

## PYROELECTRIC MATERIALS: PROPERTIES AND APPLICATIONS

B. A. STRUKOV

*A short review of the nature of the pyroelectric phenomena in crystals is given. The simple model of anharmonic polar crystal with the temperature-dependent spontaneous polarization is considered, the special features of the pyroelectricity in ferroelectrics are discussed in relation with the phase transitions in these materials. The different applications of the effect in a sensor technology are described.*

**Статья посвящена краткому описанию сущности пирозлектрического эффекта в кристаллах. Рассмотрена простая модель ангармонического полярного кристалла с зависящей от температуры спонтанной поляризацией, а также особенности проявления пирозлектричества в сегнетоэлектриках в связи с наличием в них фазового перехода. Обсуждаются возможности практического использования эффекта в сенсорной технике.**

© Струков Б.А., 1998

## ПИРОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ: СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЯ

Б. А. СТРУКОВ

Московский государственный университет  
им. М.В. Ломоносова

### ВВЕДЕНИЕ

Известно много диэлектрических материалов, которые обладают электрической поляризацией при отсутствии внешнего электрического поля. Такие материалы называют пирозлектриками. Пирозлектрики можно выделить из огромной массы обычных диэлектриков по симметричному признаку: их симметрия должна быть достаточно низкой, чтобы в кристалле осталось хотя бы одно направление, которое не меняет знака под действием этих элементов. Такие направления (обычно это оси симметрии 2, 3, 4 или 6-го порядка) называют особенными полярными или полярными осями кристалла.

Наличие полярной оси в кристалле находит свое отражение как в его габитусе, так и в определенной асимметрии в расположении атомов (ионов) в кристаллической решетке — несовпадении центров тяжести положительных и отрицательных зарядов в элементарной ячейке [1]. Существование такой спонтанной (самопроизвольной) электрической поляризации приводит к появлению связанного электрического поверхностного заряда на гранях кристалла и обусловленного ими электрического поля. Это отличает пирозлектрики от обычных диэлектриков, которые могут приобретать поляризацию только во внешнем электрическом поле. Поэтому имеются основания назвать пирозлектрик активным диэлектриком, генерирующим собственное электрическое поле, для которого

$$\mathbf{P} = \mathbf{P}_0 + \varepsilon_0 \chi \mathbf{E}, \quad (1)$$

где  $\mathbf{P}_0$  — вектор спонтанной поляризации, второе слагаемое — поляризация, индуцированная внешним полем  $\mathbf{E}$  ( $\chi$  — диэлектрическая восприимчивость).

Отметим, что в термине “пирозлектрик” приставка “пиро-” происходит от греческого слова, означающего “огонь”, соответственно термин может быть расшифрован как “электризирующийся огнем”. Основное физическое явление, характерное для пирозлектриков, — это способность кристалла изменять свою спонтанную поляризацию при изменении температуры, в линейном приближении  $\Delta P = \gamma \Delta T$ , где  $\gamma$  — пирозлектрический коэффициент.

Термодинамический анализ пирозлектрического эффекта показал, что кристалл-пирозлектрик непременно обладает еще одним интересным свойством: его температура обратимо изменяется при наложении внешнего электрического поля. Этот эффект называется электрокалорическим, и его величина также определяется пирозлектрическим коэффициентом:

$$\Delta T = \frac{T\gamma E}{C}, \quad (2)$$

где  $C$  – теплоемкость кристалла,  $E$  – напряженность электрического поля.

Новейшая история пирозлектричества связана с обнаружением новых материалов, обладающих огромными значениями пирозлектрического коэффициента, и созданием на их основе нового поколения детекторов излучений, имеющих существенные преимущества перед существующими типами сенсорных устройств. В настоящее время пирозлектрическое материаловедение переживает своеобразный ренессанс, знаменующий новый этап в развитии этой области физики диэлектриков.

### ПРИРОДА ПИРОЭЛЕКТРИЧЕСТВА

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. 1, где 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 – электрический момент на единицу ее длины

$$P_0 = \frac{ql}{l + l'}, \quad (3)$$

где  $\pm q$  – заряды соседних атомов.

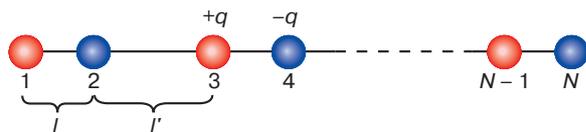


Рис. 1. Одномерная модель полярного диэлектрика

Если при каком-либо внешнем воздействии длина цепочки изменится так, что  $l$  увеличится на малую величину  $\Delta l$ , а  $l'$  – на  $\Delta l'$ , поляризация цепочки изменится:

$$\Delta P = \frac{q(l'\Delta l - l\Delta l')}{(l + l')^2}. \quad (4)$$

Существенно, что температурная зависимость величин, входящих в это выражение, появится только в предположении об ангармонизме действующих между атомами сил. Это означает, что в потенциальной энергии взаимодействующих ионов необходимо учитывать члены более высокой, чем квадратичная, степени по смещениям атомов:

$$\frac{a}{2}(\xi_{2n} - \xi_{2n-1})^2 - \frac{b}{3}(\xi_{2n} - \xi_{2n-1})^3 \quad (5)$$

для взаимодействия  $(2n - 1)$ -го и  $2n$ -го атомов и

$$\frac{a'}{2}(\xi_{2n+1} - \xi_{2n})^2 - \frac{b'}{3}(\xi_{2n+1} - \xi_{2n})^3 \quad (6)$$

для взаимодействия  $(2n + 1)$ -го и  $2n$ -го атомов. Здесь  $a, b, a', b'$  – постоянные коэффициенты,  $\xi_i$  – смещение  $i$ -го атома из положения равновесия. Считая в (5) и (6) вторые члены небольшими добавками к первым (это дает возможность применить теорию возмущений) и используя стандартный подход Гиббса для вычисления средних значений, имеем

$$\langle \Delta l \rangle = \frac{bk_B T}{a^2}, \quad (7)$$

$$\langle \Delta l' \rangle = \frac{b'k_B T}{a'^2}; \quad (8)$$

здесь  $k_B$  – постоянная Больцмана.

С учетом уравнения (4) получаем температурную зависимость спонтанной поляризации модели

$$\Delta P(T) = \frac{qk_B T(l'b/a^2 - lb'/a'^2)}{(l + l')^2} \quad (9)$$

и ее пирозлектрический коэффициент

$$\gamma = \frac{dP(T)}{dT} = \frac{qk_B(l'b/a^2 - lb'/a'^2)}{(l + l')^2}. \quad (10)$$

Обобщение на трехмерный случай состоит в предположении, что объемный кристалл состоит из параллельных цепочек, представленных на рис. 1. Если  $(l + l')/2$  – среднее межцепочечное расстояние, то на  $1 \text{ см}^2$  приходится  $4/(l + l')^2$  цепочек, и соответственно объемная поляризация будет получаться из одномерной простым домножением уравнения (9) на этот множитель.

Приведенный простой расчет иллюстрирует определяющее влияние ангармонических эффектов на величину пьроэлектрического коэффициента.

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

$$\Delta P(T) = \frac{qbN}{Va^2} h\nu \left\{ \exp\left(\frac{h\nu}{k_B T} - 1\right) \right\}^{-1}, \quad (11)$$

где  $V$  – объем кристалла,  $\nu$  – собственная частота колебаний ионов относительно положений равновесия,  $N$  – их полное число. Дифференцируя уравнение (11) по температуре, получаем для температурной зависимости пьроэлектрического коэффициента

$$\begin{aligned} \gamma &= \frac{qbN}{Va^2} \left(\frac{h\nu}{k_B T}\right)^2 \exp\frac{h\nu}{k_B T} \left\{ \exp\left(\frac{h\nu}{k_B T} - 1\right) \right\}^{-2} = \\ &= \frac{qbN}{Va^2} E\left(\frac{\Theta_E}{T}\right). \end{aligned} \quad (12)$$

Здесь  $E(\Theta_E/T)$  – функция Эйнштейна,  $\Theta_E = h\nu/k_B$  – температура Эйнштейна.

Видно, что, подобно теплоемкости в модели Эйнштейна,  $\gamma \rightarrow 0$  при  $T \rightarrow 0$  и при  $T \rightarrow \infty$  пьроэлектрический коэффициент стремится к постоянному значению, как при классическом описании, что в целом 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

$$\gamma = \gamma^D D\left(\frac{\Theta_D}{T}\right) + \sum_{i=1, \dots, r} \gamma_i^D E\left(\frac{\Theta_{E_i}}{T}\right), \quad (13)$$

где  $D$  – функция Дебая; температуры Эйнштейна  $\Theta_{E_i}$  соответствуют характеристическим частотам оптических колебаний кристалла числом  $r$ , которые определяются числом оптических ветвей в колебательном спектре кристалла.

## ПИРОЭЛЕКТРИЧЕСТВО В СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКАХ

Очевидно, что для практического использования пьроэлектрического эффекта необходимо иметь материалы с большими значениями пьроэлектрического коэффициента. Однако известные линейные пьроэлектрики, спонтанная поляризация в которых существует во всей области существования кристаллической фазы вплоть до температуры плавления, имеют весьма низкие значения пьроэлектрического коэффициента порядка  $10^{-5}$ – $10^{-4}$  Кл/(м<sup>2</sup>·К). Поэтому вопрос о практическом применении пьроэлект-

риков не вставал, пока не появились сегнетоэлектрические кристаллы (см. [1]), у которых спонтанная поляризация возникает при некоторой определенной температуре и сравнительно быстро увеличивается при ее понижении (рис. 2). Таким образом, в сегнетоэлектрических кристаллах спонтанная поляризация отсутствует в одной кристаллической модификации (параэлектрическая фаза,  $T > T_C$ ) и возникает в другой (сегнетоэлектрическая фаза,  $T < T_C$ ). Возможные физические причины сегнетоэлектрического фазового перехода при температуре  $T_C$  рассмотрены в [1]. Здесь отметим только, что из самых общих соображений следует, что вблизи  $T_C$  температурная зависимость спонтанной поляризации имеет следующий вид:

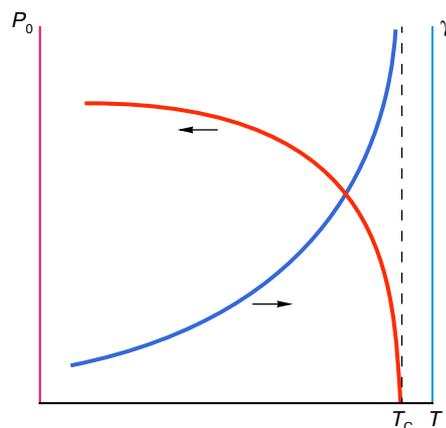
$$P_0 = A(T_C - T)^{1/2}. \quad (14)$$

Из этого соотношения следует, что в той температурной области, где выполняется (14), температурная зависимость пьроэлектрического коэффициента такова, что  $\gamma \rightarrow \infty$  при  $T \rightarrow T_C$ :

$$\gamma = \frac{1}{2} A (T - T_C)^{-1/2}. \quad (15)$$

Это означает принципиальную возможность получения материала со сколь угодно большим значением пьроэлектрического коэффициента.

Следует, однако, иметь в виду еще одно важное обстоятельство, отличающее сегнетоэлектрические кристаллы от линейных пьроэлектриков. Оно состоит в том, что ниже температуры фазового перехода сегнетоэлектрики разбиваются на области однородной электрической поляризации – домены, которые упакованы в объеме таким образом, что кристалл теряет макроскопическую поляризацию и, следовательно, пьроэлектрический эффект. Таким образом, несмотря на огромные значения



**Рис. 2.** Температурная зависимость спонтанной поляризации и пьроэлектрического коэффициента в сегнетоэлектрическом кристалле

пироэлектрического коэффициента в каждом домене, происходит практически полная компенсация поляризационных зарядов на поверхности кристалла.

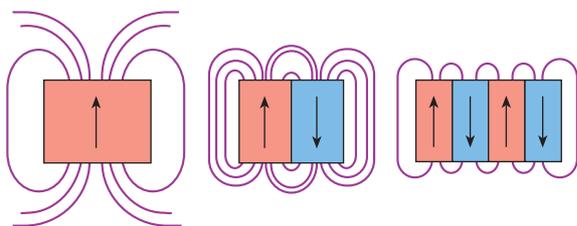
Причина появления доменов в сегнетоэлектриках связана в основном с уменьшением при этом полной энергии системы кристалл – окружающее его электрическое поле. Действительно, при однородной по всему кристаллическому образцу поляризации на его поверхностях возникают связанные электрические заряды, которые создают так называемое деполяризующее поле  $E^{деп}$ , наличие которого приводит к появлению дополнительной положительной энергии

$$W^{деп} = \frac{1}{2} \int \mathbf{D} E^{деп} dV, \quad (16)$$

где  $\mathbf{D}$  – вектор электрической индукции и интеграл берется по всему пространству. При разбиении кристалла на домены происходит уменьшение этой энергии, поскольку пространственная протяженность электрического поля уменьшается вследствие замыкания электрических силовых линий непосредственно вблизи поверхности кристалла (рис. 3). Процесс разбиения кристалла на домены заканчивается, когда уменьшение энергии электрического поля скомпенсируется положительным вкладом энергии доменных границ – пограничных слоев между доменами.

Доменная структура различных сегнетоэлектриков определяет в конечном счете все физические свойства макроскопических образцов. На рис. 4 представлена фотография доменов вблизи точки фазового перехода в кристаллах триглицинсульфата ( $T_c = 49^\circ\text{C}$ ). При размерах кристалла в несколько кубических миллиметров линейные размеры (ширина доменов) составляют величину порядка нескольких микрометров.

Для того чтобы сегнетоэлектрический кристалл приобрел пироэлектрические свойства, необходимо сделать его поляризацию однородной, а сам кристалл – монодоменным. Это оказывается возможным благодаря тому, что замечательным свойством



**Рис. 3.** Уменьшение пространственной протяженности деполяризующего электрического поля при возникновении доменной структуры в сегнетоэлектрическом кристалле

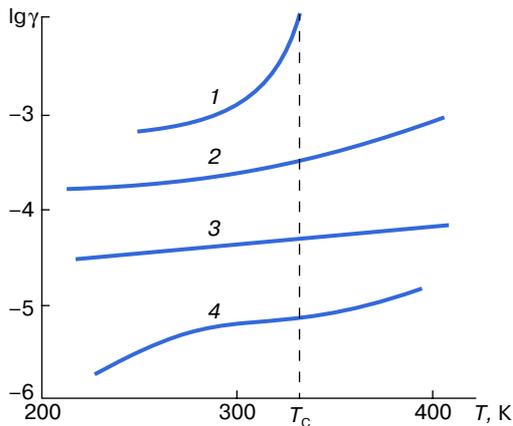


**Рис. 4.** Фотография доменной структуры сегнетоэлектрического триглицинсульфата после охлаждения через точку Кюри ( $T_c = 49^\circ$ )

сегнетоэлектриков является возможность переключения направления спонтанной поляризации внешним электрическим полем. Проблема, таким образом, состоит в том, чтобы создать и поддерживать монодоменное состояние, обеспечивающее максимальную величину пироэлектрического коэффициента. В статье [2] мы уже рассматривали некоторые возможности создания устойчивого монодоменного состояния – это введение в сегнетоэлектрическую матрицу полярных дефектов, создающих внутреннее смешивающее поле, постоянно подполяризующее кристалл. Такими примесями для кристаллов триглицинсульфата, например, являются полярные молекулы L-аланина [2]. В сегнетоэлектриках с достаточно высокой температурой Кюри ( $\text{LiNbO}_3$ ,  $T_c = 1000^\circ\text{C}$ ;  $\text{LiTaO}_3$ ,  $T_c = 665^\circ\text{C}$ ;  $\text{PbTiO}_3$ ,  $490^\circ\text{C}$ ; и др.) монодоменное состояние может быть получено при охлаждении кристалла в электрическом поле через точку Кюри до комнатной температуры. В таком случае монодоменное состояние может сохраняться сколь угодно долгое время. Кроме того, современная технология выращивания сегнетоэлектрических кристаллов располагает методиками, позволяющими фиксировать монодоменное состояние уже в процессе получения кристалла.

Важную группу пироэлектрических материалов составляют полярные пленочные полимеры типа поливинилиденфторида. После специальной обработки (механическое растяжение, охлаждение в электрическом поле) такие пленки приобретают спонтанную поляризацию и пироэлектрический эффект.

Широко используются также керамические сегнетоэлектрики на основе твердых растворов титаната свинца и цирконата свинца ( $\text{PbTiO}_3\text{--PbZrO}_3$ ) с различными добавками. Керамические образцы, охлажденные в электрическом поле с прохождением точки Кюри, сохраняют остаточную электрическую поляризацию, достаточную для их эффективного использования в качестве пироэлектрических элементов.

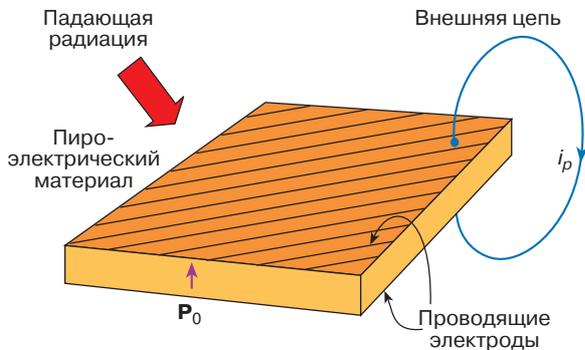


**Рис. 5.** Температурная зависимость пироэлектрического коэффициента для ряда материалов (в Кл/(м<sup>2</sup> · К)): 1 – триглицинсульфат; 2 – танталат лития; 3 – ниобат лития; 4 – линейный пироэлектрик турмалин

Для сравнения на рис. 5 представлены в полулогарифмическом масштабе температурные зависимости пироэлектрических коэффициентов для некоторых типичных сегнетоэлектриков, используемых в технике.

### ПРИМЕНЕНИЕ ПИРОЭЛЕКТРИКОВ

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 (рис. 6), на-



**Рис. 6.** Пироэлектрический детектор излучений

гревание на малую величину  $dT$  приведет к изменению связанного заряда на поверхности на  $dq$  и

$$\frac{dq}{S} = \frac{dP}{dT} dT.$$

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

$$i = S \frac{dP}{dT} \frac{dT}{dt} = S \gamma \frac{dT}{dt}. \quad (17)$$

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, быстродействие, способность к работе в области повышенных температур. Особенно перспективно применение пироэлектрических приемников в области частот ИК-диапазона. Они практически решают проблему детектирования потоков тепловой энергии малой мощности; измерения формы и мощности коротких ( $10^{-5}$ – $10^{-11}$  с) импульсов лазерного излучения; чувствительного контактного и бесконтактного измерения температуры (чувствительность пироэлектрических термометров достигает  $10^{-6}$  К).

В настоящее время широко обсуждается возможность применения пироэлектриков для прямого преобразования тепловой энергии в электрическую: переменный (с частотой  $\omega$ ) поток лучистой энергии вызывает переменный ток во внешней цепи пироэлектрического элемента. Хотя КПД подобного устройства уступает имеющимся способам преобразования энергии, для некоторых специальных применений данный способ преобразования является конкурентоспособным.

Особенно интересна уже реализованная возможность использования пироэлектрического эффекта для индикации пространственного распределения излучений в системах визуализации ИК-изображений (темновидение). Созданы пироэлектрические видиконы – тепловые передающие телевизионные трубки с пироэлектрической мишенью. Изображение теплового объекта проецируется на мишень, создавая на ней соответствующий зарядовый и потенциальный рельеф, который считывается при сканировании мишени электронным пучком. Создаваемое током электронного пучка электрическое напряжение управляет далее яркостью луча, воспроизводящего изображение объекта на телевизионном экране.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Работы по поиску и разработке новых пьезоэлектрических материалов, созданию устройств на их основе — активно развивающееся направление сегнетоэлектрического материаловедения. Описанные выше уникальные свойства пьезоэлектрических сегнетоэлектриков позволяют рассчитывать на создание на их основе нового поколения полифункциональных устройств различного назначения.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Струков Б.А. Сегнетоэлектричество в кристаллах и жидких кристаллах: природа явления, фазовые переходы, нетрадиционные состояния вещества // Соросовский Образовательный Журнал. 1996. № 4. С. 81–89.
2. Струков Б.А. Фазовые переходы в сегнетоэлектрических кристаллах с дефектами // Соросовский Образовательный Журнал. № 12. С. 95–101.

3. Струков Б.А., Леванюк А.Р. Физические основы сегнетоэлектрических явлений в кристаллах. М.: Физматлит, 1995.

4. Рез И.С., Поплаво Ю.М. Диэлектрики: Основные свойства и применения в электронике. М.: Радио и связь, 1989.

5. Новик В.К., Гаврилова Н.Д. и др. Пьезоэлектрические преобразователи. М.: Сов. радио, 1979.

\* \* \*

Борис Анатольевич Струков, профессор, доктор физико-математических наук, зав. кафедрой общей физики для естественных факультетов физического факультета Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова. Автор более 200 статей, книг, научно-популярных изданий по физике сегнетоэлектрических явлений и фазовых переходов в кристаллах.