

## ДИНАМИЧЕСКИЙ ПИРОЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ В КЕРАМИКЕ PMN-20PT

© 2017 г. К.С. ПЕТРОСЯН<sup>1</sup>, А.В. СОЛНЫШКИН<sup>1</sup>, И.Н. КИСЛОВА<sup>1</sup>, Д.А. КИСЕЛЕВ<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Тверской государственной университет,

<sup>2</sup>Национальный исследовательский технический университет «МИСиС», г. Москва  
e-mail: p.qristine@mail.ru

### Введение

Сегнетоэлектрические твердые растворы магнониобата свинца – титаната свинца  $(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$  (PMN-PT) представляют большой интерес для ученых и инженеров, так как они демонстрируют чрезвычайно высокие пиро- и пьезоэлектрические, электрооптические свойства, которые делают их потенциальными кандидатами для целого ряда технологий в области детектирования механических и тепловых воздействий, приведения в действие различных устройств, направляющих волн и т.д. Функциональные свойства этих материалов определяются их составом, ориентацией и доменной структурой.

PMN – PT является сегнетоэлектриком-релаксором, то есть имеет размытый по температуре фазовый переход [1], что обеспечивает особые свойства, например, высокую диэлектрическую проницаемость, высокий электрострикционный коэффициент (эффект изменения линейных размеров вещества при приложении к нему электрического поля). Несмотря на интенсивное исследование свойств магнониобата свинца – титаната свинца, ряд эффектов в этом материале изучен в недостаточной степени, в частности, имеется недостаточно информации о динамических пироэлектрических свойствах этих соединений [2].

В настоящей работе исследованы пироэлектрические свойства керамики твердых растворов на основе магнониобата свинца  $0,8 \text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3 - 0,2 \text{PbTiO}_3$  (PMN-20PT). Максимум низкочастотной диэлектрической проницаемости в PMN-20PT приходится на температуру ~ 350 К, что обеспечивает существование заметного пироэлектрического отклика на модулированное тепловое воздействие в достаточно широком интервале температур, включая комнатную, в отличие от магнониобата свинца (PMN).

### Объекты исследования и методики эксперимента

В качестве объектов исследования использованы образцы керамики магнониобата свинца с добавкой титаната свинца PMN-20PT. Керамические образцы имели форму дисков, толщина которых составляла 0.72 мм, диаметр равен 6 мм. На поверхность образцов методом вакуумного напыления наносились золотые электроды диаметром 5 мм.

Исследования пироэлектрических свойств керамических образцов выполнены динамическим методом при комнатной температуре. В качестве источника теплового потока использован гелий-неоновый лазер с длиной волны излучения, равной 6328 Å. Мощность излучения составила 40 мВт. Модуляция излучения осуществлялась импульсами прямоугольной формы в диапазоне частот от 0.1 – 20 Гц с помощью электромеханического прерывателя теплового потока. На образец керамики PMN-20PT, закрепленный специальным держателе, падал модулированный тепловой поток, вызывая пироэлектрический отклик. Для усиления сигнала использовался операционный усилитель с инвертирующим входом и сопротивлением обратной связи, равным 25 МОм. Усиленный отклик регистрировался платой сбора данных Ла-н150-14РС1, интегрированной в компьютер.

## Результаты исследования

Свежеизготовленные образцы керамики являлись неуниполярными, что обнаруживалось по отсутствию пирозлектрического отклика. Для исследования сегнетоэлектрических свойств выполнены исследования процессов переключения поляризации.

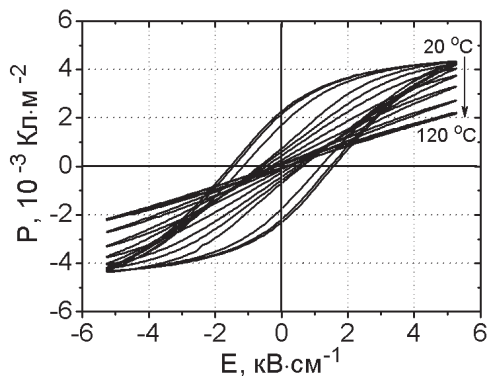


Рис. 1. Петли диэлектрического гистерезиса, полученные методом Сойлера-Тауэра для образцов керамики PMN-20PT.

На свежеприготовленных образцах керамики PMN-20PT толщиной 0,72 мм были получены петли диэлектрического гистерезиса в интервале температур  $20 \div 120 \text{ }^\circ\text{C}$  (рис. 1). В указанном температурном диапазоне для образца керамики PMN-20PT характеризуются наличием макроскопической переключаемой поляризации до температуры  $\sim 80^\circ\text{C}$ .

После воздействия переменного электрического поля исследуемые образцы обнаруживают заметный пирозлектрический отклик, регистрируемый динамическим методом.

На рис. 2 представлены формы пирозлектрического отклика, обусловленного воздействием теплового потока как на одну, так и на другую поверхность образца после поворота его в держателе на  $180^\circ$ .

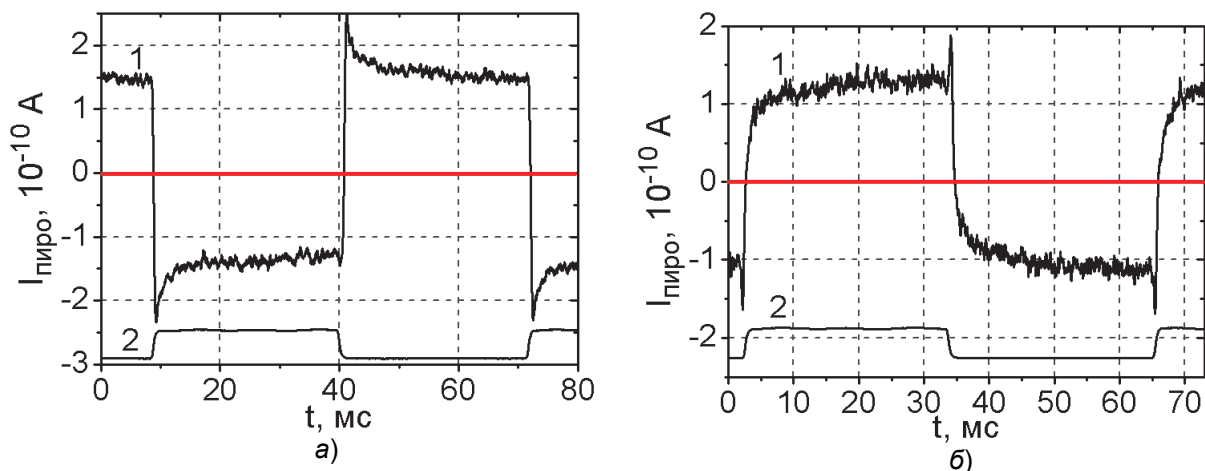


Рис. 2. Осциллограммы пирозлектрического отклика, регистрируемого при воздействии модулированного теплового потока как на одну (а), так и на другую (б) поверхности образца керамики PMN-20PT: 1 – пирозлектрический ток, 2 – опорный сигнал, воспроизводящий форму тепловых импульсов. Частота модуляции теплового потока 15 Гц. Температура измерения – комнатная.

Пирозлектрический отклик керамики PMN-20PT показывает, что устойчивым поляризованным состоянием обладает весь объем образца, однако поляризация по его толщине неоднородна. Вблизи поверхности с выходом « $\rightarrow$ »  $\vec{P}$  существует слой, поляризация которого по величине больше, чем в остальном объеме образца, причем ее направление совпадает с направлением вектора  $\vec{P}$  внутри образца. В приэлектродной области, локализованной вблизи противоположной поверхности, существует слой со встречной поляризацией, направленной противоположно вектору поляризации  $\vec{P}$ , соответствующей основному объему образца.

Для анализа наблюдаемых результатов рассмотрим модель, предложенную в работе [3], где аналитически рассмотрены возможности динамического пирозлектрического метода [4] для исследования поверхностного слоя и определены режимы работы, при которых данный метод может давать достоверную информацию о неоднородном распределении поляризации по толщине образца.

Рассматривается прямоугольная сегнетоэлектрическая пластинка с размерами  $a \sim b \gg l$  ( $l$  – толщина кристалла), находящаяся под периодическим воздействием прямоугольных импульсов теплового излучения. Зная зависимость изменения температуры  $\Theta(x, t)$  от толщины образца в каждый момент времени периода облучения, можно рассчитать величину пирозлектрического тока, возникающего в результате такого воздействия.

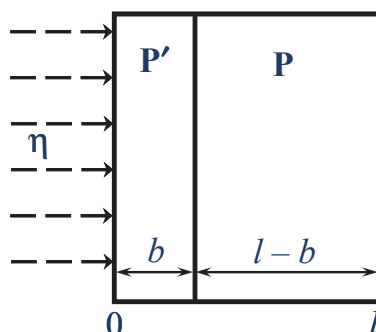


Рис. 3. Модель двухслойной сегнетоэлектрической пластины.

Расчет пиросигналов проведен для двухслойного образца (рис. 3). Введены обозначения:  $P$  и  $P'$  – однородные поляризации в слоях,  $b$  – толщина облучаемого слоя; направление облучения указано пунктирными стрелками. Предположив, что образец короткозамкнут

$$\int_0^l E(x) dx = 0, \quad (1)$$

его сопротивление достаточно велико ( $RC \gg \tau_1$ ), а диэлектрическая проницаемость для обеих частей одинакова и слабо зависит от температуры, получим следующее выражение для пирозлектрического тока:

$$i = S \frac{d\sigma}{dt} = -S\beta \left[ \int_0^1 \frac{\partial \Theta(x, t)}{\partial t} dx + (\xi - 1) \int_0^\delta \frac{\partial \Theta(x, t)}{\partial t} dx \right], \quad (2)$$

где  $S$  – площадь пластины,  $\sigma$  – поверхностная плотность связанных зарядов,  $\xi = \frac{P'}{P}$ ,

$\beta = \frac{P(T)}{2(T_c - T)}$ ,  $\delta = \frac{b}{l}$ ,  $T$  – температура,  $T_c$  – температура Кюри.

Расчет зависимости пирозлектрического тока от времени при воздействии теплового потока как на одну, так и на противоположную поверхности образца выполнен с помощью программы Mathcad.

Для определения толщины и пирозлектрического коэффициента приповерхностных слоев в керамике PMN-20PT выполнен расчет временной зависимости пирозлектрического тока  $I_{\text{пиро}}(t)$  в рамках двухслойной модели согласно уравнениям (1) и (2). Результаты расчета временной зависимости пирозлектрического тока  $I_{\text{пиро}}(t)$  для образца керамики PMN-20PT представлены на рис. 4.

На вставках к рисунку схематично изображена геометрия образца и обозначены слои с различной поляризацией:  $l$  – толщина образца,  $b_1$  и  $b_3$  – толщина приповерхностных слоев, обладающих поляризацией  $\vec{P}_1$  и  $\vec{P}_3$ , соответственно,  $\vec{P}_2$  и  $\gamma_2$  – поляризация и пироккоэффициент основного объема образца,  $\gamma_1$  и  $\gamma_3$  – пирозлектрические коэффициенты приэлектродных слоев. При вычислениях использованы следующие величины тепловых характеристик и плотности:  $K = 0,92 \text{ Вт}\cdot\text{м}^{-1}\text{К}^{-1}$ ,  $c = 310 \text{ Дж}\cdot\text{К}^{-1}\text{кг}^{-1}$ ,  $\rho = 8000 \text{ кг}\cdot\text{м}^{-3}$  [5]. Расчет  $I_{\text{пиро}}(t)$  для образца PMN-20PT выполненный при значениях параметров:  $b_1 = b_3 = 20 \text{ мкм}$ ,  $\gamma_1 = 9,8 \cdot 10^{-5} \text{ Кл}\cdot\text{м}^{-2}\text{К}^{-1}$ ,  $\gamma_2 = 7,0 \cdot 10^{-5} \text{ Кл}\cdot\text{м}^{-2}\text{К}^{-1}$ ,  $\gamma_3 = 2,4 \cdot 10^{-5} \text{ Кл}\cdot\text{м}^{-2}\text{К}^{-1}$ .

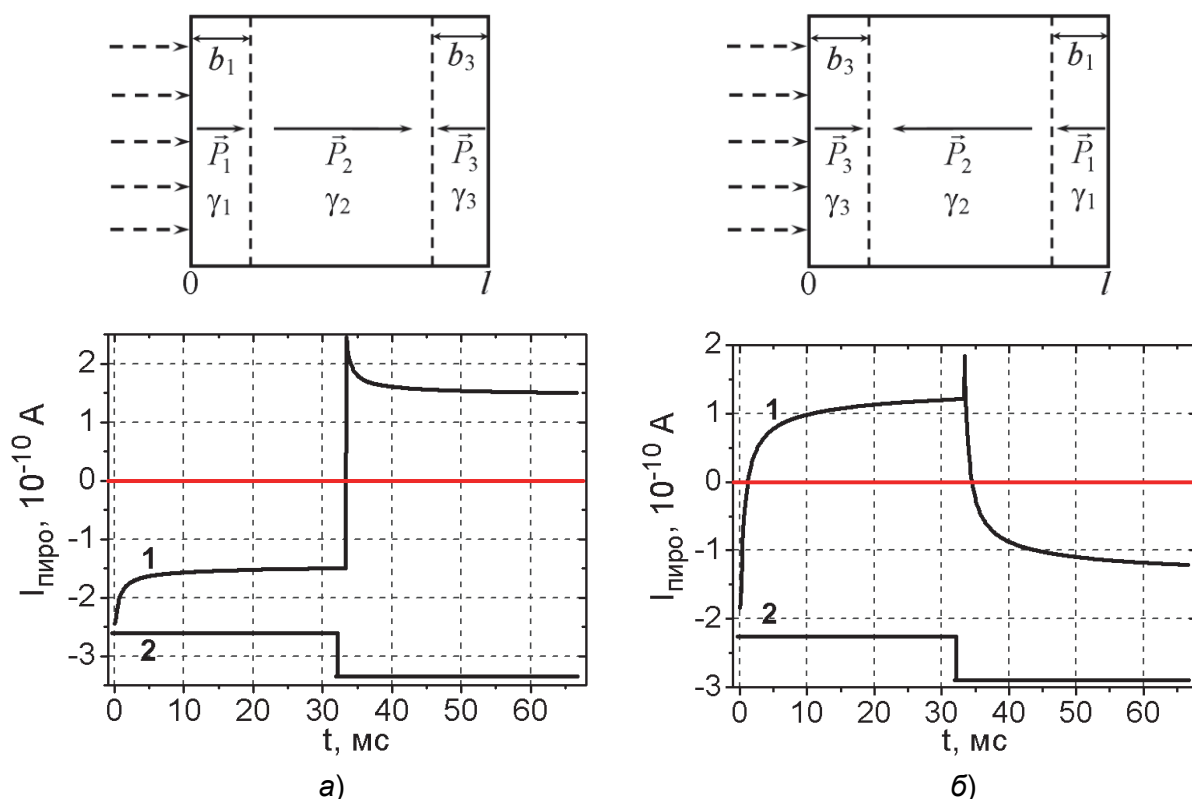


Рис. 4. Временные зависимости пирозлектрического отклика, рассчитанные для керамики PMN-20PT при воздействии теплового потока как на одну (а), так и другую (б) стороны образца: 1 – пирозлектрический ток, 2 – форма теплового импульса. Частота модуляции теплового потока 15 Гц.

Наличие начальных выбросов пирозлектрического тока как в момент начала теплового импульса, так и по его окончании можно качественно объяснить появлением в приповерхностном слое керамики «замороженной» части объема образца с неориентируемой компонентой поляризации  $P_0 \neq 0$ .

Таким образом, в PMN-20PT после воздействия переменного электрического поля в приповерхностной области формируются слои с «замороженной» встречной поляризацией.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Blink R.* Advanced Ferroelectricity. Oxford University Press, – 2011. – 257 p.
2. Yanxue Tang, Shujun Zhang, a) Zongyang Shen, Wenhua Jiang, Jun Luo, Raffi Sahul and Thomas R. Shrout. Primary and secondary pyroelectric coefficients of rhombohedral and tetragonal single-domain relaxor-PbTiO<sub>3</sub> single crystals // J. Appl. Phys. – 2013. V. 114, 084105.
3. Захаров Ю.Н., Гах С.Г., Бородин В.З. и др. Состояние поляризации в поверхностном слое униполярного кристалла и пирозлектрические сигналы // Межвузовский сборник «Полупроводники-сегнетоэлектрики». Ростов-на-Дону: РГУ. – 1973. Вып. 1. С. 133 – 138.
4. Солнышкин А.В. Пирозлектрический и фотовольтаический эффекты в неоднородных сегнетоэлектрических структурах // Дис. д-ра физ.-мат. наук. – Тверь: ТвГУ, – 2012. – 338 с.
5. Tachibana M., Kolodiaznyi T., Takayama-Muromachi E. Thermal conductivity of perovskite ferroelectrics // Appl. Phys. Lett. – 2008. V. 93. 092902.