

УДК 537.226

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЕ ПИРОЭЛЕКТРИЧЕСТВО НЕСЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ДИЭЛЕКТРИКОВ

Я. О. ШАБЛОВСКИЙ

*Учреждение образования «Гомельский государственный
технический университет имени П. О. Сухого»,
Республика Беларусь*

Введение

Пироэлектрический эффект является важнейшим следствием и одновременно наиболее наглядным доказательством полярности структуры кристаллического материала. Тем не менее, длительное время пироэлектрики, т. е. кристаллы с полярной структурой, рассматривались как лишь разновидность пьезоэлектриков – кристаллов с ацентричной структурой [1]. Во второй половине прошлого века исследование пироэлектричества приобрело самостоятельное значение. Однако при этом внимание исследователей сосредоточилось на полиморфных пироэлектриках (сегнетоэлектриках). По этой причине известные модели пироэлектрической поляризации (см., например, [2]), нацеленные на истолкование закономерностей ее возникновения при переходе кристалла из неполярной структурной модификации в полярную, неприменимы в далекой от точек сегнетоэлектрических переходов области низких температур ($T < 70^\circ\text{K}$) и тем более непригодны для описания свойств линейных (несегнетоэлектрических) пироэлектриков. Цель настоящей работы – теоретическое исследование закономерностей низкотемпературной поляризации несегнетоэлектрических пироэлектриков.

Исходные положения

Дальнейшее рассмотрение опирается на гипотезу, заключенную в положениях I–III.

I. В кристаллической решетке пироэлектрика можно выделить две подсистемы структурных единиц:

- 1) неполярный остов кристаллической решетки;
- 2) подрешетка пироактивных структурных элементов (ПАСЭ).

II. При температуре $T = 0$ ПАСЭ занимают положения, кристаллографически эквивалентные положениям структурных единиц остова. При $T > 0$ ПАСЭ находятся в «поляризованном» состоянии: каждый из них обладает дипольным моментом P° .

III. Перестройка кристаллической решетки пироэлектрика при переходе его ПАСЭ из состояния $P^\circ|_{T=0} = 0$ в состояние $P^\circ|_{T>0} > 0$ – псевдополиморфное превращение, равноценное переходу кристалла из неполярной структурной модификации, существующей при $T = 0$, в устойчивую при $T > 0$ модификацию с полярной структурой. При этом пироэлектрическая поляризация

$$P = - \left(\frac{\partial \varphi_P}{\partial E} \right)_{T|_{E=0}}, \quad (1)$$

где E – напряженность электрического поля; φ_p – аддитивное приращение термодинамического потенциала кристалла, вносимое полярным упорядочением ПАСЭ.

Результаты и их обсуждение

Будем отождествлять кристалл с системой N структурных ячеек – фрагментов кристаллической решетки, свойства каждого из которых кристаллохимически тождественны свойствам кристалла в целом¹. Без ограничения общности можно принять, что каждая структурная ячейка содержит один ПАСЭ, т. е. электрический момент структурной ячейки равен P° . Поскольку мы рассматриваем несегнетоэлектрические пироэлектрики, функцию $P^\circ(T)$ можно предполагать монотонной и при низких температурах разложить в ряд Маклорена:

$$P^\circ = \tilde{a}T + a^\circ T^2 + b^\circ T^3 + \dots \quad (2)$$

Можно формально считать, что пироэлектрическая поляризация складывается из первичной ($P^{(I)}$) и вторичной ($P^{(II)}$) поляризации:

$$P = P^{(I)} + P^{(II)}.$$

Первое слагаемое в этом выражении соответствует пироэлектрической поляризации гипотетического «зажатого» кристалла, нагрев и охлаждение которого происходят при сохранении неизменными его формы и объема. Второе слагаемое обусловлено поляризацией за счет пьезоэлектрического эффекта, вызванного термической деформацией кристалла. Поляризация зажатого кристалла ($P^{(II)} = 0$) выразится в виде:

$$P = P^{(I)} = NP^\circ. \quad (3)$$

Следовательно, для пироэлектрического коэффициента $\Pi = (\partial P / \partial T)_{E=0}$ зажатого кристалла будем иметь:

$$\Pi = N \left(\frac{\partial P^\circ}{\partial T} \right)_{E=0}. \quad (4)$$

Из теоремы Нернста следует, что

$$\Pi|_{T=0} = 0. \quad (5)$$

С учетом (4) и (5) в разложении (2) мы должны принять $\tilde{a} \equiv 0$. Тогда, ограничившись в упомянутом разложении выписанными слагаемыми, для линейных пироэлектриков будем иметь:

$$P^\circ \approx a^\circ T^2 + b^\circ T^3, \quad (6)$$

где a° и b° – константы.

Основываясь на предполагаемой аналогии между полиморфным превращением и пироэлектрической поляризацией кристалла, представим энтропию S_p подрешетки ПАСЭ в виде суммы:

¹В зависимости от типа кристаллической решетки такой фрагмент тождествен элементарной ячейке либо кратен ей.

$$S_p = [S_p] + \{S_p\}. \quad (7)$$

«Регулярная» составляющая $[S_p]$ соответствует энтропии, которую имела бы под-решетка ПАСЭ при тех же значениях T и E в отсутствие структурной перестройки. «Аномальная» составляющая $\{S_p\}$ выражает вклад, вносимый псевдополиморфным превращением. Число энергетических состояний, соответствующих положениям ПАСЭ при $T = 0$, постоянно. В то же время число поляризованных состояний ПАСЭ в структурной ячейке кристалла подчиняется больцмановскому распределению. Исходя из этого, составляющую $\{S_p\}$ при заданных T и E можно записать в виде:

$$\{S_p\} = N \kappa_B \ln \left(1 + N \exp \left(- \frac{w^\circ(T, E)}{\kappa_B T} \right) \right), \quad (8)$$

где

$$w^\circ = P^\circ(E^\circ + E), \quad (9)$$

E° – эффективное поле остова; κ_B – постоянная Больцмана. Величина w° подчиняется ограничению

$$\frac{w^\circ}{\kappa_B T} \ll 1,$$

т. к. в противном случае ПАСЭ не могут образовывать упорядоченную структуру. Благодаря этому составляющую $[S_p]$ можно разложить в ряд по степеням параметра

$$\frac{w^\circ}{\kappa_B T} :$$

$$[S_p] = [S_p]_0 + N \kappa_B \left(\frac{w^\circ}{\kappa_B T} + \dots \right), \quad (10)$$

где $[S_p]_0 = [S_p]_{w^\circ=0}$. Ограничившись в (10) линейным приближением, на основании (13) и (14) будем иметь:

$$S_p = [S_p]_0 + N \kappa_B \left[\frac{w^\circ}{\kappa_B T} + \ln \left(1 + N \exp \left(- \frac{w^\circ}{\kappa_B T} \right) \right) \right]. \quad (11)$$

Считая давление заданным, вносимое упорядочением ПАСЭ приращение термодинамического потенциала кристалла можно выразить равенством

$$\varphi_p = T S_p + f, \quad (12)$$

где f – некоторая функция давления, несущественная для нашего рассмотрения. Воспользовавшись соотношениями (1), (6), (9), (11) и (12), получим:

$$P \approx \frac{N T^2 (a^\circ + b^\circ T)}{1 + N \exp \left[- \frac{E^\circ T (a^\circ + b^\circ T)}{\kappa_B} \right]}, \quad (13)$$

$$\Pi \approx \frac{N T(a^\circ + b^\circ T)}{1 + N \exp\left[-\frac{E^\circ T(a^\circ + b^\circ T)}{\kappa_B}\right]}. \quad (14)$$

До сих пор подразумевалось, что при изменении температуры все ПАСЭ кристаллической решетки ведут себя одинаково. Такая изоморфность ПАСЭ в общем случае может нарушаться вследствие анизотропии термических деформаций решетки кристалла. Моделью линейного пирозлектрика с неизоморфными ПАСЭ может служить система, состоящая из остова решетки и двух пироактивных подрешеток, ПАСЭ которых имеют совпадающие по величине электрические моменты P° , но различаются направлениями этих моментов. Для пирозлектрика с неизоморфными ПАСЭ вместо (8)–(10) можно записать:

$$[S_P] = [S_P]_0 + \frac{N\kappa_B}{2} \left(\frac{w_+^\circ}{\kappa_B T} + \dots \right) + \frac{N\kappa_B}{2} \left(\frac{w_-^\circ}{\kappa_B T} + \dots \right), \quad (15)$$

$$\{S_P\} = \frac{N\kappa_B}{2} \left[\ln\left(1 + \frac{N}{2} \exp\left(-\frac{w_+^\circ}{\kappa_B T}\right)\right) + \ln\left(1 + \frac{N}{2} \exp\left(-\frac{w_-^\circ}{\kappa_B T}\right)\right) \right], \quad (16)$$

где

$$w_+^\circ = P^\circ(E_+^\circ + E); \quad w_-^\circ = P^\circ(E_-^\circ - E), \quad (17)$$

а нижние индексы «+» и «-» относят соответствующие величины к пироактивным подрешеткам с ориентацией электрических моментов их ПАСЭ по направлению поляризации кристалла и против этого направления. Тогда из (1), (7), (15)–(17) получим для пирозлектрика с неизоморфными ПАСЭ:

$$P \approx N T^2(a^\circ + b^\circ T) \left(\frac{1}{F_+^\circ} - \frac{1}{F_-^\circ} \right), \quad (18)$$

$$\Pi \approx N T(a^\circ + b^\circ T) \left(\frac{1}{F_+^\circ} - \frac{1}{F_-^\circ} \right), \quad (19)$$

где

$$F_+^\circ = 1 + \frac{N}{2} \exp\left[-\frac{E_+^\circ T(a^\circ + b^\circ T)}{\kappa_B}\right]; \quad F_-^\circ = 1 + \frac{N}{2} \exp\left[-\frac{E_-^\circ T(a^\circ + b^\circ T)}{\kappa_B}\right].$$

Формулы (13), (14) и (18), (19) дают приближенные выражения температурных зависимостей пирозлектрической поляризации и пирокоэффициента линейных пирозлектриков при низких температурах. К сожалению, количественное сопоставление этих выражений с результатами экспериментальных наблюдений на современном этапе невозможно ввиду отсутствия в литературе соответствующих данных². Прямое измерение пирозлектрической поляризации затрудняется тем, что спонтанно

²Имеющиеся в литературе экспериментальные данные о свойствах линейных пирозлектриков столь скудны, что при расчетах некоторых типов пирозлектрических преобразователей до сих пор используются результаты измерений, проведенных Аккерманом [3].

поляризованное состояние пьезоэлектрика, выдержанного при неизменной температуре, внешне никак не проявляется, т. к. связанные заряды спонтанной поляризации постепенно нейтрализуются свободными зарядами проводимости кристалла и (или) внешней среды. По этой причине экспериментальное определение P возможно только в присутствии электрического поля, когда общая поляризация P_{Σ} имеет пьезоэлектрическую и электроиндуцированную составляющие:

$$P_{\Sigma} = P + \varepsilon E,$$

где $\varepsilon = \varepsilon(T, E)$ – поляризуемость. Поскольку $P(T) = P_{\Sigma}|_{E=0}$, при заданной температуре T величина $P(T)$ определяется отрезком, отсекаемым поляризационной изотермой $P_E(E)$ на оси P_{Σ} . Для сегнетоэлектрика этот отрезок находят по петле диэлектрического гистерезиса, т. е. в процессе реполяризации кристалла реверсируемым полем. Линейные пьезоэлектрики не допускают реполяризации, но благодаря линейности их поляризационной изотермы величину P при заданной температуре T можно определить посредством экстраполяции в область значений $E \leq 0$ прямой, проведенной на плоскости (E, P_{Σ}) через точки с координатами (E_1, P_{Σ_1}) и (E_2, P_{Σ_2}) , где E_1 и E_2 – произвольно заданные напряженности статического электрического поля $E \parallel P$, а P_{Σ_1} и P_{Σ_2} – соответствующие им измеренные значения электроиндуцированной поляризации линейного пьезоэлектрика (рис. 1). К сожалению, такие измерения пока не проводились.

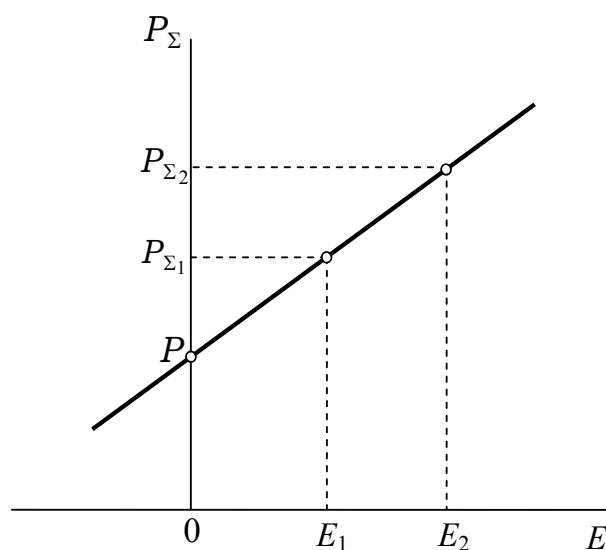


Рис. 1. Поляризационная изотерма линейного пьезоэлектрика (пояснения в тексте)

Заключение

Предложена феноменологическая модель поляризации несегнетоэлектрических пьезоэлектриков, опирающаяся на гипотезу, заключенную в положениях I–III. Ее применение позволило получить аналитические выражения низкотемпературных зависимостей поляризации и пьезокоэффициента несегнетоэлектрических пьезоэлектриков. При этом учтена возможность неизоморфной температурной эволюции структурной конфигурации пироактивных структурных элементов таких кристаллов. Проанализирована возможность косвенного экспериментального определения пирополяризации несегнетоэлектрических кристаллов.

Литература

1. Мэзон, У. Пьезоэлектрические кристаллы и их применение в ультразвуке / У. Мэзон. – Москва : Иностр. лит., 1952. – 412 с.
2. Струков, Б. А. Физические основы сегнетоэлектрических явлений в кристаллах / Б. А. Струков, А. П. Леванюк. – Москва : Наука, 1995. – 302 с.
3. Ackerman, W. // Annalen der Physik. – 1915. – Bd 46. – № 2. – S. 197–230.

Получено 02.10.2007 г.