

Низкотемпературное пирозлектричество в термодинамически неравновесных средах

В. К. Новик, Н. Д. Гаврилова

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, Физический факультет
Россия, 119899, г. Москва, Воробьевы горы
E-mail: novikmp@orc.ru

Статья поступила в редакцию 20 января 2000 г., после переработки 6 марта 2000 г.

Температурная зависимость пироккоэффициента $\gamma^{\sigma}(T)$ термодинамически равновесных пирозлектриков при $T \rightarrow 0$ изменяется в соответствии с теоремой Нернста по закону $\gamma^{\sigma}(T) \propto T^{m \geq 3}$, что для $T < 1,5$ К предопределяет резкий спад $\gamma^{\sigma}(T)$ и исключает эффективное техническое применение пирозлектриков. Экспериментально показано, что это фундаментальное ограничение не реализуется в термодинамически неравновесных полярных средах, для которых может быть справедливо $\gamma^{\sigma}(T) \equiv \text{const}$ при $T < 1,5$ К.

Температурна залежність пирокоефіцієнта $\gamma^{\sigma}(T)$ термодинамічно рівноважних піроелектриків при $T \rightarrow 0$ змінюється відповідно з теоремою Нернста по закону $\gamma^{\sigma}(T) \propto T^{m \geq 3}$, що для $T < 1,5$ визначає різкий спад $\gamma^{\sigma}(T)$ і виключає ефективне технічне застосування піроелектриків. Експериментально показано, що це фундаментальне обмеження не реалізується в термодинамічно нерівноважних полярних середовищах, для яких може бути справедливим $\gamma^{\sigma}(T) \equiv \text{const}$ при $T < 1,5$ К.

PACS: 77.70.+a

Введение

Низкотемпературное ($T < 4$ К) пирозлектричество в настоящее время привлекает к себе внимание рядом перспективных приложений, обусловленных, в частности, возможностью усиления тепловых сигналов. Уникальные свойства низкотемпературных ИК приемников [1] и детекторов α -частиц [2] были наглядно продемонстрированы даже на универсальных (неспециализированных для низких температур) пирозлектрических материалах. Снижение рабочих температур до $T < 2$ К, как предсказывает теория [3], позволяет улучшить характеристики этих преобразователей как минимум на порядок. Вместе с тем разработка материалов для этой температурной области сталкивается с фундаментальным препятствием — третьим законом термодинамики, в соответствии с которым преобразовательные свойства термодинамически равновесной полярной среды резко снижаются при $T \rightarrow 0$.

Эксперименты подтвердили эти закономерности. Некоторую надежду на преодоление этого барьера могли бы принести материалы с темпера-

турнозависимым зарядом диполей [4], но и для них имеющиеся теории [5] предсказывают спад преобразовательных свойств, правда замедленный. В статье приведены результаты экспериментов, которые открывают путь преодоления этого фундаментального барьера использованием термодинамически неравновесных полярных сред.

Теория

Из термодинамических соотношений для пирозлектрического эффекта неоднократно показано, что пирозлектрический коэффициент $\gamma^{\sigma}(T)$, измеренный при постоянном механическом напряжении, может быть представлен как сумма двух компонент

$$\gamma^{\sigma}(T) = \gamma^{\varepsilon}(T) + \gamma^{\delta}(T), \quad (1)$$

где $\gamma^{\varepsilon}(T)$ — первичный пироккоэффициент, который мог бы быть измерен при сохранении размеров и формы кристалла, т.е. при отсутствии температурной деформации, $\varepsilon = \text{const} = 0$; $\gamma^{\delta}(T)$ — вторичный (secondary) пироккоэффициент,

$$\gamma^s(T) = d_{ijk}^{T,E}(T) c_{jklm}^{T,E}(T) \alpha_{lm}^{\sigma,E}(T).$$

Здесь $d_{ijk}^{T,E}$, $c_{jklm}^{T,E}$, $\alpha_{lm}^{\sigma,E}$ — соответственно коэффициенты пьезоэлектрические, упругой жесткости и теплового расширения, суммирование производится по всем повторяющимся индексам; i — направление, параллельное спонтанной поляризации; E — электрическое поле.

Принято считать, что общие феноменологические теории могут быть развиты лишь для компоненты $\gamma^e(T)$, поскольку второе слагаемое $\gamma^s(T)$, содержащее значительное, особенно для пониженных симметрий, число температурнозависимых компонент, отражает индивидуальные свойства кристаллов.

Условия термодинамической стабильности (целостности) кристалла [6] и третий закон термодинамики [7] накладывают ограничения на тип зависимости $\gamma^e(T)$ при $T \rightarrow 0$ для $T \leq 0,1\Theta_D$ (Θ_D — температура Дебая).

Согласно [6], должно выполняться условие

$$|\gamma^e(T)| < \beta T, \quad (2)$$

где β — постоянный коэффициент. В работе [7] приведена зависимость

$$|\gamma^e(T)| \propto T^n \text{ при } n \geq 3. \quad (3)$$

Отсюда для *термодинамически равновесных* полярных сред при $T \rightarrow 0$ температурная зависимость первичного пирокоэффициента должна быть кубической или более высоких степеней.

Для *термодинамически неравновесных* полярных сред при $T \rightarrow 0$ может выполняться условие [8]

$$\gamma^s(T) = \text{const}. \quad (4)$$

Все экспериментально подтвержденные теории низкотемпературного пироэлектричества, как явления температурного изменения суммарного (из нескольких компонент) дипольного момента единицы объема (спонтанной поляризации $P_s^e(T)$ при неизменном объеме и форме), исходят из того, что температурное изменение дипольного момента любой компоненты осуществляется посредством только *пространственных смещений* зарядов, формирующих эти диполи, но не величины самих зарядов, остающихся постоянными при любом изменении температуры. Поскольку появилось [4] первое экспериментальное свидетельство температурного изменения также и зарядов при $T \geq 300$ К, целесообразно указать на теоретическую работу

[5], где рассматривается вклад в пироэлектричество диполей с температурнозависимым зарядом.

Известные экспериментальные факты указывают на участие в низкотемпературных *смещениях* заряженных структурных единиц лишь двух общих фундаментальных механизмов: *ангармонизма акустических и оптических колебаний решетки и смещения заряженных структурных единиц в асимметричных потенциальных ямах*.

Частные механизмы низкотемпературных структурных и магнитных фазовых переходов, проявляющиеся в пироэлектричестве, в настоящее время практически не изучены, их общепризнанные теории не созданы и обсуждаться не будут.

Ангармонизм

Температурная зависимость пирокоэффициента, обусловленная коллективным ангармонизмом акустических колебаний, имеет вид [9–12]

$$\gamma^e(T) = AD(\Theta_D/T), \quad (5a)$$

а обусловленная ангармонизмом отдельных полярных оптических мод [9,10,12–14]

$$\gamma^e(T) = \sum B_i E(\Theta_{E_i}/T), \quad (5b)$$

где $\gamma^e(T)$ — первичный пирокоэффициент; A и B_i — постоянные коэффициенты; $D(\Theta_D/T)$ и $E(\Theta_{E_i}/T)$ — функции Дебая и Эйнштейна удельной теплоемкости при постоянном объеме; Θ_D и Θ_{E_i} — соответствующие характеристические температуры; T — абсолютная температура.

Как неоднократно экспериментально показано, зависимости $\gamma^s(T)$ линейных пироэлектриков описываются выражением (5a), сегнетоэлектриков всех типов — (5b).

Смещение заряженных структурных единиц в асимметричных потенциальных ямах

При низких и сверхнизких температурах в тепловых и электрических свойствах полярных кристаллов отчетливо проявляются особенности потенциального рельефа с характерными значениями энергетического зазора (разности в глубинах соседних ям) $\delta \sim 1$ мэВ. В частности, наличие двух или нескольких ям в потенциальном поле элементов структуры решетки с подобной разностью глубин должно приводить при понижении температуры к смещениям их усредненного пространственного расположения вследствие упорядочения локализации этих элементов в потенциальных ямах.

Для описания проявлений этого механизма была использована модель Изинга в приближе-

нии среднего поля [15], которая, после оправданного для низких температур упрощения $\delta(T) = \delta(T=0 \text{ K}) = \text{const}$, позволяет выразить зависимость $\gamma^{\sigma}(T)$ в следующем виде:

$$\gamma^{\sigma}(T) = K \left(\frac{\delta/2k_B T}{\text{ch}(\delta/2k_B T)} \right)^2, \quad (6)$$

где K — постоянный коэффициент; k_B — постоянная Больцмана.

Выражения (5), (6) соответствуют термодинамическому условию (3) и, как очевидно из типа приведенных функций, предопределяют резкий спад значений пироккоэффициента при $T \rightarrow 0$.

Результаты экспериментальных исследований зависимостей $\gamma^{\sigma}(T)$ совершенных и реальных (с дефектами) линейных пирозлектриков ($\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [16]) и сегнетоэлектриков (триглицинульфат, LiTaO_3 , LiNbO_3 [17]; дигидрофосфат калия [18]) точно описываются выражениями (5), (6), и при $T \rightarrow 0$ получены (рис. 1, *a*, кривая 1) исчезающе малые значения пироккоэффициента $\gamma^{\sigma}(T < 2 \text{ K}) \leq 10^{-14} \text{ Кл}\cdot\text{см}^{-2}\cdot\text{К}^{-1}$ в полном соответствии с правилом Нернста для температурных производных.

Единственно возможным способом преодоления этого фундаментального запрета представляется создание термодинамически неравновесной полярной среды.

Интерес к искусственному формированию среды с зависимостью $\gamma^{\sigma}(T) \neq 0$ при $T \rightarrow 0$ стимулируется двумя причинами: чисто академической, т.е. интересом к пониманию и описанию свойств такой среды; прикладными материаловедческими целями.

В настоящее время определились два возможных в реализации типа неравновесных состояний: неравновесное по локализации заряженных элементов решетки, еще сохраняющих подвижность при $T \ll 4 \text{ K}$ (таким элементом решетки может быть только протон); неравновесное по внедренным извне зарядам, т.е. электрически индуцированное состояние (электрет). Плотность этих зарядов может быть очень велика (на порядки превосходить величину спонтанной поляризации), и ничтожное тепловое расширение определяет в этом случае приемлемое значение пироккоэффициента.

Эксперименты, проведенные в обоих вариантах, показывают принципиальную возможность получения зависимостей $\gamma^{\sigma}(T) \neq 0$ при $T \rightarrow 0$, точнее $\gamma^{\sigma}(T) \cong \text{const}$ при $T \rightarrow 0$.

На рис. 1, *a* представлена зависимость $\gamma^{\sigma}(T)$ монокристалла триглицинульфата, легированно-

го L , α -аланином и фосфором (АТГСФ), облученного γ -квантами общей дозой 35 Мрад. Появление в аппроксимации экспериментальных данных постоянной составляющей пироккоэффициента $\gamma_0^{\sigma}(T) = 3,6 \cdot 10^{-13} \text{ Кл}\cdot\text{см}^{-2}\cdot\text{К}^{-1}$ при $T \rightarrow 0$ объясняется температурным упорядочением делокализованных облучением протонов в множественных двух- или многомимимумных потенциальных ямах с энергетическим зазором $\delta(x, y, z) = (0-1) \text{ мэВ}$.

На рис. 1, *б* представлена зависимость $\gamma^{\sigma}(T)$ сегнетокерамики типа ЦТС-40, максимально сложной по составу из доступных авторам. Ап-

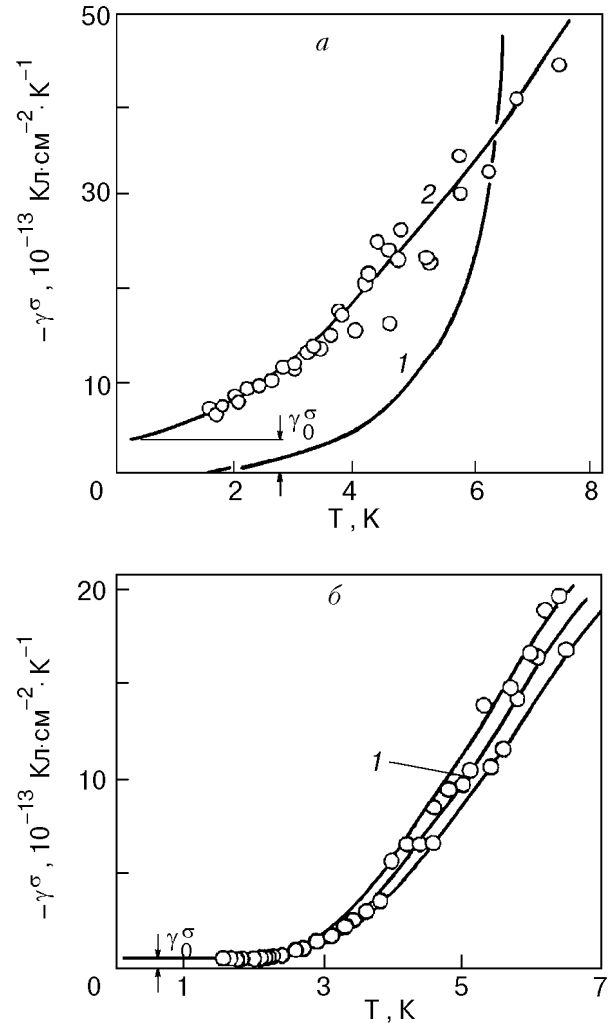


Рис. 1. Постоянная составляющая в зависимости $\gamma^{\sigma}(T)$ сегнетоэлектриков, содержащих неравновесную фазу. Монокристаллы группы ТГС: совершенный монокристалл ТГС (1); γ -облученный монокристалл АТГСФ, доза 35 Мрад (2) аппроксимация зависимостью $\gamma^{\sigma}(T) = (3,6 + 1,43T^{1,709} + \dots) \cdot 10^{-13} \text{ Кл}\cdot\text{см}^{-2}\cdot\text{К}^{-1}$ (*a*); сегнетокерамика типа ЦТС-40: кривая 1 — средняя линия коридора, охватывающего всю совокупность экспериментальных точек, представляет собой аппроксимацию зависимостью $\gamma^{\sigma}(T) = [0,5 + E(24 \text{ K}) + \dots] \cdot 10^{-13} \text{ Кл}\cdot\text{см}^{-2}\cdot\text{К}^{-1}$ (*б*).

проксимация экспериментальных данных в интервале температур 1,5–6 К (рис. 1,б) дает

$$\gamma^{\sigma}(T) = [0,5 + E(24 \text{ К}) + \dots] \cdot 10^{-13} [\text{Кл}\cdot\text{см}^{-2}\cdot\text{К}^{-1}] .$$

Присутствие в этой аппроксимации постоянной составляющей и эйнштейновских членов может быть интерпретировано как вклад в зависимость $\gamma^{\sigma}(T)$ только идеальной электретной фазы (заряженные границы зерен) и идеальной сегнетофазы (зерна керамики) без включения реакции промежуточной дефектной фазы. Представляется естественным связать с первой в зависимости $\gamma^{\sigma}(T)$ постоянную составляющую, со второй — эйнштейновские члены.

Материаловедческим критерием рабочего тела пироэлектрического преобразователя является отношение пирокоэффициента к удельной теплоемкости $\gamma^{\sigma}(T)/C_p(T)$.

Изучение зависимостей $C_p(T)$ полярных диэлектриков с дефектами при $T \rightarrow 0$ позволяет установить механизмы взаимодействия дефектов с решеткой. Если эти механизмы формируют зависимость $C_p(T) \sim T$ [19] и выполняется условие $\gamma^{\sigma}(T) \approx \text{const}$, то при $T \rightarrow 0$ отношение $\gamma^{\sigma}(T)/C_p(T)$ возрастает, т.е. улучшаются преобразовательные свойства пироэлектрика.

Отсюда следует, что для создания пироэлектрических материалов, эффективных в области $T \leq 1,5$ К, необходимо исследовать среды, в которых заметная часть объема или весь объем принадлежат к неравновесной структурной фазе.

В настоящее время известны изученные в той или иной мере в области гелиевых температур следующие типы таких материалов:

- γ -облученные дозой свыше 15 Мрад монокристаллы группы ТГС [20];
- поляризованные полимерные пленки [21];
- типовые сегнетокерамики [1] и полярные стеклокерамики [22];
- закаленные поляризованные сегнетоэлектрические стекла [23].

Принципиальный интерес представлял бы также поиск качественно новых пироэлектрических материалов с температурнозависимым при $T \leq 4$ К зарядом дипольных элементов структуры.

Заключение

Приведены фундаментальные причины, ограничивающие эффективное применение тра-

диционных пироэлектрических материалов при $T < 1,5$ К.

Для термодинамически неравновесных полярных сред, на которые не распространяется теорема Нернста, эти причины принципиально исключены. Иллюстративные эксперименты показали целесообразность использования таких сред. Перечислены основные типы термодинамически неравновесных полярных диэлектриков, перспективных по низкотемпературным пироэлектрическим свойствам.

1. F. Bordoni, P. Carelli, I. Modena, and G. L. Romani, *Infrared Phys.* **19**, 653 (1979).
2. T. E. Pfafman, M. Le Gros, E. Silver, J. Beerman, N. Mad-den, F. Goulding, and D. Landis, *J. Low Temp. Phys.* **93**, 721 (1993).
3. В. К. Новик, Н. Д. Гаврилова, Б. Н. Фельдман, *Пироэлектрические преобразователи*, Сов. Радио, Москва (1979).
4. V. Fonseca, P. Simon, and F. Gervias, *Abstr. 9th, Eur. Meet. on Ferroelectricity*, Praga, Aug. 1999, MO-P89, 115.
5. Y. Ohmura, P. J. Grout, and N. H. March, *J. Phys. Chem. Solids.* **42**, 323 (1981).
6. P. J. Grout, N. H. March, and T. L. Thorp, *J. Phys.* **8**, 2167 (1975).
7. R. Radebaugh, *Phys. Rev. Lett.* **40**, 572 (1978).
8. P. J. Grout, N. H. March, and Y. Ohmura, *Appl. Phys. Lett.* **32**, 453 (1978).
9. S. Boguslawski, *Phys. Zeitschrift* **15**, 805 (1914).
10. M. Born, *Atomtheorie des Festen Zustandes (Dynamik der Kristallgitter)*, B. G. Teubner, Leipzig, Berlin (1923).
11. B. Szigetti, *Phys. Rev. Lett.* **35**, 1532 (1975).
12. N. D. Gavrilova, E. G. Maksimov, V. K. Novik, and S. N. Drozhdin, *Ferroelectrics* **100**, 223 (1989).
13. S. Boguslawski, *Phys. Zeitschrift* **15**, 569 (1914).
14. M. E. Lines and A. M. Glass, *Phys. Rev. Lett.* **39**, 1362 (1977).
15. В. Ю. Галицкий, *ФТТ* **23**, 815 (1981).
16. А. Б. Есенгалиев, В. К. Новик, В. Н. Новиков, Н. Д. Гаврилова, *ФНТ* **18**, 395 (1992).
17. V. N. Novikov, V. K. Novik, A. B. Esengaliev, and N. D. Gavrilova, *Ferroelectrics* **118**, 59 (1991).
18. А. Б. Есенгалиев, В. К. Новик, В. Н. Новиков, Н. Д. Гаврилова, Н. П. Зайцева, А. М. Лотонов, С. В. Богатырева, *ФНТ* **18**, 1022 (1992).
19. I. Henning and E. Hegenbarth, *Ferroelectrics* **25**, 319 (1988).
20. А. Б. Есенгалиев, В. К. Новик, В. Н. Новиков, Н. Д. Гаврилова, С. Н. Дрождин, *ФНТ* **18**, 386 (1992).
21. R. W. Newsome and E. Y. Andrei, *Phys. Rev.* **B55**, 7264 (1997).
22. W. Xie, Z. Ding, and P. Zhang, *J. Amer. Ceram. Soc.* **79**, 3336 (1996).
23. A. M. Glass, M. E. Lines, K. Nassau, and J. W. Shiever, *Appl. Phys. Lett.* **31**, 249 (1977).

Low-temperature pyroelectricity in
thermodynamically nonequilibrium media

V. K. Novik and N. D. Gavrilova

The temperature dependence of the pyroelectric
coefficient, $\gamma^p(T)$ for thermodynamically equilibrium

pyroelectrics at $T \rightarrow 0$ is found to follow the law
 $\gamma^p(T) \propto T^{n \geq 3}$ according to the Nernst theorem. At
 $T < 1,5$ K this excludes the $\gamma^p(T)$ values effective for
technical applications. It is shown experimentally
that this fundamental limitation is not realized in
thermodynamically nonequilibrium polar media
where $\gamma^p(T) = \text{const}$ is reached at $T < 1.5$ K.