

Министерство образования и науки Российской Федерации  
**ТОМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ**  
**СИСТЕМ УПРАВЛЕНИЯ И РАДИОЭЛЕКТРОНИКИ (ТУСУР)**  
**КАФЕДРА ЭЛЕКТРОННЫХ ПРИБОРОВ (ЭП)**

## **ИССЛЕДОВАНИЕ ПИРОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КРИСТАЛЛОВ**

Методическое пособие к лабораторной работе  
для студентов бакалавриата по направлению  
210100.62 – Электроника и наноэлектроника  
Профиль подготовки: «Электронные приборы и устройства»

Разработчик:  
профессор кафедры ЭП  
\_\_\_\_\_ В.Н. Давыдов

«\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2013 года

ТОМСК – 2013

**СОДЕРЖАНИЕ**

1. ВВЕДЕНИЕ.....	3
2. ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ .....	3
2.1. Пироэлектрики и их основные свойства.....	3
2.2. Уравнение пироэффекта.....	4
2.3. Симметрия пироэлектриков.....	9
2.4. Теория пироэлектричества.....	13
2.5. Фотоэлектрические свойства пироэлектриков.....	15
2.6. Применение пироэлектрического эффекта.....	19
3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	20
3.1. Описание экспериментальной установки.....	20
3.2. Задание к лабораторной работе.....	23
3.3. Методические указания к выполнению работы.....	24
4. ТРЕБОВАНИЯ К СОДЕРЖАНИЮ И ОФОРМЛЕНИЮ ОТЧЕТА.....	26
5. ЛИТЕРАТУРА .....	27

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Оптические процессы, происходящие в кристаллах различной точечной симметрии широко используются в различных областях науки и техники: для записи информации в кристалле, преобразования оптического излучения по направлению распространения, поляризации, длине волны и т.д. Кроме того, в основе работы многих функциональных устройств современной электроники лежат явления, присущие анизотропным средам заданной симметрии, а также эффекты взаимодействия оптического излучения с пьезоэлектриками.

Целью данной лабораторной работы является знакомство студентов с основными закономерностями формирования электрического сигнала пьезоэлектриком при освещении его оптическим излучением.

## 2. ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

### 2.1. Пьезоэлектрики и их основные свойства

В некоторых кристаллах суммарный дипольный момент отличен от нуля даже в отсутствие внешнего электрического поля. Очевидно возникновение состояния с дипольным моментом, не равным нулю, приводит к уменьшению энергии кристаллической решетки. Такого рода кристаллы называют самопроизвольно или спонтанно поляризованными кристаллами. Другое название этих кристаллов - **пьезоэлектрики**. Это название появилось потому, что пьезоэлектрики обнаруживают по возникновению заряда на их поверхности при нагревании. Эти заряды обычно компенсируются зарядами из атмосферы и зарядами, притекающими из объема в результате электропроводности. При нагревании или охлаждении спонтанная поляризация изменяется и возникает заряд, который может быть обнаружен. Под пьезоэлектрическими явлениями

понимают явления, связанные с изменением спонтанной поляризации кристаллов при изменении их температуры.

Исследование пирозлектриков показывает, что их спонтанная поляризация  $P_s$  существенно зависит от температуры только в области низких температур; в остальном интервале температур эта зависимость выражена слабо. Вообще же зависимость пирозлектрического коэффициента  $p$  от температуры оказывается близкой к температурной зависимости удельной теплоемкости и коэффициента теплового расширения  $\alpha$ .

## 2.2. Уравнение пирозффекта

Пирозлектрический эффект (иногда его называют сокращенно: пирозффект) описывает изменения спонтанной, т.е. существующей в отсутствие внешнего электрического поля, поляризации  $\bar{P}_s$  кристалла при увеличении или уменьшении его температуры. За счет спонтанной поляризации на противоположных гранях кристалла имеются связанные заряды. Их плотность  $\sigma$  зависит от направления вектора спонтанной поляризации  $\bar{P}_s$  относительно граней кристалла:

$$\sigma = \left( \bar{P}^s \cdot \bar{n} \right) = \left| \bar{P}^s \right| \cdot \left| \bar{n} \right| \cos \alpha, \quad (1)$$

где  $\bar{n}$  - единичный вектор нормали к грани кристалла, на которой регистрируются связанные заряды;  $\alpha$  - угол между нормалью к поверхности и вектором поляризации. Наличие связанных зарядов на поверхности приводит к появлению электрического поля в окружающем кристалл пространстве. Оно притягивает из атмосферы заряженные частицы. По истечении некоторого времени (обычно не более нескольких часов) заряженные грани кристалла пирозлектрика оказываются покрытыми слоем противоположно заряженных ионов, нейтрализующих связанные заряды на поверхности пирозлектрика. Поэтому в равновесных условиях обнаружить наличие спонтанной

поляризации кристалла невозможно. Для этого необходимо каким-либо способом нарушить равновесие между осевшими на кристалл зарядами и связанными зарядами на поверхности.

В реальных условиях наблюдать  $\sigma$  можно, если изменить температуру кристалла (нагреть или охладить) на величину  $\Delta T$  и регистрировать изменение вектора поляризации. Если изменения температуры малы, то функциональную зависимость общего вида  $\Delta \bar{P}_s(\Delta T)$  можно аппроксимировать (заменить) линейной зависимостью. Математически это означает, что зависимость общего вида  $\Delta \bar{P}_s(\Delta T)$  разлагают в степенной ряд по малому параметру  $\Delta T$  и разложение ограничивают первым (линейным) членом:

$$\Delta \bar{P}^s(\Delta T) \approx \bar{\gamma} \cdot \Delta T. \quad (2)$$

В данном выражении в качестве тензора, описывающего физическое свойство, выступает множитель, обозначенный как  $\bar{\gamma}$ . Он должен быть полярным вектором: иначе левая и правая части выражения (2) окажутся рангами разной размерности, что недопустимо.

Поэтому можно записать, что  $\bar{\gamma}(\gamma_1, \gamma_2, \gamma_3)$  есть полярный вектор или, другими словами, тензор пирозлектрических коэффициентов первого ранга. Из выражения (2) видно: чем больше компоненты пирозлектрического вектора, тем большие изменения поляризации будут иметь место при изменении температуры кристалла на один градус. В соответствии с правилом определения ранга тензора, описывающего физическое свойство, в данном случае ранг тензора  $\bar{\gamma}(\gamma_1, \gamma_2, \gamma_3)$  будет равен единице.

Таким образом, пирозлектрический эффект в кристаллах описывается вектором  $\bar{\gamma}$ . Спонтанная поляризация кристалла  $P_s$  может быть представлена в виде дипольного момента, определяемого как произведение заряда единицы объема диэлектрика  $q$  на расстояние между центрами тяжести положительных и отрицательных зарядов  $l$ :

$$P_s = q l,$$

где  $l$  принимается направленным *от отрицательного заряда к положительному*. Изменение величины  $P_s$  за счет пирозффекта можно рассматривать как сумму истинного (первичного) и ложного (вторичного) эфффектов. Истинным пирозффектом называется изменение  $P_s$ , не связанное с пьезоэлектрической поляризацией. Изменение же  $P_s$ , связанное с пьезополяризацией, и представляет собой ложный пирозффект. Таким образом, истинный и ложный пирозффекты в сумме составляют полный пирозффект.

Истинный пирозффект рассмотрен выше. Ложный пирозффект проще всего вычислить через деформацию свободного кристалла при однородном нагреве; этот эфффект можно трактовать как изменение величины  $l$  без изменения величины  $q$ . Если для двух температур  $T_1$  и  $T_2$  поляризация  $P_s$  составляет

$$P_s^{T_1} = q l_{T_1}, P_s^{T_2} = q l_{T_2},$$

то полное (суммарное) изменение поляризации запишется в виде:

$$\Delta P_s'' = q \cdot \Delta l = \gamma'' \Delta T \quad (\Delta T = T_1 - T_2),$$

где  $\gamma''$  - коэффициент ложного пирозффекта. Практическое разделение истинного и ложного пирозффектов представляет трудности, так как измеряемый в опытах эфффект представляет собой их сумму:

$$\Delta P_s = (\gamma' + \gamma'') \Delta T$$

где  $\gamma'$  - коэффициент истинного пирозффекта. Переходя к дифференциальной форме, получим

$$\bar{\gamma} = \frac{\partial \bar{P}_s}{\partial T},$$

где  $\bar{\gamma}$  - вектор полного пирозлектрического эфффекта, равный  $\bar{\gamma}' + \bar{\gamma}''$ .

Из выражения (2) нетрудно видеть, что скалярное воздействие (тепловой нагрев) не может изменить симметрии кристалла. Это означает, что в кристаллах, не имеющих спонтанной поляризации, пирозффект невозможен. Тепловой нагрев кристалла, однако, может быть и неоднородным. Воздействие в этом случае не будет скалярным, и симметрия кристаллов, даже не являющихся до нагрева пирозлектриками, может измениться так, что она будет

описываться одним из полярных классов. При этом в таких кристаллах нагрев вызывает их электрическую поляризацию, которая называется третичным пирозэффектом.

Свободная энергия кристалла  $G$  как функция механических напряжений  $t$ , электрического поля  $E$  и энтропии  $S$  записывается в виде:

$$G = \frac{1}{2} s_{hi}^E \cdot t_h t_i + \frac{1}{2} \alpha_{km}' E_k E_m + d_{mh} E_m t_h + \frac{1}{2} \frac{S \rho T}{c} (\Delta S)^2 + \Delta T \alpha_h t_h + \Delta T p_m E_m$$

где индексы принимают значения:  $i, h = 1, 2, \dots, 6$ ;  $k, m = 1, 2, 3$ . В этом выражении  $S_{hi}^E$  есть коэффициенты податливости кристалла при постоянном электрическом поле и температуре, вводимые в законе Гука;  $\alpha_{km}'$  - поляризуемость диэлектрика при постоянной деформации;  $d_{mh}$  - пьезоэлектрический коэффициент;  $\rho$  - плотность;  $c$  - удельная теплоемкость;  $\alpha_h$  - коэффициент теплового расширения;  $p_m$  - пирозэлектрический коэффициент. Первый из членов выражения описывает упругую энергию, второй — энергию электрической поляризации, третий - энергию пьезоэлектрической деформации; четвертый - тепловую энергию; пятый - энергию теплового расширения кристалла и, наконец, шестой - энергию пирозэлектрической поляризации (за счет истинного пирозэффекта).

Будем полагать, что у пирокристаллов величина поляризационных зарядов пропорциональна изменению температуры  $\Delta T$ . Будем также считать, что кристалл нагрет равномерно. Предполагается, что при начальной температуре  $T_1$  поляризационные заряды нейтрализованы благодаря внутренней проводимости или искусственным способом так, что поверхность имеет нулевой потенциал. Таким образом, величина возникшего заряда соответствует изменению поляризации  $P_s$  с коэффициентом пропорциональности  $p_m$ . Вычислив производную по  $E$  от энергии Гиббса  $G$ , заключенной в единице объема, получаем

$$\frac{\partial G}{\partial E_m} = P_m = \alpha_m' E_m + d_{mh} t_h + p_m \Delta T$$

В этом выражении  $E_m$  - компонента любого электрического поля (в этом числе внешнего, а также деполяризующего поля, вызванного поляризационными зарядами). В экспериментальных измерениях поле  $E_m$  может быть скомпенсировано, и поэтому в дальнейшем первый член в уравнении в расчет приниматься не будет. Второй член в этом выражении описывает пьезоэлектрическую поляризацию зажатога образца за счет возникших при нагреве напряжений (ложный пирозффект). Этот член можно записать в виде

$$d_{mh}t_h = d_{mh}\beta_h\Delta T$$

где  $\beta$  — коэффициент тепловых напряжений:

$$t_h = \beta_h\Delta T$$

Сопоставляя эти два уравнения, получим выражение для приращения поляризации за счет ложного пирозффекта в виде

$$d_{mh}\beta_h\Delta T = \rho''\Delta T,$$

где  $\rho''$  - коэффициент ложного пирозффекта. Третий член в уравнении описывает поляризацию кристалла за счет истинного пирозффекта, и величина  $\rho_m$  есть коэффициент истинного пирозффекта. Этот коэффициент характеризует только ту часть пирозффекта, которая не связана с пьезоэлектрической поляризацией.

Таким образом, полное изменение поляризации зажатога кристалла будет

$$\Delta P_s = (\gamma' + \gamma'')\Delta T.$$

Свободная энергия  $G$  кристалла может рассматриваться и как функция механических деформаций  $r$ , электрического поля  $E$  и температуры  $T$ . Эта функция  $G_1$  будет аналогична функции  $G$ . Дифференцируя функцию  $G_1$  по  $E_m$ , поручим выражение:

$$\frac{\partial G}{\partial E_m} = P_m = \alpha''_{km}E_k + e_{mn}r_n + \rho'_m\Delta T$$

Здесь  $\alpha''_{mk}$  - поляризуемость свободного (имеющего постоянные напряжения) кристалла;  $e_{mn}$  - пьезоэлектрический коэффициент, связанный с коэффициентом  $d_{nk}$  соотношением  $e_{mn} = d_{nh}C^E_{hk}$ . Учитывая два последних члена в этом уравнении и полагая



$$r_n = \alpha_n \Delta T,$$

получим уравнение пирозффекта для механически свободного, могущего свободно деформироваться кристалла

$$\Delta P_m = (e_{mn} \alpha_n + \gamma'_m) \Delta T = (\gamma'_m + \gamma''_m) \Delta T,$$

в котором  $\gamma''$  есть модуль вектора ложного пирозффекта, равный  $e_{mh} \alpha_n$ .

Коэффициент полного пирозффекта

$$\gamma_m = \gamma'_m + \gamma''_m$$

характеризует электрический момент единицы объема кристалла за счет истинного и ложного эфффектов. Этот коэффициент положителен, если возрастание температуры приводит к увеличению спонтанной поляризации кристалла  $P_s$

### 2.3. Симметрия пирозелектриков

Все диэлектрики поляризуются под действием внешнего электрического поля, а возникающая при этом поляризация называется индуцированной. Пирозелектрики - диэлектрики, в которых поляризованное состояние обнаруживается при их нагревании или охлаждении. Понять в каких кристаллах возможен пирозелектрический эфффект, можно применив законы

кристаллофизики, науки о взаимосвязи симметрии кристаллов с симметрией физических явлений.

С точки зрения кристаллофизики кристалл можно рассматривать как однородную непрерывную среду. Вместе с тем закономерное пространственное расположение частиц, из которых он построен, определяет симметрию его внешней формы и симметрию его

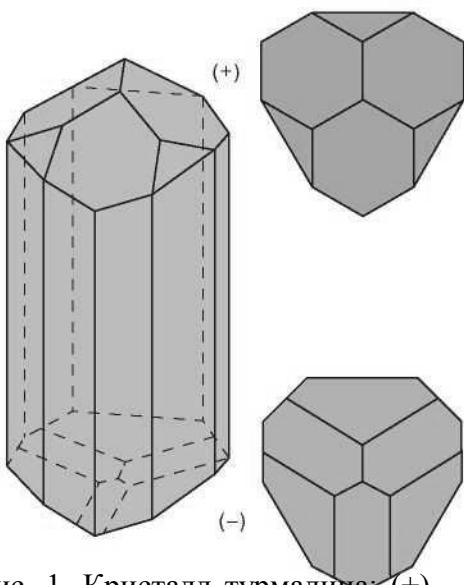


Рис. 1. Кристалл турмалина: (+) - конец кристалла, заряжающийся при нагревании положительно, (-) отрицательно

физических свойств. Кристалл турмалина (классический представитель пьезоэлектрических кристаллов) имеет ось симметрии третьего порядка и три плоскости симметрии, проходящие через эту ось. Такая совокупность элементов симметрии обозначается символом  $3m$ .

У каждой предельной группы симметрии есть свой геометрический образ. Группе  $\infty m$  соответствует конус, у которого есть одна ось симметрии бесконечного порядка и бесконечное число продольных (проходящих через ось) плоскостей симметрии. Такой же симметрией обладает и полярный вектор, изображаемый стрелкой, концы которой неэквивалентны (например, соответствует разноименным зарядам) и никаким образом не могут быть совмещены друг с другом. Такой стрелкой изображаются напряженность электрического поля, поляризация, другие физические величины, являющиеся полярными векторами. Следовательно,  $\infty m$  - это симметрия однородного электрического поля, однородной поляризации.

Геометрическим образом группы  $\infty \infty m$  является шар, у которого есть центр симметрии, бесконечное число осей симметрии бесконечного порядка и плоскостей симметрии. Такой симметрией обладают однородная изотропная среда и скалярные воздействия: однородный нагрев (охлаждение), всестороннее (гидростатическое) сжатие.

Влияние симметрии на все физические явления определяется общим принципом - принципом симметрии Кюри: если складываются два явления или

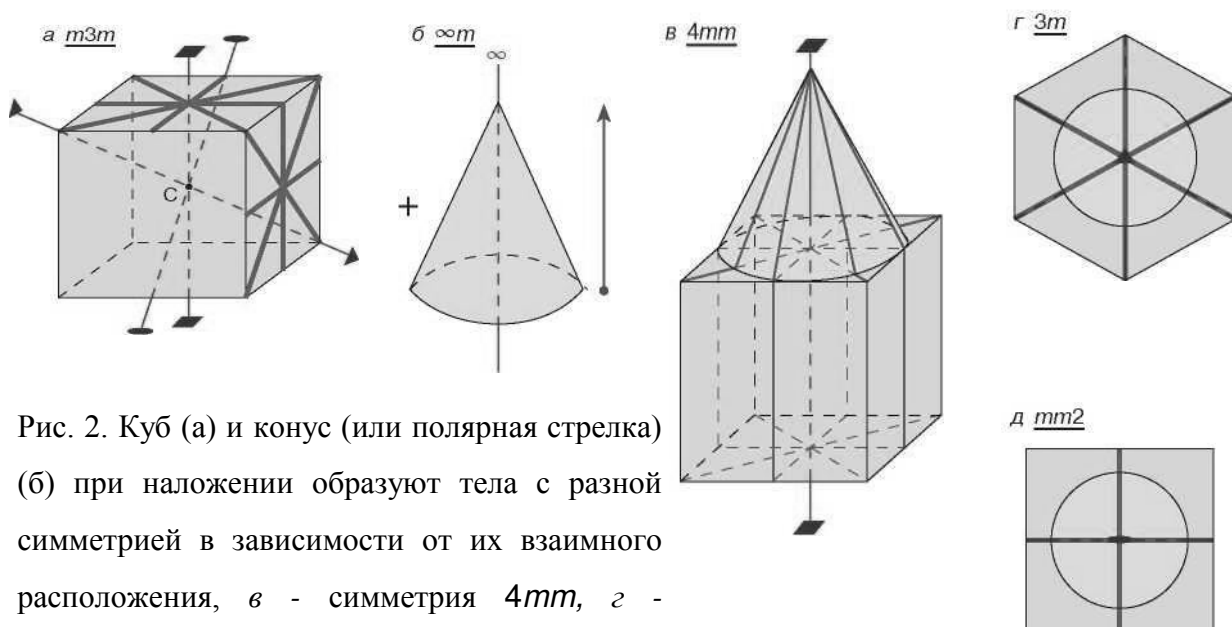


Рис. 2. Куб (а) и конус (или полярная стрелка) (б) при наложении образуют тела с разной симметрией в зависимости от их взаимного расположения, в - симметрия  $4mm$ , г - симметрия  $3m$ , д - симметрия  $mm2$ .

явление и окружающая среда, то в результате сохраняется лишь та симметрия, которая была общей для них обоих. Симметрия конуса - это и симметрия однородного электрического поля, а поэтому приведенный пример одновременно иллюстрирует случай, когда кубический кристалл диэлектрика (с симметрией  $m\bar{3}m$ ) поляризуется внешним электрическим полем (симметрия  $\infty m$ ). Кристалл, находящийся под влиянием внешнего воздействия, сохраняет лишь те элементы симметрии, которые являются общими для кристалла при отсутствии воздействия и для воздействия при отсутствии кристалла. Под действием однородного электрического поля симметрия кристалла изменяется, в нем возникает единственное полярное направление (направление оси 4, 3 или 2-го порядка), вдоль которого и располагается вектор поляризации. Сохранение элементов и соответствующих им операций симметрии, которые могли бы совместить противоположные концы такого направления (например, центра симметрии), сделало бы невозможным существование в кристалле поляризации.

В случае пьезоэлектрического эффекта проявление в кристалле поляризации происходит при скалярном воздействии с симметрией  $\infty \infty m$ . Такое воздействие, очевидно, не может изменить симметрию кристалла и создать в нем симметрию полярной стрелки  $\infty m$ , которая тем не менее возникает, так как кристалл поляризован. Следовательно, остается допустить, что такая симметрия, характеризуемая существованием единственного полярного направления, была у кристалла и до воздействия. Кристалл не может иметь симметрию  $\infty m$ , так как в нем возможны только оси симметрии 1, 2, 3, 4 и 6-го порядка, соответствующие поворотам на 360, 180, 120, 90 и 60 градусов. По принципу Кюри в его приложении к кристаллам: все элементы симметрии кристалла являются одновременно элементами симметрии любого его физического свойства (содержатся среди элементов симметрии свойства), но симметрия кристалла не может быть выше, чем симметрия его любого физического свойства. Или по принципу Неймана: элементы симметрии

любого физического свойства кристалла должны включать элементы симметрии точечной группы кристалла. Если использовать понятие группы симметрии, то принцип Неймана означает, что группа симметрии любого свойства кристалла включает в себя группу симметрии самого кристалла. В соответствии с этими положениями надо указать все подгруппы группы  $\infty m$ , которые и будут группами симметрии кристаллов, в которых возможен пьезоэлектрический эффект. Эти подгруппы называются полярными, или пьезоэлектрическими. Общим симметричным признаком таких кристаллов является наличие у них единственного полярного направления, и так как полярное направление не могло быть создано внешним воздействием, то оно уже заранее существовало в кристалле, а воздействие в виде однородного изменения температуры лишь проявило его. Другими словами, в диэлектрических кристаллах, принадлежащих по симметрии к десяти полярным классам, полярность уже включена в кристалл и существует в нем в виде спонтанной поляризации  $P_s$ , обусловленной тем, что центры тяжести разноименных зарядов в элементарной ячейке не совпадают и образуют тем самым электрический диполь, а дипольные моменты всех ячеек направлены одинаково и кристалл в целом оказывается поляризованным.

Итак, если в кристалле наблюдается пьезоэлектрический эффект, то он однозначно принадлежит по симметрии к одному из полярных классов. Обратное утверждение, что кристалл, имеющий полярную симметрию, является пьезоэлектриком, будет ошибочным. Принадлежность кристалла к полярному классу симметрии является условием необходимым, но не достаточным для существования в нем пьезоэлектричества. Например, металлический кристалл, имеющий симметрию какого-либо полярного класса, не может быть пьезоэлектриком.

В кристаллах классов 1, 2, 3, 4, 6,  $m$ ,  $mm2$ ,  $3m$ ,  $4mm$ ,  $6mm$ , направление вектора спонтанной поляризации  $P_s$  при любых воздействиях не изменяется и совпадает с главной осью симметрии, а меняется только его величина.

Следовательно, вектор пирозлектрических коэффициентов имеет лишь одну компоненту:  $\bar{\gamma} (0, 0, \gamma_3)$ . В кристаллах класса  $m$  вектор  $P_s$  лежит в плоскости симметрии и при изменении температуры меняется как по величине, так и по направлению, оставаясь в этой плоскости. Вектор  $\bar{\gamma}$  имеет две компоненты:  $\bar{\gamma} (\gamma_1, \gamma_2, 0)$ . В кристаллах класса  $1$  вектор  $P_s$  занимает любое положение, так как в нем любое направление является единичным и полярным, а при изменении температуры он непрерывно изменяется и по величине и по направлению.

Пирозлектрический коэффициент зависит от природы кристалла и температуры, причем характер температурной зависимости  $\bar{\gamma}$  различен для разных пирозлектрических кристаллов.

## 2.4. Теория пирозлектричества

Современная квантовая теория пирозлектричества имеет целью установление связи между составом и структурой вещества и величиной пирозлектрического коэффициента. Она достаточно сложна, поскольку пирозлектрический эффект - это проявление ангармонизма действующих между атомами сил, и в этом случае обычно рассматриваемое приближение гармонического кристалла в принципе непригодно. Качественную картину явления можно получить из простой классической модели, предложенной еще в 1915 году русским ученым С.А. Богуславским. Одномерная модель полярного диэлектрика со спонтанной поляризацией представлена на рис.3.

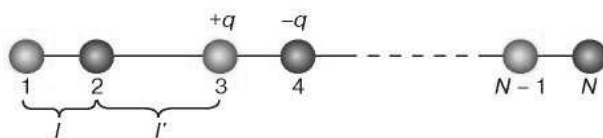


Рис. 3. Одномерная модель полярного диэлектрика

Здесь расстояние  $l$  между  $(2n-1)$ -м и  $2n$ -м атомами отлично от расстояния  $l'$  между  $2n$ -м и  $(2n+1)$ -м атомами. Очевидно, что поляризация такой цепочки есть электрический момент на единицу ее длины:

$$P_0 = \frac{ql}{l+l'},$$

где  $\pm q$  - заряды соседних атомов. Если при каком-либо внешнем воздействии длина цепочки изменится так, что расстояние  $l$  увеличится на малую величину  $\Delta l$ , а  $l'$  — на  $\Delta l'$ , поляризация цепочки изменится на величину:

$$\Delta P(T) = \frac{q(l' \cdot \Delta l - l \cdot \Delta l')}{(l+l')^2}.$$

Температурная зависимость спонтанной поляризации модели и ее пирозлектрический коэффициент имеют вид:

$$\Delta P(T) = \frac{qk_B T (l' b / a^2 - l b' / a'^2)}{(l+l')^2}$$

$$\gamma = \frac{dP(T)}{dT} = \frac{qk_B (l' b / a^2 - l b' / a'^2)}{(l+l')^2}$$

Квантово-механический анализ модели позволяет получить температурную зависимость ее поляризации в виде

$$\Delta P(T) = \frac{qbN}{Va^2} hv \left[ \exp\left(\frac{hv}{k_B T} - 1\right) \right]^{-1}$$

где  $V$  - объем кристалла,  $\nu$  - собственная частота колебаний ионов относительно положений равновесия,  $N$  - их полное число. Дифференцируя уравнение по температуре, получаем для температурной зависимости пирозлектрического коэффициента

$$\gamma = \frac{qbN}{Va^2} \left(\frac{hv}{k_B T}\right)^2 \exp\left(\frac{hv}{k_B T}\right) \left[ \exp\left(\frac{hv}{k_B T} - 1\right) \right]^{-2} = \frac{qbN}{Va^2} E\left(\frac{\Theta_E}{T}\right).$$

Здесь  $E(\Theta_E/T)$  - функция Эйнштейна,  $\Theta_E = hv/k_B$  - температура Эйнштейна. Из этого выражения видно, что, подобно теплоемкости в модели Эйнштейна,  $\gamma \rightarrow 0$  при  $T \rightarrow 0$  и при  $T \rightarrow \infty$  пирозлектрический коэффициент стремится к постоянному значению, что соответствует экспериментальным данным.

Для описания температурной зависимости  $\gamma$  в широком температурном интервале и для кристалла, имеющего большой набор неэквивалентных атомов в элементарной ячейке, необходимо учитывать реальный колебательный спектр кристалла, включающий колебания акустического и оптического типов. Тогда

$$\gamma = \gamma^D D\left(\frac{\Theta_D}{T}\right) + \sum_{i=1..} \gamma_i^D E\left(\frac{\Theta_E}{T}\right)$$

где  $D$  - функция Дебая; температуры Эйнштейна  $\Theta_E$ , соответствуют характеристическим частотам оптических колебаний кристалла числом, которые определяются числом оптических ветвей в колебательном спектре кристалла.

## 2.5. Фотоэлектрические свойства пирозлектриков

Пироэффект часто используют для регистрации оптического и теплового излучения. По этой причине важным является вопрос о их фотоэлектрических свойствах. Сначала рассмотрим общий случай, не учитывающий инерционность входной цепи усилителя сигнала.

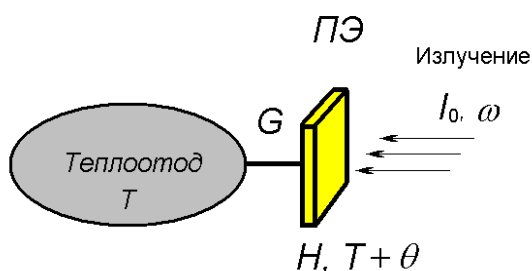


Рис.4

Простейшая схема регистрации излучения с помощью пироэффекта показана на рис. 4. Здесь на пирозлемент  $ПЭ$ , падает излучение, модулированное синусоидальным сигналом на частоте  $\omega$ . При известной теплоемкости кристалла пирозлектрика  $H$  поглощение излучение излучение поднимает его

температуру на величину  $\Delta T = \theta$ . Для исключения активного теплообмена с окружающей средой пирозлемент теплоизолируют и тем не менее имеется физическая проводимость тела  $G$  от нагретого пирозлемента в окружающую

среду (рис.4). Пирозлемент до облучения находится при температуре  $T$ , которая тем не менее, флуктуирует около своего среднего значения. Эти флуктуации являются причиной хаотического изменения спонтанной поляризации кристалла, т.е. причиной собственных шумов пирозлемента (тепловой шум). Этот шум ограничивает величину минимально регистрируемой мощности излучения (пороговая мощность пирозлемента).

При наличие внешнего злучения увеличение температуры пирозлемента на величину  $\theta$  можно найти из условия равенства поглощаемой мощности и рассеиваемой:

$$\eta I_0 = H \cdot \left( \frac{d\theta}{dt} \right) + G \cdot H,$$

где  $\eta$  - коэффициент поглощения излучения,  $I_0$  - мощность падающего излучения. При его модуляции с частотой  $\omega$  имеем:

$$I = I_0 + I_\omega \exp(j\omega t), \quad (3)$$

что при подстановке в выражение (3) дает амплитудное значение температуры пирозлемента

$$\theta_\omega = \frac{\eta I_\omega / G}{\sqrt{1 + \omega^2 (H/G)^2}}. \quad (4)$$

Из этого выражения следует следующие выводы: во – первых, для получения максимального изменения температуры пирозлемента величина  $G$  должна быть минимальной, т.е. тепловой контакт с окружающей средой должен быть сведен к минимуму; во - вторых, частот модуляции излучения должна быть меньше, чем  $G/H$ . Это условие означает, что и теплоемкость пирозлемента должна быть минимальна. Выражение (4) также показывает, что с ростом частоты модуляции излучения изменение вызываемого им температуры падает по закону  $1/\omega$ , если  $\omega \gg G/H$ . Можно ввести характерное время пирозлемента, имеющее смысл его инерционности:

$$\tau_T = \frac{H}{G}.$$



Оно показывает время стекания избытка тепла от пироэлемента в окружающую среду. Для типичных пироэлементов оно составляет величину от секунд до миллисекунд.

Из требования снижать теплоемкость пироэлемента следует, что его размеры должны быть минимальны. Это в свою очередь приводит к механической непрочности пироэлементов.

Из необходимости уменьшать  $G$  следует увеличение  $\tau_T$  - инерционности пироэлемента. Минимальное значение  $G$  определяется теплообменом пироэлемента и окружающей среды за счет радиационного обмена. Его можно оценить исходя из закона Стефана – Больцмана, согласно которому величина теплового потока с поверхности тела составляет  $S\eta\sigma T^4$ , где  $S$  - величина излучающей площади,  $\sigma$  - постоянная Стефана – Больцмана. Следовательно, компонента тепловой проводимости, обусловленная излучательным механизмом равна

$$G_r = 4S\eta\sigma T^3.$$

Когда пироэлемент находится в тепловом равновесии с теплоотводом, средне-квадратичное отклонение мощности, поступающей через тепловой мост  $G$ , равно

$$\Delta W_T = (4kT^2G)^{1/2}. \quad (5)$$

Наименьшее значение  $\Delta W_T$  определяет ту минимальную мощность излучения, которую данный пироэлемент может зарегистрировать (условие  $G = G_r$ ). Пороговая мощность  $P_{пор}$  определяется как мощность излучения, обеспечивающая на выходе пироэлемента уровень сигнала, равный уровню шума. Поэтому, используя выражение (5), получим

$$\eta P_{пор} = \Delta W_T = (16S\eta\sigma k T^5)^{1/2} \quad \text{или}$$

$$P_{пор} = \sqrt{\frac{16S\sigma k T^5}{\eta}}, \quad (6)$$

измеренная в полосе пропускания измерительного прибора 1 Гц. Это пороговая мощность фактически идеального приемника теплового излучения.

Теперь конкретизируем рассмотрение, перейдя к учету входной цепи усилителя сигнала пироэффекта и свойств самого пироэлемента. Его импеданс - практически чисто емкостной. Следовательно, на его выходе может появиться только на переменном сигнале. Если входное сопротивление усилителя пиросигнала  $r$ , а емкость -  $C$ , то падение напряжения на этом сопротивлении, созданного токами заряда - разряда емкости пироэлемента с учетом выражений (2) и (5) будет равно:

$$U = r \frac{dQ}{dt} = S\gamma\omega\theta_{\omega}r \frac{1}{\sqrt{1+\omega^2\tau_Y}},$$

Где  $\tau_Y = r \cdot C_{\Sigma}$  - время перезарядки входной емкости и емкости  $C_{\Sigma}$  пироэлемента через входное сопротивление усилителя. Отсюда найдем вольт-ваттную чувствительность пироэлемента: сколько вольт генерирует пироэлемент при падении на него одного ватта излучения

$$R = \frac{U}{I_{\omega}} = \eta \frac{\omega\gamma Sr}{G} \frac{1}{\sqrt{1+\omega^2\tau_Y^2}} \frac{1}{\sqrt{1+\omega^2\tau_T^2}} \quad (7)$$

Из выражения 7) следует, что на низких частотах чувствительность пироэлемента к излучению растет пропорционально частоте модуляции этого излучения:  $R \propto \omega$ . В области средних частот она не зависит от частоты, а на высоких частотах уменьшается как  $\omega^{-1}$ .

Говоря о шумах реального пироэлемента, следует отметить, что доминирующим шумом в них является тепловой шум пироэлемента. Температурный шум, рассмотренный выше, а также шум усилителя сигнала пироэффекта обычно ниже по уровню теплового. Поэтому пороговая мощность пироэлектрического приемника будет равна

$$P_{пор} = \frac{\sqrt{4kT}}{\eta} \frac{c}{\gamma} \sqrt{\omega\varepsilon' \varepsilon_0 \operatorname{tg}(\delta)} \sqrt{Sd}. \quad (8)$$

Здесь  $d$  - толщина пироэлемента в направлении падения излучения,  $\varepsilon'$ ,  $\varepsilon_0$  - диэлектрическая проницаемость пироэлектрика и вакуума,  $\operatorname{tg}(\delta)$  - тангенс угла диэлектрических потерь пироэлемента,  $c'$  - теплоемкость пироэлемента.

Из выражения (8) следует, что для уменьшения пороговой мощности пироэлемента необходимо выбирать пироэлектрик с минимальными  $c'$ ,  $\operatorname{tg}(\delta)$ ,  $\varepsilon'$  и максимальным пироэффeктом, описываемым  $\gamma$ .

## 2.6. Применение пироэлектрического эффекта

Пироэлектрики имеют важные практические применения. К ним в первую очередь относятся пироэлектрические приемники лучистой энергии. Принцип действия пироприемника заключается в следующем: лучистая энергия, попадая на поверхность сегнетоэлектрического кристалла, приводит к изменению его температуры, а, следовательно, и к изменению его поляризации. Изменение поляризации в соответствии с выражением приводит к появлению пиросигнала, который усиливается и регистрируется соответствующей электронной схемой. Чувствительность сегнетоэлектрических пироприемников достаточно велика и не уступает лучшим современным образцам других типов приемников лучистой энергии. Они позволяют регистрировать изменение температуры пироэлектрического кристалла на величину  $\sim 10^{-6}$  К. В качестве материалов для пироприемников используются кристаллы ТГС, титаната бария, а также сегнетоэлектрические материалы.

Пироэлектрические материалы находят широкое применение в качестве сенсорных устройств различного назначения, детекторов и приемников излучений, датчиков теплотеметрических приборов. Используется главным образом их основное свойство - любой вид радиации, попадающий на пироэлектрический образец, вызывает изменение его температуры и соответствующее изменение поляризации. Для плоскопараллельного образца с

поверхностью  $S$  и направлением спонтанной поляризации, перпендикулярным этой поверхности, нагревание на малую величину  $dT$  приведет к изменению связанного заряда на поверхности на  $dq$  и

Если поверхности  $S$  покрыты проводящими электродами и эти электроды соединены проводником, по нему будет протекать ток

$$i = \frac{dP}{dT} \frac{dT}{dt} = S\gamma \frac{dT}{dt}$$

Таким образом, на входе такого преобразователя имеем поток радиации любого вида, вызывающий периодическое изменение температуры образца (периодичность может быть обеспечена искусственной модуляцией интенсивности излучения), а на выходе - электрический ток или заряд, изменяющиеся с соответствующей частотой. К числу преимуществ пироэлектрических приемников излучения относятся широкий (практически неограниченный) диапазон частот детектируемой радиации, высокая чувствительность, быстроедействие, способность к работе в области повышенных температур. Особенно перспективно применение пироприемников в области частот ИК - диапазона. Они практически решают проблему детектирования потоков тепловой энергии малой мощности; измерения формы и мощности коротких ( $10^{-3} \div 10^{-11}$ ) с импульсов лазерного излучения; чувствительного контактного и бесконтактного измерения температуры (чувствительность пиротермометров достигает  $10^{-6}$  К).

Интересна уже реализованная возможность использования пироэлектрического эффекта для индикации пространственного распределения излучений в системах визуализации ИК-изображений (тепловидение). Созданы пироэлектрические видиконы - тепловые передающие телевизионные трубки с пироэлектрической мишенью. Перспективными материалами для пировидиконов являются такие сегнетоэлектрики как триглицинсульфат, ниобат лития и другие.

### **3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ**

#### **3.1. Описание экспериментальной установки**

**Структура и состав установки.** Структура лабораторной установки для исследования пьезоэлектрических свойств кристаллов приведена на рис.5. Она состоит из цифровой, электрической и оптической частей и представляет собой управляемый от персонального компьютера РС (позиция I на рис.4) комплекс цифровых и аналоговых приборов. Блок цифровых модулей (поз.II) собран в корпусе Hewlett Packard Micro-ATX и включает в себя стабилизированный источник постоянного напряжения и цифровые модули: аналого-цифровой преобразователь (АЦП) с восьмиканальным мультиплексором (МУЛ) на входе, два цифро-аналоговых преобразователя (ЦАП) и выходной двоичный регистр (ВыхР). Все цифровые модули управляются с помощью команд, вырабатываемых микропроцессором ADuC812. Связь цифровых модулей с микропроцессором осуществляется по его внутренней шине. Обмен командами и данными между РС и микроконтроллером производится по интерфейсу RS232.

**Электрическая часть.** Исследуемый образец пьезоэлектрика, обозначенный на схеме рис.5 резистором  $R$ , подключен к усилителю (поз.III), собранному на микросхемах фирмы «Analog Devices» CA 3140 и обеспечивающему коэффициент усиления  $2 \cdot 10^3$  в полосе частот  $(10^1 \div 10^5)$  Гц. Контроль формы сигнала пьезоэффекта осуществляется на выходе усилителя с помощью осциллографа (поз.IV). Необходимое для работы АЦП преобразование переменного сигнала в постоянное напряжение выполняется стандартным милливольт-

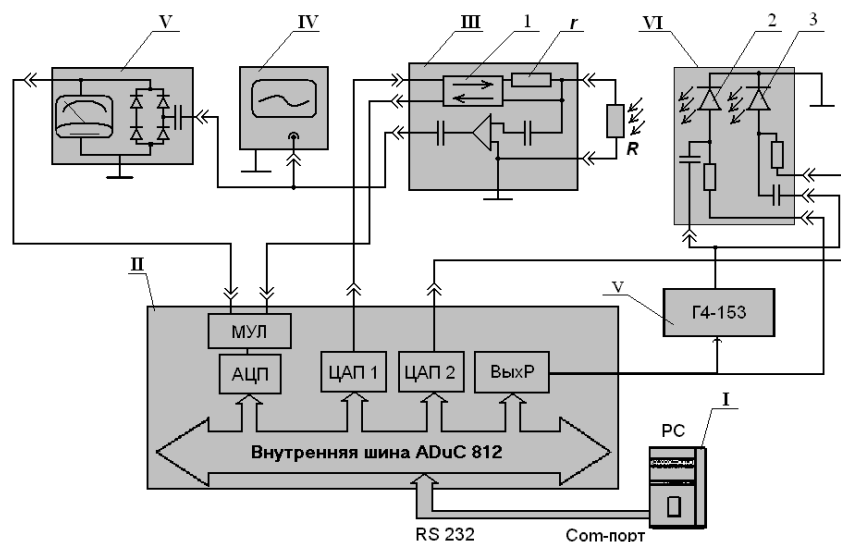


Рис.5

вольтметром (поз.V) типа ВЗ-38Б, выполняющего функцию квадратичного детектора. Постоянное напряжение подается на пирозлемент с ЦАП1 через буферный каскад (поз.1) и нагрузочное сопротивление  $r$ . Величина постоянного напряжения, действующего на пирозлементе  $R$ , измеряется с помощью АЦП. Для исключения влияния входного сопротивления мультиплексора и АЦП на работу пирозлемента измерения падения напряжения на нем производится через второй буферный каскад (поз.1).

**Оптическая часть.** В данной работе освещение пирозлектрика может осуществляться с помощью оптического блока (поз.VI), включающего в свой состав блок светодиодов (поз.2), позволяющего получать излучение зеленого (0,55 мкм), красного (0,64 мкм) и инфракрасного спектров (0,91 мкм большой и малой мощности), или с помощью полупроводникового лазера (поз.3) с длиной волны излучения 0.65 мкм. Необходимое для их работы напряжение прямого смещения подается с одного бита выходного регистра (для светодиодов) или с ЦАП2 (для полупроводникового лазера). Выбор такой схемы питания источников оптического излучения позволяет управлять их работой (включать и выключать) с помощью программ управления цифровыми модулями. Блок светодиодов представляет собой четырехпозиционный

металлический барабан, в каждом из положений которого в оптический тракт направляется излучение от одного из его четырех светодиодов. Модуляция оптического излучения производится с помощью стандартного генератора Г4-153 (поз.VII), выходные параметры которого могут изменяться выставлением двоичного кода на его разъеме управления, осуществляя тем самым программный режим работы генератора. Полярность прикладываемого к светодиодам и полупроводниковому лазеру постоянного напряжения соответствует их прямой полярности. Амплитуда переменного напряжения с генератора Г4-153 выставляется равной величине постоянного напряжения. Этим достигается 100% - ная модуляция генерируемого светового потока. Амплитуда и частота генерируемого переменного напряжения устанавливаются программно подачей девятиразрядного двоичного слова (последовательности из девяти нулей и единиц в виде постоянного напряжения) с выходных регистров на разъем цифрового управления генератора Г4-153.

**Программа управления.** Программа управления экспериментом находится на жестком диске персонального компьютера (I) и называется «**Пироэлектричество-лаб**». Она написана на языке «Turbo Pascal» со вставками на языке «Turbo Assembler» и содержит в себе блок описания переменных и процедур программы управления цифровыми модулями, команды управления измерениями и предварительной обработки результатов измерений, сообщения о выполняемых действиях и запросы на выполнения операций, а также процедуры по отображению результатов измерений на экране компьютера. Программа содержит весь сценарий эксперимента, который может изменяться по желанию оператора. Она позволяет производить выбор исходной конфигурации лабораторной установки, производить измерения параметров пироэлемента в зависимости от режима его работы и условий освещения, а также обрабатывать полученные данные и представлять



их в виде графиков на экране монитора с записью полученных результатов в память компьютера.

### **3.2. Задание к лабораторной работе**

Перед началом выполнения лабораторной работы студенты должны ознакомиться с теоретическим материалом по пирозлектрическим свойствам кристаллов, разобраться в принципах составления метрологического комплекса для экспериментального исследования ее свойств, а также иметь четкое представление о последовательности выполняемых операций при измерении характеристик пирозэффекта и вычислении из них его базовых параметров.

В данной работе необходимо измерить частотные и полевые зависимости пирозлектрического напряжения при различных значениях параметров, задающих условия измерения. Значения этих параметров следует получить в виде индивидуального задания у преподавателя.

1. При снятии частотной зависимости сигнал, подаваемый с генератора Г4-153 на светодиод или лазер, вызывает изменение интенсивности генерируемого оптического излучения. Поглощаясь в пирозлектрике, оно вызывает появление в нем фотонапряжения, которое регистрируется в виде переменного напряжения на частоте модуляции света. Это изменение регистрируется осциллографом, милливольтметром и отображается на экране компьютера. В данном эксперименте изменяемым параметром, задающим условия измерения, является напряжение смещения на пироэлементе.
2. При снятии полевой зависимости, где изменяемым параметром является частота модуляции оптического излучения, производится изменение напряжения, подаваемого на пироэлемент. Обе зависимости могут быть использованы для определения основных параметров пирозэффекта: времени

релаксации, квантовой эффективности внутреннего фотоэффекта, скорость генерации электронно-дырочных пар в полупроводнике.

### 3.3. Методические указания к выполнению работы

- 3.1. Перед началом работы установить на входе усилителя пироэлемент, изготовленный из кристалла, указанного преподавателем. Затем последовательно включить приборы лабораторной установки: сначала компьютер, затем источники питания, осциллограф, милливольтметр ВЗ-56 и генератор Г4-153 с помощью их тумблеров питания. Блок цифровых модулей включается в последнюю очередь. Его тумблер включения сетевого напряжения находится на задней стенке корпуса блока цифровых модулей.
- 3.2. Запустить программу «**Пироэлектричество-лаб.exe**», ярлык которой находится на рабочем столе компьютера. Если соединение компьютера с аппаратно-программным комплексом не нарушено, то программа выдаст сообщение об успешной его калибровке и перейдет в главное меню. Если этого не произошло, то следует проверить все подключения и перезапустить программу.
- 3.3. Для снятия полевой зависимости  $U_{\text{вх}} = U_{\text{вх}}(V)$  необходимо в главном меню программы выбрать пункт «*Измерение зависимости пироэффекта от напряжения смещения*». Далее, отвечая на запросы программы, выводимые в виде текстовых сообщений на монитор, установить необходимую частоту модуляции излучения и уровень засветки. Провести измерения для комбинаций значений частоты и уровня подсветки, указанных преподавателем.
- 3.4. Если в процессе измерения на милливольтметре ВЗ-56 зашкалит стрелка, необходимо изменить диапазон входного напряжения. Для этого следует произвести переключение положения входного аттенюатора вольтметра

на более высокое значение. Если на экране осциллографа будет обнаружено значительное искажение синусоидальной формы сигнала (происходит срез по верхнему или нижнему уровням), то следует произвести разбюстировку оптической части установки – уменьшить уровень падающего оптического излучения. Для этого надо отодвинуть столик с фоторезистором и усилителем на необходимое расстояние (0,5-2) см. Если же регистрируемое значение уровня фотосигнала длительное время меньше 0,1 В, то следует изменить диапазон входного аттенюатора на более низкий и добиться перемещением столика с пироэлектриком большей интенсивности излучения, попадающего на него (контролируется по уровню сигнала на выходе усилителя, например, на осциллографе). В любом из вышеуказанных случаев для снятия правильных характеристик пироэффекта измерения необходимо повторить, перезапустив выбранный пункт меню.

- 3.5. Полученные результаты каждого измерения сохранить на компьютере для дальнейшей обработки и анализа, что делается выбором соответствующей строки главного меню программы измерения.
- 3.6. Для снятия частотной зависимости пироэффекта необходимо в меню выбрать пункт *«Измерение зависимости пироэффекта от частоты модуляции»* и далее по запросам программы установить необходимое напряжение смещения, уровень засветки и величину задержки между переключениями частоты на генераторе. Провести измерения для трех различных значений напряжения смещения, указанных преподавателем. Время задержки между переключениями генератора должно быть одинаково для всех трех опытов и равно 150-200 мс.
- 3.7. Выключить источник оптического излучения и повторить измерения шумового напряжения пироэффекта, повторив пункты 3.3 – 3.5. Для снятия частотной характеристики шума необходимо воспользоваться селективным нановольтметром «Unipan 237»

- 3.8. Сохранить результаты каждого опыта на компьютере для дальнейшей обработки и анализа.
- 3.9. Скопировать на свою дискету полученные числовые массивы.
- 3.10. Выйти из программы (пункт меню «Выход») и выключить установку.

#### **4. ТРЕБОВАНИЯ К СОСТАВЛЕНИЮ И ОФОРМЛЕНИЮ ОТЧЕТА**

4.1. Отчет по лабораторной работе в обязательном порядке должен содержать следующие разделы:

- цель лабораторной работы,
- теоретическая часть,
- описание экспериментальной установки,
- конкретные данные на выполнение лабораторной работы,
- полученные экспериментальные результаты в виде графиков полевых и частотных зависимостей пироэффекта, а также его шума;
- детальное описание расчета параметров пироэлектрика из полученных зависимостей,
- обсуждение полученных результатов и их сравнение с литературными данными.

4.2. Отчет должен быть набран в редакторе Word и представлен в скрепленном виде. Схемы и графики выполнены в графическом редакторе и вставлены в текст отчета. Рекомендуемые параметры для набора текста: шрифт Arial – 12, поля со всех сторон по 2 см, одиночный интервал между строк.

4.3. При выполнении лабораторной работы несколькими студентами в конце отчета указывается конкретное участие каждого в выполнении работы.

4.4. В соответствии с рейтинговой системой качество выполнения лабораторной работы и оформления отчета оценивается в баллах, которые суммируются с баллами по контрольным работам.

## 5. ЛИТЕРАТУРА

1. Ю.И.Сиротин, М.П. Шаскольская. Основы кристаллофизики. М: Наука, 1979. - 640 с.
2. Дж Най. Физические свойства кристаллов. - М.: Мир, - 1967. - 388с.
3. В.Н Давыдов. Материалы электронной техники и методы их анализа. Томск, В - Спектр. - 2011. - 135 с.
4. А.С.Сонин, Б.А.Струков. Введение в сегнетоэлектричество. М, Наука, 1970.
5. И.С. Желудев. Физика кристаллических диэлектриков. М., 1968.
6. Б.А. Струков, А.П. Леванюк. Физические основы сегнетоэлектрических явлений в кристаллах. М., 1999.
7. Г.А. Смоленский, Н.Н. Крайник. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. М., 1968.
8. В.М. Рудяк. Сегнетоэлектрические кристаллы. М., 1980.
9. В.К. Новик, Н.Г. Гаврилова. Пироэлектрические преобразователи. М., 1970.
10. С.Н. Дрождин. Физические свойства пироэлектриков. М., 1998.