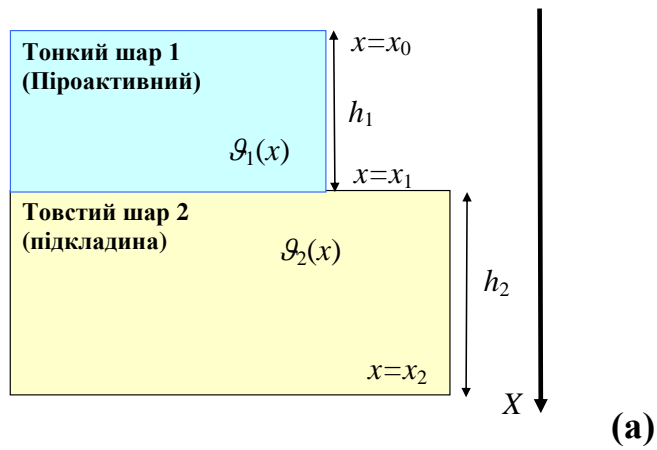


Рис. 2.1. (а) Схематичне зображення двошарової системи. (б) Залежність модуля довжини температурної хвилі від частоти. Пряма (1) відповідає параметрам PVDF, а пряма (2) – PZT. Пунктирні лінії відповідають товщинам плівок PVDF та PZT. (в) Еквівалентна схема піроактивного елемента. R – резистор навантаження, C – конденсатор, ємність якого дорівнює ємності піроактивного шару, I_π - джерело піроелектричного струму.

На **Рис.2.16** побудовано залежність модуля довжини температурної хвилі від частоти. Пряма (1) відповідає параметрам PVDF, а пряма (2) – PZT. Точки перетину відповідають частотам 3×10^3 та 2×10^5 Гц. Коли товщина плівки порядку напівперіоду температурної хвилі, $h_1 \sim \sqrt{2\pi}|L_i|$, то можливе явище інтерференції (підсилення або згасання) хвиль за рахунок відбиття від поверхонь плівки.

Зв'язок теплового потоку із температурою задається виразом:

$$j_i = -k_{Ti} \left. \frac{\partial \vartheta_i}{\partial x} \right|_{x=x_i} . \quad (2.4)$$

Граничні умови до рівняння (2.1) на "зовнішній" поверхні зразка ($x = x_0$) мають вигляд рівняння теплообміну, $j_0(x_0) = \alpha F(t) - g_0 \vartheta_1(x_1)$, де α – поглинальна здатність поверхні, $F(t)$ – заданий тепловий потік, t – час, g_0 – коефіцієнт теплообміну цієї поверхні з зовнішнім середовищем. На інших границях розділу між шарами гранична умова відповідає неперервності теплового потоку, $j_i(x_i) = j_{i+1}(x_i)$, та рівності температур шарів $\vartheta_i|_{x=x_i} = \vartheta_{i+1}|_{x=x_i}$, де індекс $i=1$ та $i=2$. На задній поверхні (з боку підкладки) гранична умова $j_n(x_n) = g_n \vartheta_n(x_n)$, де g_n – коефіцієнт теплообміну цієї поверхні з зовнішнім середовищем, номер $n=2$ для двошарової системи.

Вимірювані експериментально піроелектричні струм $I_\pi = A_0 \left(\frac{\partial P_s}{\partial T} \frac{\partial \vartheta}{\partial t} \right)$ і напруга $U_\pi = A_0 \Delta P_s / C = A_0 \frac{\partial P_s}{\partial T} \Delta \vartheta / C$ зв'язані із змінною в часі температурою $\vartheta(x, t)$ наступним чином:

$$I_\pi = \frac{\gamma}{h_1} A_0 \frac{\partial}{\partial t} \int_0^{h_1} \vartheta(x, t) dx \quad (2.5)$$

$$U_\pi = \frac{\gamma}{\varepsilon_0 \varepsilon} \int_0^{h_1} \vartheta(x, t) dx \quad (2.6)$$

Тут P_s - спонтанна поляризація, $\gamma = \frac{\partial P_s}{\partial \vartheta}$ – піроелектричний коефіцієнт, ємність $C = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon A_0}{h_1}$.

Середня зміна температури піроелектричного шару має вигляд:

$$\bar{\vartheta}(t) = \frac{1}{h_1} \int_0^{h_1} \vartheta_1(x, t) dx \quad (2.7)$$

з формул (2.5) та (2.6) отримуємо

$$I_\pi = \gamma A_0 \frac{\partial \bar{\vartheta}_1}{\partial t} \quad (2.8)$$

та

$$U_\pi = \frac{\gamma h_1}{\varepsilon \varepsilon_0} \bar{\vartheta}_1, \quad (2.9)$$

Тут і вище h_1 – товщина піроактивного шару (див. **Рис. 2.1а**).

Для з'ясування кінцевого вигляду залежності піроелектричної напруги від частоти розглянемо типову еквівалентну схему піроактивного елемента, показану на **Рис. 2.1в** [10]. З цього рисунку видно, що справедлива система рівнянь для струмів $I_R R = I_c R_c$ та $I_R + I_c = I_\pi$, де опір ємності $R_c = \frac{1}{i\omega C}$, ємність піроактивного шару $C = \frac{\varepsilon \varepsilon_0 A_0}{h_1}$. Звідси $I_c = \frac{R I_\pi}{R + R_c}$ та $I_R = \frac{R_c I_\pi}{R + R_c}$. Тоді

$U_\pi = I R = \frac{R R_c I_\pi}{R + R_c} = \frac{R I_\pi}{i\omega C R + 1}$. З урахуванням формул (2.2) і (2.8) отримуємо

$$U_\pi = \frac{I_\pi R}{1 + i\omega R C} \equiv \frac{A_0 i \gamma \omega R}{1 + i\omega \tau_e} \bar{\vartheta}, \quad (2.10)$$

де $\tau_e = RC$ електрична стала часу.

РОЗДІЛ 3

ШАРУВАТІ ПРОАКТИВНІ СИСТЕМИ: ТЕОРІЯ І ЕКСПЕРИМЕНТ

3.1. Теоретичний аналіз розв'язку для двошарової системи

З метою аналізу та порівняння з експериментом спочатку розглянемо більш просту (дещо ідеалізовану) систему з двох шарів. Досліджувана реальна багатошарова система, що складається з верхнього електрода Al, сегнетоелектричної плівки кополімеру полівініліденфторид-трифторетилен (P(VDF-TrFE)), тонкого нижнього електрода Ti, адгезійного Ti-шару, та кремнієвої підкладини наведена на **Рис. 3.1а**. Ця система може бути змодельована двошаровою, як показано на **Рис. 3.1б**, тому що зміною температури в тонких металевих електродних шарах Al і Ti з високою теплопровідністю можна знехтувати для наближеного аналізу.

Для цього випадку система двох рівнянь теплопровідності (відповідно до числа шарів) у явному вигляді та граничні умови до цієї системи представлені у Додатку Б. Розв'язок цієї системи для залежності середньої зміни температури піроелектричного шару $\bar{\vartheta}_1(\omega)$ від частоти теплового потоку ω має такий вигляд:

$$\bar{\vartheta}_1(\omega) = \frac{F_0 \alpha_1 L_1^2 \left(\frac{k_2 L_2 \cosh(h_2/L_2) (k_1 \sinh(h_1/L_1) + g_2 L_1 (\cosh(h_1/L_1) - 1)) + \sinh(h_2/L_2) \left(k_2^2 L_1 (\cosh(h_1/L_1) - 1) + g_2 k_1 L_2^2 \sinh\left(\frac{h_1}{L_1}\right) \right)}{\left(k_1 L_1 \cosh(h_1/L_1) \left((g_0 + g_2) k_2 L_2 \cosh(h_2/L_2) + (k_2^2 + g_0 g_2 L_2^2) \sinh(h_2/L_2) \right) + \sinh(h_1/L_1) \left(k_2 (k_1^2 + g_0 g_2 L_1^2) L_2 \cosh(h_2/L_2) + (g_0 k_2^2 L_1^2 + g_2 k_1^2 L_2^2) \sinh(h_2/L_2) \right) \right)} \right)}{h_1} \quad (3.1)$$

У формулі (3.1) від частоти ω залежать довжини температурних хвиль у плівці та підкладині, $L_i = \sqrt{k_i / i\omega c_i}$ ($i = 1, 2$).

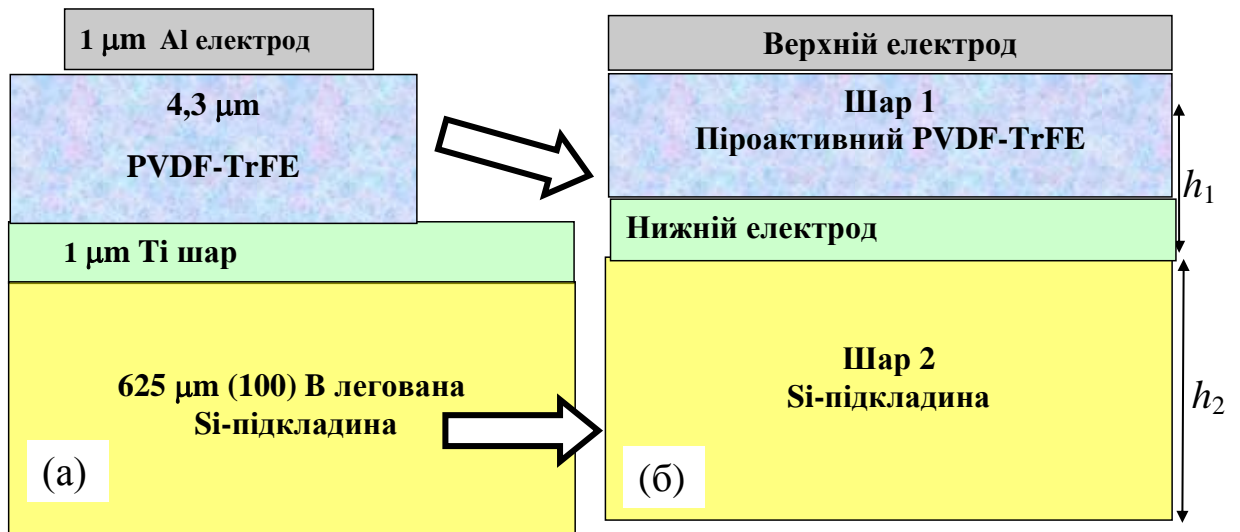


Рис. 3.1. Схематичне зображення багатошарового пірочутливого елемента **(а)** в складі верхнього електрода, сегнетоелектричної плівки P(VDF-TrFE), нижнього електрода та кремнієвої підкладки і його моделі **(б)**.

Для низьких частот справедлива строга нерівність $h_i \ll |L_i|$ (тобто $\omega \ll \min_i \left\{ \frac{k_i}{h_i^2 c_i} \right\}$), бо $L_i \rightarrow \infty$. В цьому граничному випадку $\omega \ll \min_i \left\{ \frac{k_i}{h_i^2 c_i} \right\}$ і справедливий наближений вираз для зміни температури, одержаний відповідним розкладом формули (3.1):

$$\bar{\vartheta}_1 \approx \frac{F_0 \alpha_1}{g_0} \left(1 - \frac{(h_1/2k_1) + (1/g_0)}{(h_1/k_1) + (h_2/k_2) + (1/g_0) + (1/g_2)} \right), \quad (3.2a)$$

Для проміжних частот можливе виконання однієї із строгих нерівностей, зокрема $k_i \gg g_i |L_i|$ і співвідношення $h_i \sim |L_i|$. При цьому

$\max_i \left\{ \frac{k_i}{h_i^2 c_i} \right\} \ll \omega \leq \max_i \left\{ \frac{g_i^2}{k_i c_i} \right\}$ і частотна залежність зміни температури має

вигляд:

$$\bar{\vartheta}_1 \approx \frac{F_0 \alpha_1 L_1^2 (k_1 L_2 \cosh(h_2/L_2) \sinh(h_1/L_1) + k_2 L_1 \sinh(h_2/L_2) (\cosh(h_1/L_1) - 1))}{h_1 k_1 (k_1 L_2 \cosh(h_2/L_2) \sinh(h_1/L_1) + L_1 k_2 \cosh(h_1/L_1) \sinh(h_2/L_2))} \quad (3.2б)$$

За умови $h_2 \rightarrow \infty$ формула (3.2б) спрощується до вигляду

$$\bar{\vartheta}_1 \approx \frac{F_0 \alpha_1 L_1^2 (k_1 L_2 \sinh(h_1/L_1) + k_2 L_1 (\cosh(h_1/L_1) - 1))}{h_1 k_1 (k_1 L_2 \sinh(h_1/L_1) + L_1 k_2 \cosh(h_1/L_1))}.$$

Для достатньо високих частот одночасно виконуюся строгі нерівності

$k_i \gg g_i |L_i|$ та $h_i \gg |L_i|$ (тобто $\omega \gg \max_i \left\{ \frac{k_i}{h_i^2 c_i}, \frac{g_i^2}{k_i c_i} \right\}$), бо $L_i \rightarrow 0$. При цьому

$\omega \gg \max_i \left\{ \frac{k_i}{h_i^2 c_i}, \frac{g_i^2}{k_i c_i} \right\}$ і справедливий вираз для зміни температури:

$$\bar{\vartheta}_1 \approx \frac{F_0 \alpha_1}{i \omega c_1 h_1}, \quad (3.2в)$$

З формул (3.2) випливає, що зміна температури залежить від констант теплообміну g_0 та g_2 тільки при низьких частотах, причому це певне стале значення. Для проміжних частот залежність від частоти існує і є складною. При високих частотах температура спадає із збільшенням частоти, як $1/\omega$.

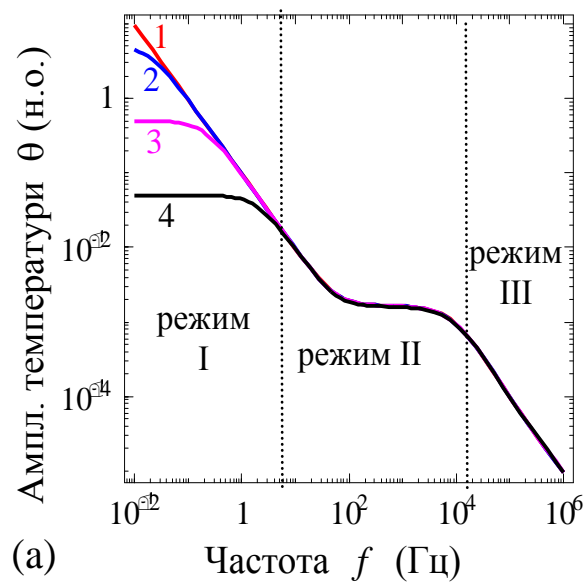
Згідно із формулами (2.8) та (2.10) пірострум I_π та піронапряга U_π є функціями $\bar{\vartheta}_1(\omega)$, зокрема $I_\pi = i \omega \gamma A_0 \bar{\vartheta}_1$ та $U_\pi = \frac{A_0 i \gamma \omega R}{1 + i \omega \tau_e} \bar{\vartheta}_1$. У формулах (3.1)-(3.2)

пірострум та піронапруга є комплексними величинами, отже експериментально вимірюється їхня амплітуда та фаза.

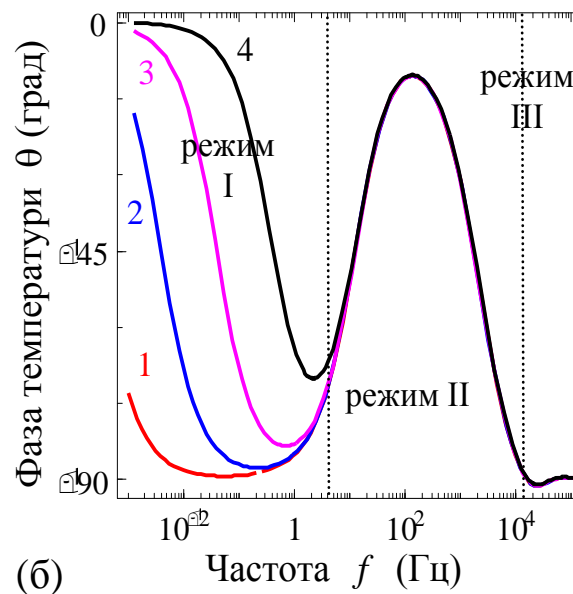
На **Рис. 3.2-3.3** наведені частотні спектри (залежності від частоти зміни теплового потоку $\omega = 2\pi f$) нормованих амплітуд і фаз зміни середньої температури, піроструму та піронапруги, що були розраховані для двошарової піроактивної системи. Різні криві 1-4 відповідають різним значенням констант теплообміну g_0 та g_2 , що змінюються через декаду від малих значень 1 до великих 10^3 . У повній відповідності з формулами (3.1)-(3.2), частотні спектри піроелектричних характеристик залежать від констант теплообміну тільки при низьких частотах $f < 10$ Гц (режим I). Зміна температури стає сталою, що зростає із зменшенням g_0 . Амплітуда піроструму та піронапруги зростають із збільшенням частоти. Для проміжних частот $10 \text{ Гц} < f < 10 \text{ кГц}$ залежність спектрів від частоти існує і є складною, включаючи спад $1/f$ і перегин (режим II). При високих частотах $f \gg 10 \text{ кГц}$ амплітуди температури та піронапруги спадають з ростом частоти як $1/f$, а амплітуда піроструму виходить на насичення (режим III).

На **Рис. 3.2а** показаний частотний спектр амплітуди зміни температури $\bar{\Phi}_1(f)/F_0\alpha_1$ при $g_0=g_2=1, 10, 10^2, 10^3$ (криві 1-4). Температура (крива 1) спочатку лінійно спадає потім є майже сталою, потім знову спадає на високих частотах. Криві 2-4 схожі на криву 1, але мають «полицю» при низьких частотах в різних точках.

Фаза температури, наведена на **Рис. 3.2б**, має виразні особливості (мінімуми) на межі режимів I, II, III. На високих частотах фаза приблизно дорівнює -90° . Оцінені за частотами (100 Гц і 10 кГц), що відповідають межах режимів I, II, III (див. вертикальні лінії на **Рис. 3.2**), величини довжини температурної хвилі (≈ 0.65 мм і ≈ 4 мкм) близькі до товщини підкладини (0.625 мм) та плівки (4.3 мкм). Тобто особливості частотних спектрів амплітуди і фази температури знаходяться у відповідності до будови досліджуваної двошарової структури.



(а)



(б)

Рис. 3.2. Частотні спектри амплітуди (а) та фази (б) зміни середньої температури $\bar{\theta}_1$ сегнетоелектричної плівки P(VDF-TrFE), розраховані для різних значень констант теплообміну g_0 та g_2 : $g_0 = g_2 = 1$ (крива 1); $g_0 = g_2 = 10$ (крива 2); $g_0 = g_2 = 10^2$ (крива 3); $g_0 = g_2 = 10^3$ (крива 4). Товщини шарів $h_1 = 4.3$ мкм, $h_2 = 625$ мкм, коефіцієнти теплопровідності $k_1 = 0.15$, $k_2 = 150$, $c = 2.1 \times 10^6$ Дж/(Км³), площа $A_0 = (1.7 \times 10^{-3})^2$ м², діелектрична проникність $\epsilon = 20$, залежності нормовано на пірокоефіцієнт γ та амплітуду теплового потоку F_0 . Скорочення н.о. – нормовані одиниці.

На **Рис. 3.3** наведені частотні спектри нормованих амплітуд і фаз піроструму та піронапруги, розраховані для двошарової системи. На **Рис. 3.3а** та **3.3в** показані частотні спектри амплітуди і фази піроелектричного струму $I_{\pi}(f)/\gamma F_0 \alpha_1$ при $g_0=g_2=1, 10, 10^2, 10^3$ (криві 1-4). Амплітуда струму (крива 1 на **Рис.3.3а**) спочатку є сталою, потім майже лінійно зростає до максимуму в логарифмічному масштабі, потім незначно спадає і виходить на насичення. Криві 2, 3 та 4 схожі на криву 1, але мають злам при низьких частотах в інших точках. Фаза піроструму з точністю до знаку відтворює фазу температури, зображену на **Рис.3.2а**.

На **Рис. 3.3б** та **3.3г** показані частотні спектри амплітуди і фази піронапруги $U_{\pi}(\omega)/\gamma F_0 \alpha_1$ при $g_0=g_2=1, 10, 10^2, 10^3$ (криві 1-4). Амплітуда піронапруги (крива 1 на **Рис.3.3б**) спочатку є сталою, потім майже лінійно зростає до максимуму в логарифмічному масштабі, симетрично спадає; крива 2 зростає, є сталою, знову зростає до максимуму, симетрично спадає; криві 3 та 4 схожі на 2, але мають злам при низьких частотах в інших точках. Фаза піронапруги не відтворює фазу температури, зображену на **Рис.3.2а**, оскільки піронапруга та температура відрізняються на величину частотного фактора $\frac{A_0 i \gamma \omega R}{1 + i \omega \tau_e}$, згідно із формулою (2.10).

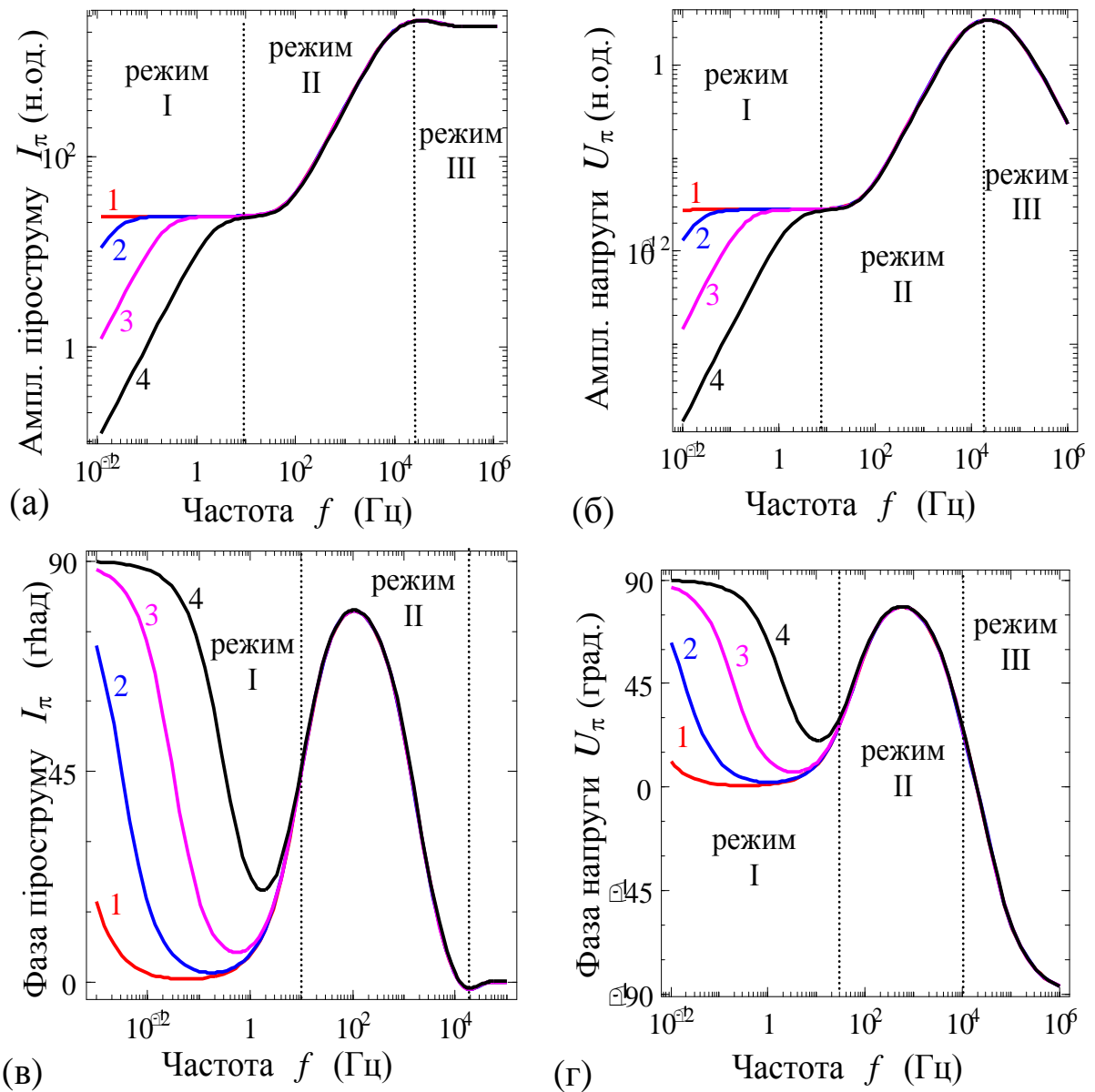


Рис. 3.3. Частотні спектри амплітуди (а, б) та фази (в, г) піроструму I_π та піронапруги U_π , розраховані для різних значень констант теплообміну g_0 та g_2 : $g_0 = g_2 = 1$ (крива 1); $g_0 = g_2 = 10$ (крива 2); $g_0 = g_2 = 10^2$ (крива 3); $g_0 = g_2 = 10^3$ (крива 4). Товщини шарів $h_1 = 4.3$ мкм, $h_2 = 625$ мкм, коефіцієнти теплопровідності $k_1 = 0.15$, $k_2 = 150$, $c = 2.1 \times 10^6$ Дж/(Км³), площа електродів $A_0 = (1.7 \times 10^{-3})^2$ м², діелектрична проникність $\epsilon = 20$, залежності нормовано на пірокоефіцієнт γ та амплітуду теплового потоку F_0 .

3.2. Розмірний ефект піроелектричного відгуку

На **Рис. 3.4** наведені частотні спектри амплітуди та фази зміни середньої температури $\bar{\vartheta}_1$ піроелектрика (а, б), піроструму I_π (в, г) та піронапруги U_π (е, ф), розраховані для різних значень товщини піроелектрика $h_1=0.1, 1, 10, 100$ мкм (криві 1-4). Зауважимо, що ми не розглядали дуже тонкі сегнетоелектричні плівки з товщиною менше 100 нм, оскільки в них істотну роль грають "внутрішні" розмірні ефекти, зокрема залежність спонтанної поляризації, а також і пірокоефіцієнту від товщини плівки, і екстраполяційної довжини [11, 12, 13].

На спектрах, наведених на **Рис.3.4**, виразно помітний "зовнішній" розмірний ефект піроелектричних характеристик, а саме має місце сильна залежність частоти особливостей зміни температури, струму, величини та частотної позиції максимуму піронапруги від товщини сегнетоелектричної плівки h_1 . Частота особливостей піроелектричного струму, величина та частотна позиція максимуму піронапруги відрізняються на порядок із зміною на порядок товщини h_1 . На **Рис. 3.5а** та **3.5б** наведена залежність величини та частотної позиції максимуму U_π від товщини плівки h_1 . Оскільки ці залежності є немонотонними, зокрема величина максимуму, що визначає чутливість піроактивного елемента, має виражений максимум при товщині $h_{opt} = 4$ мкм на частоті $f_{opt} = 2.5$ кГц, має сенс говорити про існування оптимальної товщини h_1 в заданому "робочому" інтервалі частот.

Аналітичні формули (3.1) дозволяють дати рекомендації щодо оптимізації робочих характеристик і мініатюризації піроактивних елементів, використовуючи існування розмірного ефекту, в залежності від матеріальних параметрів піроактивного шару (константи теплопровідності k_1 , теплоємності c_1 , діелектричної проникності ϵ), його товщини h_1 , матеріальних параметрів підкладини (констант k_2, c_2) та її товщини h_2 , констант теплообміну на межі шарів та електродів (g_0, g_2), що залежать від матеріалу електродів.

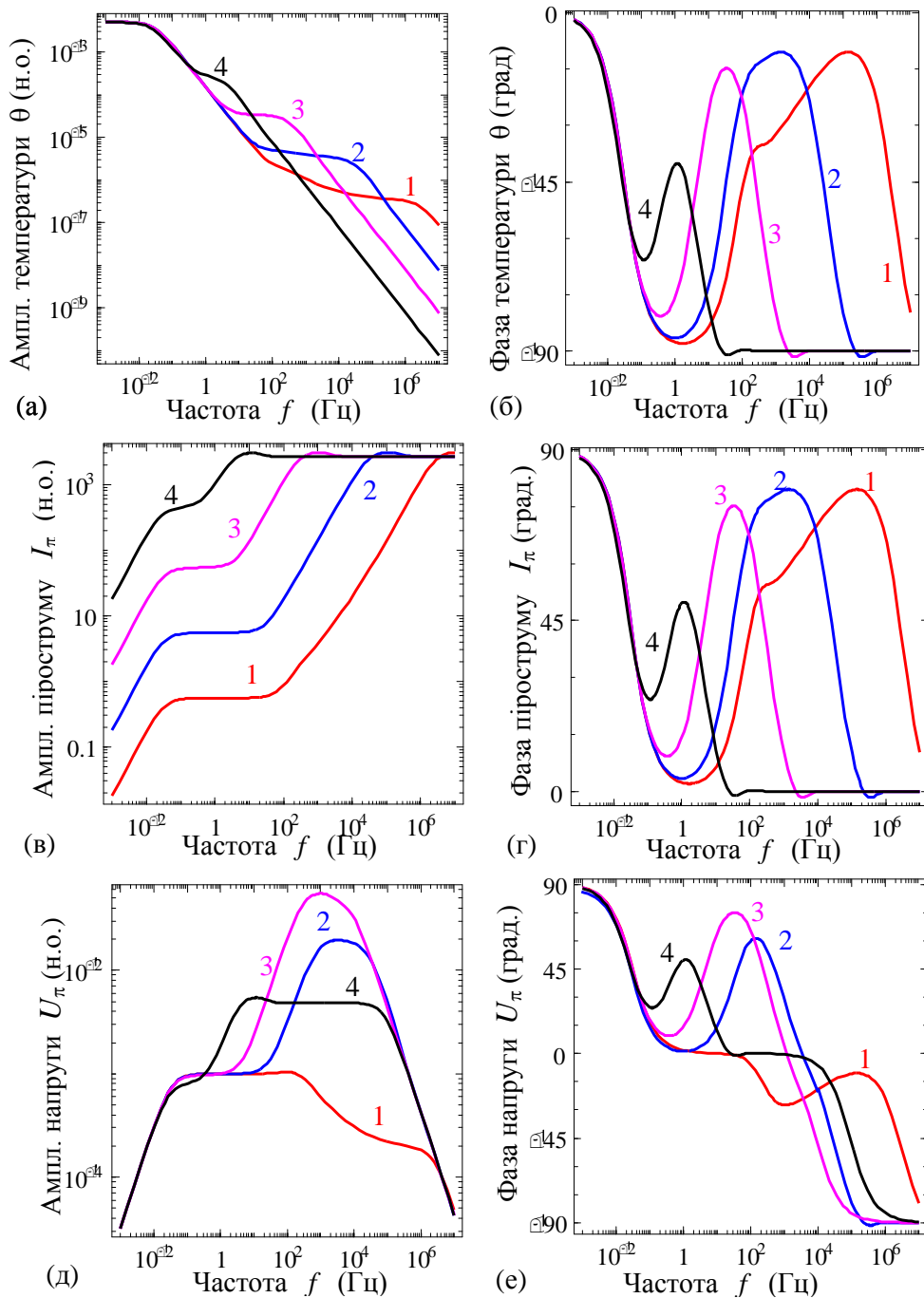


Рис. 3.4. Частотні спектри зміни середньої температури $\bar{\vartheta}_1$ піроелектрика (а, б), піроструму I_π (в, г) та піронапруги U_π (д, е) на піроелектричному елементі, розраховані для різних значень товщини піроелектрика: $h_1 = 0.1$ мкм (крива 1); $h_1 = 1$ мкм (крива 2); $h_1 = 10$ мкм (крива 3); $h_1 = 100$ мкм (крива 4); $h_2 = 625$ мкм, константи теплообміну $g_0 = g_2 = 10^2$, коефіцієнти теплопровідності $k_1 = 0.14$, $k_2 = 150$, $c = 2.1 \times 10^6$ Дж/(Км³), площа електродів $A_0 = (1.7 \times 10^{-3})^2$ м², діелектрична проникність $\epsilon = 20$.

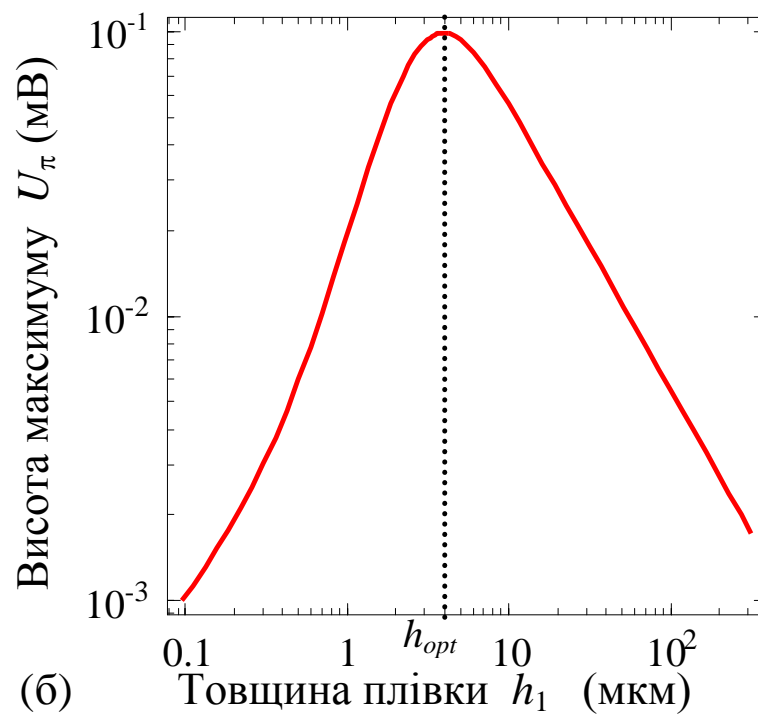
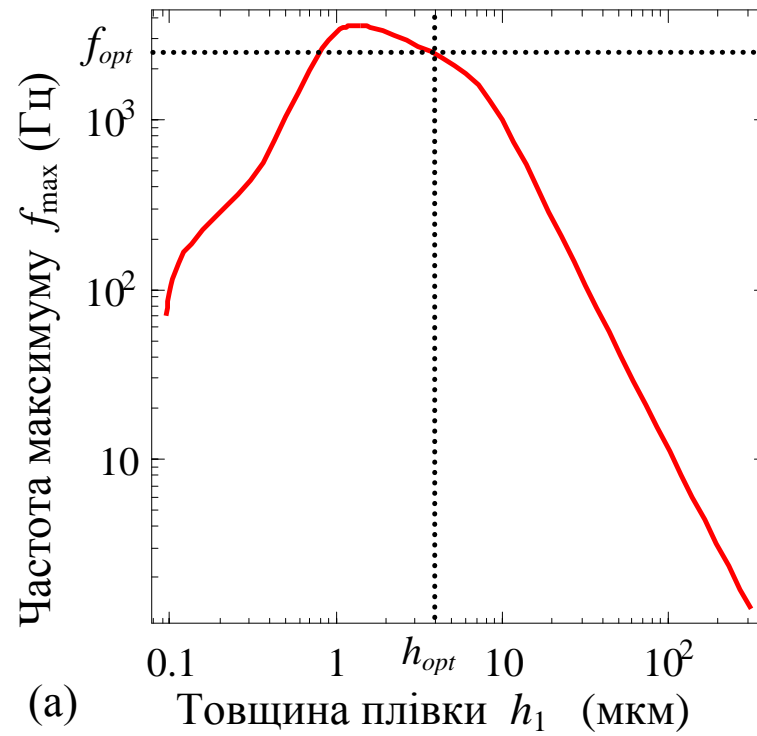


Рис. 3.5. Залежність частотного положення (а) та величини (б) максимуму піронапруги U_{π} від товщини h_1 сегнетоелектричної плівки P(VDF-TrFE), розраховані при тих самих параметрах, що на Рис. 3.4.

3.3. Порівняння з експериментом

На **Рис. 3.6** наведені частотні спектри амплітуди та фази піронапруги U_π генерованої піроелектричним елементом Al/P(VDF-TrFE)/Ti/Si (зображеним на **Рис.3.1а**). Виміряні експериментально (символи) та розраховані теоретично (суцільні та пунктирні криві) для відносно малих $R=10^5$ Ом (квадрати), та великих $R=10^{10}$ Ом (трикутники) значень опору навантаження.

Суцільні криві розраховані з урахуванням теплового впливу верхнього алюмінієвого електрода завтовшки 1 мкм, пунктирні криві – без урахування теплового впливу електрода. Видно, що врахування теплового впливу верхнього електрода істотно покращує узгодження між теоретично розрахованою та експериментально виміряною амплітудою піронапруги на високих частотах.

Амплітуда піронапруги для більших значень опору навантаження R спадає з ростом частоти f , а для менших значень R вона спочатку зростає, має максимум при частоті 2 кГц, потім спадає за законом $1/f$. Для більшого опору піронапруга спочатку більше, але обидві піронапруги урівнюються в своїх значеннях із збільшенням частоти. Це узгоджується з формулою (2.10), адже $U_\pi \xrightarrow{\omega \rightarrow \infty} \frac{A_0 \gamma}{C} \bar{\vartheta}$, тобто піронапруга перестає залежати від R при високих частотах.

Щодо частотного спектру фази, то він має схожий вигляд для малих та великих опорів R , зокрема спочатку зростає із ростом f , потім спадає до мінімуму приблизно при частоті 100 Гц, потім зростає і прямує до 180° при збільшенні частоти. В теорії фаза виходить на насичення при частотах більших за 10 кГц. Розбіжність між виміряною експериментально та розрахованою теоретично фазою при високих частотах скоріш за все пов'язана з поверхневими ефектами, які не враховує спрощена модель. Але загалом розвинута теоретична модель кількісно описує експериментальні результати в робочому діапазоні частот.

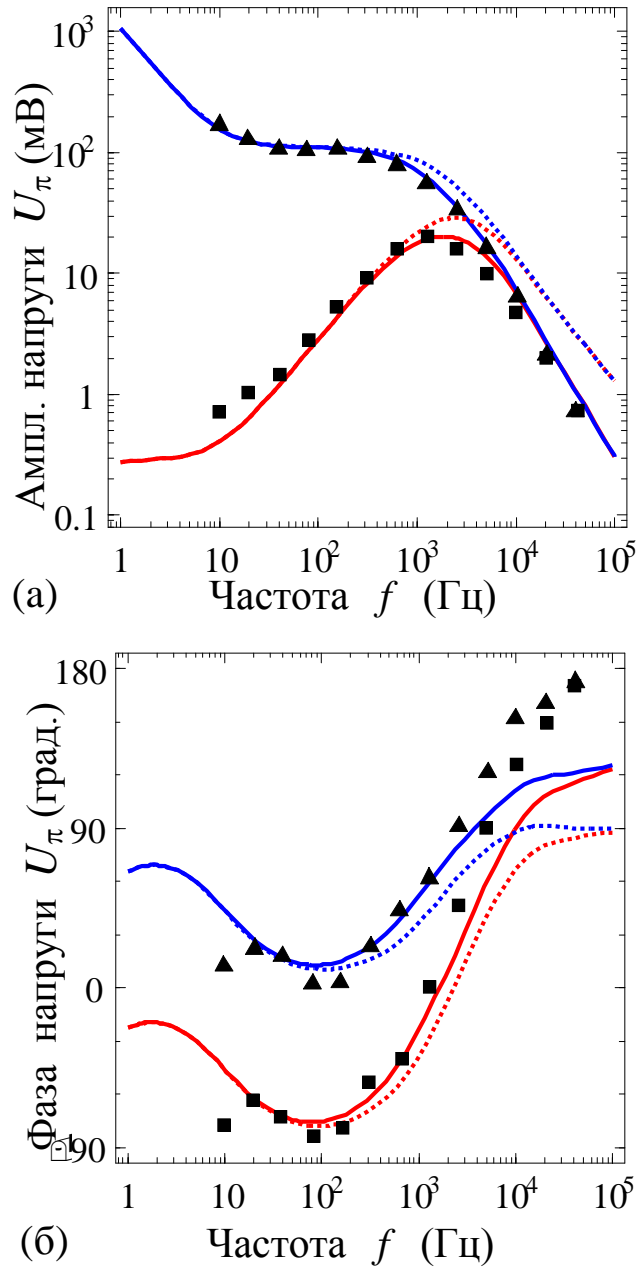


Рис. 3.6. Частотні спектри амплітуди (а) та фази (б) піронапруги U_π , виміряні експериментально (символи) та розраховані теоретично (суцільні та пунктирні криві) для різних значень опору навантаження $R = 10^5$ Ом (квадрати), $R = 10^{10}$ Ом (трикутники). Товщина сегнетоелектричної плівки P(VDF-TrFE) $h_1 = 4.3$ мкм; кремнієва підкладка $h_2 = 625$ мкм, константи теплообміну $g_0 = g_2 = 10^2$, коефіцієнти теплопровідності $k_1 = 0.14$, $k_2 = 150$, $c = 2.1 \times 10^6$ Дж/(Км³), площа електродів $A_0 = (1.7 \times 10^{-3})^2$ мкм², діелектрична проникність $\varepsilon = 20$.

ВИСНОВКИ

Використовуючи теорію теплоперенесення розвинуто теоретичну модель для розрахунків основних піроелектричних характеристик багатошарових піроактивних систем, як базових елементів сучасних багатофункціональних піроелектричних приймачів випромінювання та інших приладів. В рамках запропонованої моделі:

1. Аналітично розв'язано систему лінійних диференціальних рівнянь другого порядку в частинних похідних з граничними умовами 3-го роду на межі різних шарів для двошарового піроактивного елемента.
2. Виведено і проаналізовано аналітичні вирази для частотного спектру основних піроелектричних характеристик, а саме зміни середньої температури, піроелектричного струму та напруги, викликаних періодичною зміною температури піроактивного елемента під дією зовнішнього модульованого теплового потоку.
3. Досліджено залежність особливостей частотних спектрів піроелектричних параметрів від товщини сегнетоелектричної плівки і вперше встановлено, що піровідгуку структури властивий виражений зовнішній розмірний ефект: залежність особливостей частотного спектру піроструму, зокрема величини і частотної позиції максимуму піронапруги від товщини плівки. Зокрема величина та частотна позиція максимумів піроелектричного відгуку відрізняються на порядок із зміною на порядок товщини плівки.
4. Розраховані на основі аналітичних формул частотні спектри амплітуди і фази піровідгуку кількісно узгоджуються з експериментальними даними для піроелектричного елемента Al/P(VDF-TrFE)/Ti/Si. Розраховано та проаналізовано залежності величини та частотної позиції максимуму напруги піроелектричного відгуку (фактично чутливість системи) від товщини плівки та визначено оптимальні товщину піроелектричного шару та робочу частоту (4 мкм та 2.5 кГц для системи Al/P(VDF-TrFE)/Ti/Si). Ця методика може бути

важливою на практиці, а саме для розробки шляхів підвищення чутливості і мініатюризації багатофункціональних піроелектричних приладів.

Одержані результати дозволяють дати рекомендації щодо оптимізації робочих характеристик чутливих елементів піроелектричних приймачів випромінювання, використовуючи зв'язок розмірного ефекту із матеріальними параметрами: коефіцієнтом теплопровідності, теплоємністю і діелектричною проникністю піроактивного шару, його товщиною, відповідними матеріальними параметрами підкладки та її товщиною, константами теплообміну на межах шарів та електродів.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Lang S.B. Pyroelectricity: From Ancient Curiosity to Modern Imaging Tool / S.B. Lang // *Physics Today* – 2005. – vol. 58, №8. – p.31;
2. Nye J.F. *Physical Properties of Crystals* / J. F. Nye ; Clarendon Press, Oxford 1957;
3. Newnham R. E. *Properties of Materials: Anisotropy, Symmetry, Structure* / R. E. Newnham ; Oxford U. Press, New York, 2005;
4. Лайнс М., Гласс А. Сегнетоэлектрики и родственные им материалы: Пер. с англ.-М.: Наука, 1981.-736 с.
5. Lang S. B. *Sourcebook of Pyroelectricity* / Lang S. B. ; London; NewYork; Paris: Gordon & Breach Sci. Publ, 1974;
6. Смоленский Г.А. Физика сегнетоэлектрических явлений / Смоленский Г.А., Боков В.А., Исупов В.А., Крайник Н.Н., Пасынков Р.Е., Соколов А.И., Юшин Н.К.-Ленинград: Наука, 1985 - 396 с.
7. Naranjo B. Observation of nuclear fusion driven by a pyroelectric crystal / Brian Naranjo, J. K. Gimzewski, and S. E. T. H. Putterman // *Nature* – 2005. - № 7037 – p. 1115.
8. *Polar Oxides* // Editors: Rainer Waser, Ulrich Battger, Stephan Tiedke Weinheim, Wiley-VCH Verlag, Verlag – 2005;
9. Pyroelectric scanning probe microscopy: A method for local measurement of the pyroelectric effect in ferroelectric thin films / J. Groten, M. Zirkl, G. Jakopic, A. Leitner, and B. Stadlober // *Phys. Rev. B* – 2010 – vol. 82. - №05. – p. 054112 ;
10. Л.С. Кременчугский, О.В. Ройцина, Пироэлектрические приемники излучения. "Наукова Думка". Киев (1979)
11. Kretschmer R. Surface effects on phase transition in ferroelectrics and dipolar magnets / R. Kretschmer and K.Binder // *Phys. Rev. B.* – 1979 – vol. 20. - №3. – p.1065;
12. Tilley D.R. Finite-size effects on phase transitions in ferroelectrics // *Ferroelectric Thin Films* / ed. C. Paz de Araujo, J.F.Scott and G.W. Teylor.- Amsterdam: Gordon and Breach, 1996.-p.11

13. Unit-cell scalemapping of ferroelectricity and tetragonality in epitaxial ultrathin ferroelectric films / Chun-Lin Jia, Valanoor Nagarajan, Jia-Qing He, Lothar Houben, Tong Zhatgfreo, Ramamoorthy Ramesh, Knut Urban, Rainer Waser // Nature Materials – 2007 – vol. 6. – p.64;