

ЭФФЕКТ ПАССИВНОГО УСИЛЕНИЯ ПИРОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ТОКА В ТОНКИХ ПЛЕНКАХ НА ТЕПЛОПРОВОДЯЩЕЙ ПОДЛОЖКЕ

С. В. Яблонский^{a}, Э. А. Сото-Бустаманте^{b**}*

^a *Институт кристаллографии им. А. В. Шубникова Российской академии наук
119333, Москва, Россия*

^b *Universidad de Chile
1058, Santiago, Chile*

Поступила в редакцию 12 апреля 2010 г.

Как теоретически, так и экспериментально показано, что при регистрации модулированного излучения пироэлектрическим приемником в некоторой области частот модуляции происходит пассивное усиление пироэлектрического тока. Эффект усиления выражается в том, что ток, генерируемый тонкой пироэлектрической пленкой, лежащей на массивной теплопроводящей подложке, превышает таковой в свободно подвешенной пленке. Частотная зависимость пироэлектрического тока иллюстрируется на примере сегнетоэлектрического сополимера П(ВДФ-ТФЭ) 70 : 30, кристаллического пироэлектрика гуанидина и композиции ахирального жидкокристаллического полимера и его мономера PM6R14n-M6R14n 70 : 30.

1. ВВЕДЕНИЕ

Пироэлектрический эффект — это пример одного из термоэлектрических явлений, внешне проявляющихся как генерация тока или напряжения при изменении температуры [1]. В пироэлектрических приемниках, как правило, энергия квантов регистрируемого излучения недостаточна для возбуждения электронной подсистемы кристалла и лучистая мощность используется для увеличения колебательной энергии системы атомов, вследствие чего повышается температура и изменяется спонтанная поляризация, присущая пироэлектрическим материалам [2]. Коэффициент конверсии тепловой энергии в электрическую для пироэлектрического приемника без полевого смещения довольно мал и составляет 1 % [3]. Фундаментальная причина столь низкого КПД связана с тем, что энергия, расходуемая на нагрев кристаллической решетки, значительно превышает энергию, требующуюся для разрушения спонтанной поляризации. Большое внутреннее сопротивление пироэлектрического приемника также препятствует эффективной передаче электрической мощ-

ности от приемника к нагрузке (пироэлектрический приемник является генератором тока [4]). Одним из определяющих параметров приемников излучения является токовая чувствительность. Для пироэлектрических приемников она составляет величину порядка 1 мкА/Вт [5], что значительно ниже, чем токовая чувствительность фотонных приемников (1 А/Вт и более [6]).

В то же время пироэлектрические приемники обладают рядом существенных достоинств, которые и позволяют им успешно конкурировать с фотонными приемниками. Важным преимуществом является тот факт, что пироэлектрические приемники являются неселективными. Для них спектральная чувствительность на единицу падающей мощности зависит только от одного параметра — от излучательной способности приемной поверхности, которая на практике может быть близка к излучательной способности абсолютно черного тела, т. е. равна единице в широком спектральном интервале, например, от видимой до далекой инфракрасной области. Таким образом, пироэлектрические приемники, не требуя специального охлаждения, способны регистрировать оптические сигналы в спектральной области, недоступной для современных фотонных приемников. Следует отметить также скоростные характе-

*E-mail: yablonskii2005@yandex.ru

**E. A. Soto-Bustamante, E-mail: esotobrasil2005@gmail.com

ристики пирозлектрических приемников, позволяющие регистрировать быстрые процессы длительностью сотен пикосекунд [7].

Конструктивно пирозлектрический приемник представляет собой конденсатор, между обкладками которого находится пирозлектрически активное вещество. Как правило, конденсатор размещается на подложке, являющейся теплопроводом. Наличие подложки существенным образом влияет на низкочастотные характеристики приемника. Считается, что максимальная токовая чувствительность реализуется для свободно подвешенной пирозлектрической пленки, когда отсутствует канал отбора тепла, связанный с теплопроводностью подложки, т. е. подложка должна быть как можно тоньше [8].

В данной работе будет показано, что в случае пирозлектрической пленки на массивной теплопроводящей подложке всегда существует частотный интервал модуляции падающего излучения, когда токовая чувствительность ведет себя «аномально». В этом частотном интервале происходит пассивное усиление пирозлектрического тока по сравнению со свободно подвешенной пленкой. Приведено объяснение данного эффекта. Эффект пассивного усиления иллюстрируется экспериментальными примерами.

2. ДИФФУЗИОННАЯ ТЕОРИЯ ПИРОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ЭФФЕКТА

В данной работе речь идет о так называемом продольном пирозлектрическом эффекте, когда направ-

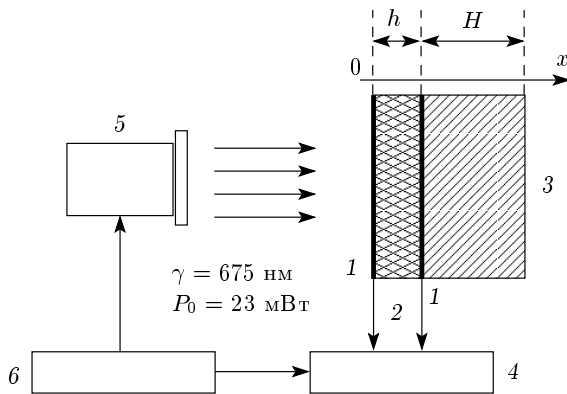


Рис. 1. Схема эксперимента: 1 — алюминиевые электроды, 2 — пирозлектрический материал, 3 — стеклянная подложка, 4 — синхронный детектор EG&G 7260, 5 — полупроводниковый лазер ($\lambda = 675$ нм, $P_0 = 23$ мВт), 6 — генератор прямоугольных сигналов

ление вектора Пойнтинга совпадает с направлением вектора спонтанной поляризации. Схема эксперимента изображена на рис. 1. Падающее излучение поглощается в электроде, для увеличения поглощения которого используются специальные покрытия, например, чернь (черный сплав серебра, меди, свинца и серы). В этом случае в отсутствие объемного поглощения лучистой энергии температурное поле $T(x, t)$ следует искать, решая уравнение теплопроводности с соответствующими граничными условиями. Следуя работам [8, 9] при синусоидально модулированном потоке излучения с круговой частотой ω температурное поле $T(x, t)$ можно представить в виде

$$T(x, t) = T_0(x) + e^{i\omega t} \Delta T(x). \quad (1)$$

Первый член выражения (1) задает постоянный нагрев, определяющий рабочую точку пирозлектрического приемника, а второй — характеризует переменную составляющую прироста температуры, непосредственно влияющую на формирование сигнала в чувствительном элементе. Система дифференциальных уравнений для двуслойного пирозлектрического приемника без учета теплопроводности окружающей атмосферы и при синусоидальной модуляции падающего излучения запишется в виде

$$\frac{d^2 \Delta T(x)}{dx^2} = \frac{\Delta T(x)}{L_h^2}, \quad (2)$$

$$L_h = \left(\frac{\delta_h}{i\omega c_h \rho_h} \right)^{1/2}, \quad 0 < x < h,$$

$$\frac{d^2 \Delta T(x)}{dx^2} = \frac{\Delta T(x)}{L_H^2}, \quad (3)$$

$$L_H = \left(\frac{\delta_H}{i\omega c_H \rho_H} \right)^{1/2}, \quad h < x < h + H.$$

Пирозлектрический слой обладает теплопроводностью δ_h , удельной массовой теплоемкостью c_h и плотностью ρ_h , в то время как соответствующие параметры подложки обозначаются соответственно как δ_H , c_H и ρ_H ; L_h , L_H — длины температурных волн в пленке и подложке.

Решение тепловой задачи для двуслойной системы известно и может быть представлено в виде [8]

$$\Delta T(x) = \left\{ \Delta T(h) \operatorname{sh} \left(\frac{x}{L_h} \right) + \Delta T(0) \operatorname{sh} \frac{h-x}{L_h} \right\} \times \operatorname{sh}^{-1} \left(\frac{h}{L_h} \right), \quad 0 < x < h, \quad (4)$$

$$\begin{aligned} \Delta T(x) &= \\ &= \left\{ \Delta T(h) \operatorname{sh} \frac{x-h}{L_H} + \Delta T(H) \operatorname{sh} \frac{H+h-x}{L_H} \right\} \times \\ &\quad \times \operatorname{sh}^{-1} \left(\frac{H}{L_H} \right), \quad h < x < h+H. \end{aligned} \quad (5)$$

Коэффициенты $\Delta T(0)$, $\Delta T(h)$ и $\Delta T(H)$ находятся из балансов тепловых потоков на границах $x = 0$, h , $h+H$:

$$-\delta_h \frac{d\Delta T(x)}{dx} \Big|_{x=0+0} = \eta P_1 - g_0 \Delta T(0), \quad (6)$$

$$-\delta_h \frac{d\Delta T(x)}{dx} \Big|_{x=h-0} = -\delta_H \frac{d\Delta T(x)}{dx} \Big|_{x=h+0}, \quad (7)$$

$$-\delta_H \frac{d\Delta T(x)}{dx} \Big|_{x=h+H-0} = 0. \quad (8)$$

Здесь пренебрегается тепловым потоком со стороны подложки при $x = h+H$, что является оправданным для случая использования в эксперименте толстых подложек. В эксперименте используются также электроды, как правило, достаточно тонкие, чтобы не нарушать температурное поле внутри образца. Сказанное, конечно, справедливо для частотного интервала, когда длина тепловой волны значительно больше толщин электродов.

Используя формулу (6), получаем выражения для коэффициентов $\Delta T(0)$ и $\Delta T(h)$ в виде

$$\begin{aligned} \Delta T(0) &= \eta P_1 \left[1 + \frac{\delta_H/L_H}{\delta_h/L_h} \operatorname{th} \left(\frac{h}{L_h} \right) \operatorname{th} \left(\frac{H}{L_H} \right) \right] \times \\ &\quad \times \left\{ g_0 \left[1 + \frac{\delta_H/L_H}{\delta_h/L_h} \operatorname{th} \left(\frac{h}{L_h} \right) \operatorname{th} \left(\frac{H}{L_H} \right) + \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + \frac{h}{L_h} \operatorname{th} \left(\frac{h}{L_h} \right) + \frac{H}{L_H} \operatorname{th} \left(\frac{H}{L_H} \right) \right] \right\}^{-1}, \end{aligned} \quad (9)$$

$$\begin{aligned} \Delta T(h) &= \frac{\eta P_1}{\operatorname{ch}(h/L_h)} \left\{ g_0 \left[1 + \frac{\delta_H/L_H}{\delta_h/L_h} \operatorname{th} \left(\frac{h}{L_h} \right) \right. \right. \\ &\quad \times \operatorname{th} \left(\frac{H}{L_H} \right) + \frac{h}{L_h} \operatorname{th} \left(\frac{h}{L_h} \right) + \\ &\quad \left. \left. + \frac{H}{L_H} \operatorname{th} \left(\frac{H}{L_H} \right) \right] \right\}^{-1}, \end{aligned} \quad (10)$$

где $P_1 e^{i\omega t}$ — мощность излучения, падающего на пироэлектрический приемник на единицу площади, η — коэффициент поглощения излучения электродом, g_0 — коэффициент теплопередачи через фронтальную поверхность приемника.

Пироэлектрический ток приемника в случае однородного распределения пироэлектрического коэффициента образца γ может быть получен после решения электростатической задачи в виде

$$I_p = \frac{iA\omega\gamma}{h} e^{i\omega t} \int_0^h \Delta T(x) dx, \quad (11)$$

где $i = \sqrt{-1}$ обозначает комплексную единицу, а A — площадь засвеченной части приемника.

Используя формулы (4), (9)–(11), можно записать полное значение пироэлектрического тока в явном виде от параметров системы:

$$\begin{aligned} I_p &= \frac{iA\omega\gamma\eta P_1 L_h}{h} \left[\operatorname{th} \left(\frac{h}{L_h} \right) + \frac{\delta_H/L_H}{\delta_h/L_h} \times \right. \\ &\quad \times \operatorname{th} \left(\frac{H}{L_H} \right) \frac{\operatorname{ch}(h/L_h) - 1}{\operatorname{ch}(h/L_h)} \left. \right] \times \\ &\quad \times \left\{ g_0 \left[1 + \frac{\delta_H/L_H}{\delta_h/L_h} \operatorname{th} \left(\frac{h}{L_h} \right) \operatorname{th} \left(\frac{H}{L_H} \right) + \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + \frac{h}{L_h} \operatorname{th} \left(\frac{h}{L_h} \right) + \frac{H}{L_H} \operatorname{th} \left(\frac{H}{L_H} \right) \right] \right\}^{-1}. \end{aligned} \quad (12)$$

Поскольку температурная волна, распространяющаяся по пироэлектрическому слою, является затухающей, генерируемый ток описывается комплексной функцией, позволяющей получить фазу запаздывания тока по отношению к синусоидальному напряжению модуляции, а также амплитуду тока в зависимости от частоты модуляции. Труднообозримые функции $T(x, t)$ и I_p , зависящие более чем от десятка параметров, целесообразно анализировать графически.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ ЧИСЛЕННОГО ЭКСПЕРИМЕНТА

Порядки величин и функциональные зависимости температурных изменений на поверхности и в объеме пироэлектрической пленки вычисляются по формулам (5), (9), (10). На рис. 2 показана зависимость амплитуды изменения температуры на поверхности пироэлектрического слоя как функции толщины подложки. При $H < 100$ мкм функции ведут себя немонотонно, а при $H > 200$ мкм насыщаются. Осциллирующее поведение амплитуд поверхностных температур $\Delta T(0, H)$ и $\Delta T(h, H)$ как функции толщины подложки (вставка на рис. 2) объясняется близостью границ раздела образец–подложка и подложка–воздух. На границах раздела происходит

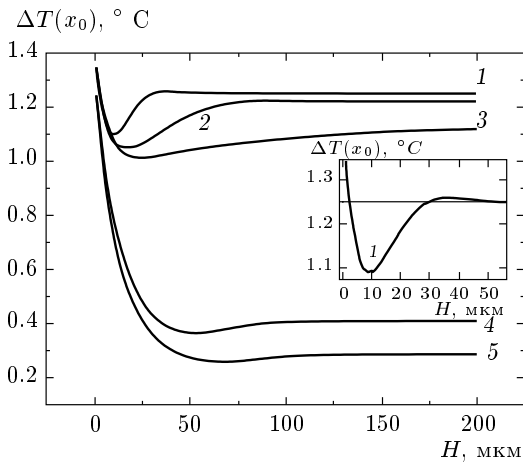


Рис. 2. Амплитуда инкремента поверхностной температуры ΔT в зависимости от толщины подложки ($g_0 = 6.2 \text{ Вт/м}^2 \cdot \text{К}$, $\omega = 640 \text{ с}^{-1}$, $P_0 = 3 \cdot 10^4 \text{ Вт/м}^2$, $h = 12.5 \text{ мкм}$): кривая 1 — одинаковые параметры подложки и пленки: $x_0 = 0$, $\delta_h = \delta_H = 2 \cdot 10^{-1} \text{ Вт/м}\cdot\text{К}$, $\rho_h = \rho_H = 10^3 \text{ кг/м}^3$, $c_h = c_H = 1.95 \text{ кДж/кг}\cdot\text{К}$; кривая 2 — полимерная пленка на стеклянной подложке с параметрами $x_0 = 0$, $\delta_h = 2 \cdot 10^{-1} \text{ Вт/м}\cdot\text{К}$, $\rho_h = 10^3 \text{ кг/м}^3$, $c_h = 1.95 \text{ кДж/кг}\cdot\text{К}$, $\delta_H = 1 \text{ Вт/м}\cdot\text{К}$, $\rho_H = 2.4 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$, $c_H = 0.67 \text{ кДж/кг}\cdot\text{К}$; кривая 3 — полимерная пленка на серебряной подложке с параметрами $x_0 = 0$, $\delta_h = 2 \cdot 10^{-1} \text{ Вт/м}\cdot\text{К}$, $\rho_h = 10^3 \text{ кг/м}^3$, $c_h = 1.95 \text{ кДж/кг}\cdot\text{К}$, $\delta_H = 430 \text{ Вт/м}\cdot\text{К}$, $\rho_H = 2.4 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$, $c_H = 0.67 \text{ кДж/кг}\cdot\text{К}$; кривая 4 — полимерная пленка на стеклянной подложке с параметрами $x_0 = 12.5 \text{ мкм}$, $\delta_h = 2 \cdot 10^{-1} \text{ Вт/м}\cdot\text{К}$, $\rho_h = 10^3 \text{ кг/м}^3$, $c_h = 1.95 \text{ кДж/кг}\cdot\text{К}$, $\delta_H = 1 \text{ Вт/м}\cdot\text{К}$, $\rho_H = 2.4 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$, $c_H = 0.67 \text{ кДж/кг}\cdot\text{К}$; кривая 5 — одинаковые параметры подложки и пленки: $x_0 = 12.5 \text{ мкм}$, $\delta_h = \delta_H = 2 \cdot 10^{-1} \text{ Вт/м}\cdot\text{К}$, $\rho_h = \rho_H = 10^3 \text{ кг/м}^3$, $c_h = c_H = 1.95 \text{ кДж/кг}\cdot\text{К}$. На вставке изображен осциллирующий участок кривой 1

отражение неоднородных температурных волн с последующим их взаимодействием с падающей температурной волной. Кривые 1 и 5 на рис. 2 соответствуют случаю, когда подложка и пленка сделаны из одного и того же материала. В этой ситуации падающая температурная волна интерферирует лишь с одной температурной волной, отраженной от границы раздела подложка–воздух.

Распределение температуры в объеме пирозлектрического слоя для двух круговых частот $\omega_1 = 640 \text{ с}^{-1}$ и $\omega_2 = 6400 \text{ с}^{-1}$ показано соответственно на рис. 3а и б. Частоте $\omega_1 = 640 \text{ с}^{-1}$ соответству-

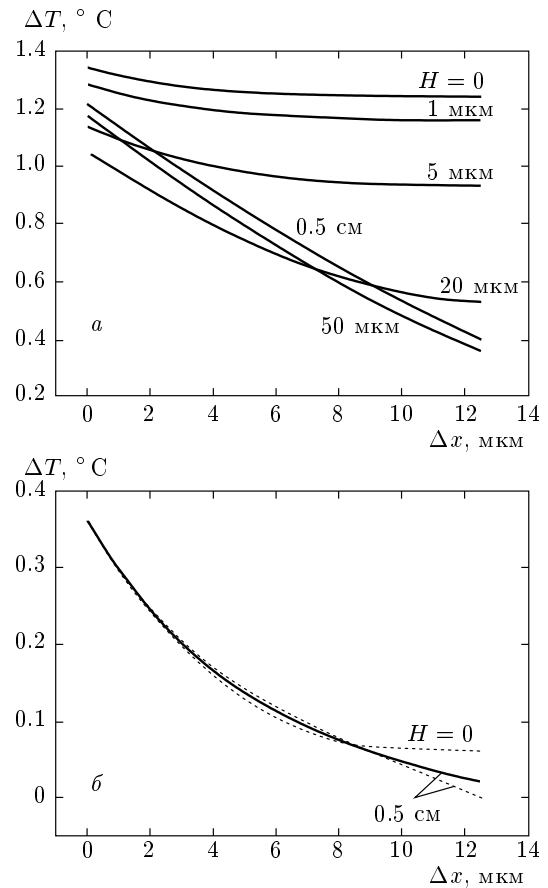


Рис. 3. Амплитуда инкремента температуры ΔT в зависимости от расстояния до фронтальной поверхности образца: а — $\omega_1 = 640 \text{ с}^{-1}$; б — $\omega_2 = 6400 \text{ с}^{-1}$

ет длина температурной волны $L_h = h$. На частоте $\omega_2 = 6400 \text{ с}^{-1}$ (рис. 3б) имеется протяженный участок кривой, где амплитуда изменения температуры превышает таковую для свободно подвешенной пленки. На рис. 4 демонстрируется зависимость фазы комплексной величины $\Delta T(x)$ от расстояния до фронтальной поверхности. Здесь показано, что увеличение толщины подложки и увеличение ее теплопроводности способствуют запаздыванию по фазе температурного инкремента по сравнению со свободно подвешенной пленкой.

Для пленки толщиной 12.5 мкм в области сверхнизких частот, $\omega < 7.7 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$, пирозлектрический ток совпадает с током в свободно подвешенной пленке (рис. 5а, в, г). Эта ситуация соответствует равномерному прогреву пленки и подложки. В интервале 2400–24000 с^{-1} ток усиливается (рис. 5а, б, в, г) по сравнению с током в свободно подвешенной пленке. Максимальная амплитуда превышения тока состав-

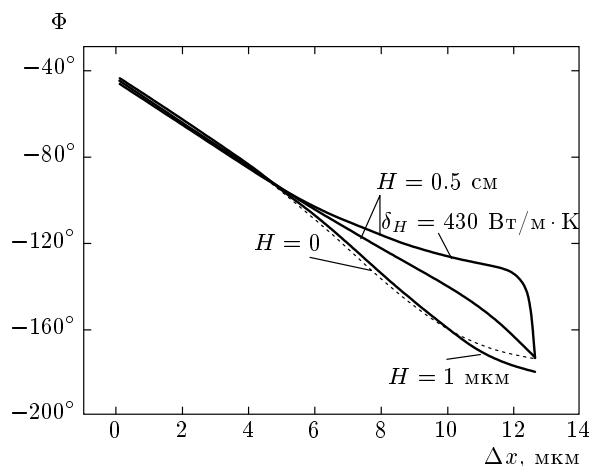


Рис. 4. Фаза инкремента температуры в зависимости от расстояния до фронтальной поверхности образца. Пленки и подложки различной толщины, указанной на рисунке, имеют одинаковые тепловые характеристики ($\delta_h = 2 \cdot 10^{-1}$ Вт/м·К, $\rho_h = 10^3$ кг/м³, $c_h = 1.95$ кДж/кг·К, $\delta_H = 1$ Вт/м·К, $\rho_H = 2.4 \cdot 10^3$ кг/м³, $c_H = 0.67$ кДж/кг·К) за исключением кривой, отличающейся коэффициентом теплопроводности подложки: $\delta_H = 430$ Вт/м·К. Кривые получены для случая $\omega = 6400$ с⁻¹

ляет $0.15 |I_p(H = 0)|$ и тем больше, чем больше толщина подложки и ее теплопроводность ($|I_p(H = 0)|$ равно максимальному значению модуля тока в свободно подвешенной пленке). Таким образом, в частотной области 2400–24000 с⁻¹ чем сильнее охлаждается пироэлектрическая пленка в окрестности контакта с теплопроводящей подложкой, тем выше ее средняя по толщине амплитуда температурных изменений и, следовательно, тем выше пироэлектрический ток. При стремлении теплопроводности подложки к нулю осциллирующее решение уравнения теплопроводности для пироэлектрического слоя монотонно стремится к решению для свободно подвешенной пленки (вставка на рис. 5б), т. е. к константе. При этом краевое условие (7) стремится к крайнему условию (8), указывающему на отсутствие какого-либо теплового потока через удаленную границу пироэлектрического слоя, граничащую с подложкой. Следует отметить, что теплопроводность конденсированной фазы ограничена снизу и не может быть меньше $2 \cdot 10^{-2}$ Вт/м·К (теплопроводность воздуха). Существует также практический предел уменьшения толщины подложки, поэтому в экспериментальной ситуации в присутствии подложки осциллирующее поведение тока принципиально неустраимо.

Используя построение, подобное построению спирали Корню [9], можно просуммировать выражение для пироэлектрического тока (11) с учетом знания фазы и амплитуды инкремента температуры $\Delta T(x)$. Результаты построения показаны на рис. 6. Модуль вектора пироэлектрического тока в случае пироэлектрической пленки на массивной подложке $|I_p(H = 0.5 \text{ см})|$ при данной частоте 6400 с⁻¹ превышает модуль вектора тока для свободно подвешенной пленки $|I_p(H = 0)|$.

Интересно, что в отличие от объемного поглощения электромагнитной энергии при ее поверхностном поглощении существует промежуточный частотный режим, в котором пироэлектрический ток пропорционален $\sqrt{\omega}$ (рис. 5в,г) [10]. Этот режим значительно облегчает измерение пироэлектрического коэффициента неизвестного материала путем сравнения его с пироэлектрическим коэффициентом эталонного образца. Удобство заключается в том, что для вычисления пироэлектрического коэффициента нет необходимости знать тепловые характеристики ни пироэлектрических пленок, ни подложек. Достаточно лишь измерить в узком частотном интервале пироэлектрический ток образца и эталона. Образец и эталон должны контактировать с подложками, сделанными из одного и того же материала. Необходимо также, чтобы электроды на поверхности пироэлектрической пленки и эталона имели одинаковые коэффициенты поглощения. На практике это достигается напылением оптически плотного слоя алюминия. На рис. 5г показаны четыре кривые пироэлектрического тока от частоты для случая равных величин теплопроводностей подложки и пироэлектрической пленки и в пять раз различающихся. При $\omega < 60$ с⁻¹ ($L_H = 1500$ мкм $\gg h$) токи в пленке толщиной $h = 12.5$ мкм для случая разных и равных по величине δ_h и δ_H различаются на 15%, т. е. тепловая волна практически нечувствительна к присутствию пироэлектрического слоя. Следует отметить, что частотный интервал режима $\sqrt{\omega}$ расширяется с уменьшением толщины пленки по закону h^{-2} . Этот факт является простым следствием того, что длина температурной волны L пропорциональна $\omega^{-1/2}$. Экспериментально также было показано, что предпочтительнее иметь дело с тонкими пироэлектрическими пленками, толщиной несколько микрон. Хотя пироэлектрический ток в высокочастотной области изменяется как h^{-1} , однако слишком тонкие пленки, менее одного микрона, применять невыгодно из-за сигнала шума приемника, так как минимальная обнаруживаемая мощность меняется как $h^{-1/2}$ [8]. Кроме того, если толщина пленок становится срав-

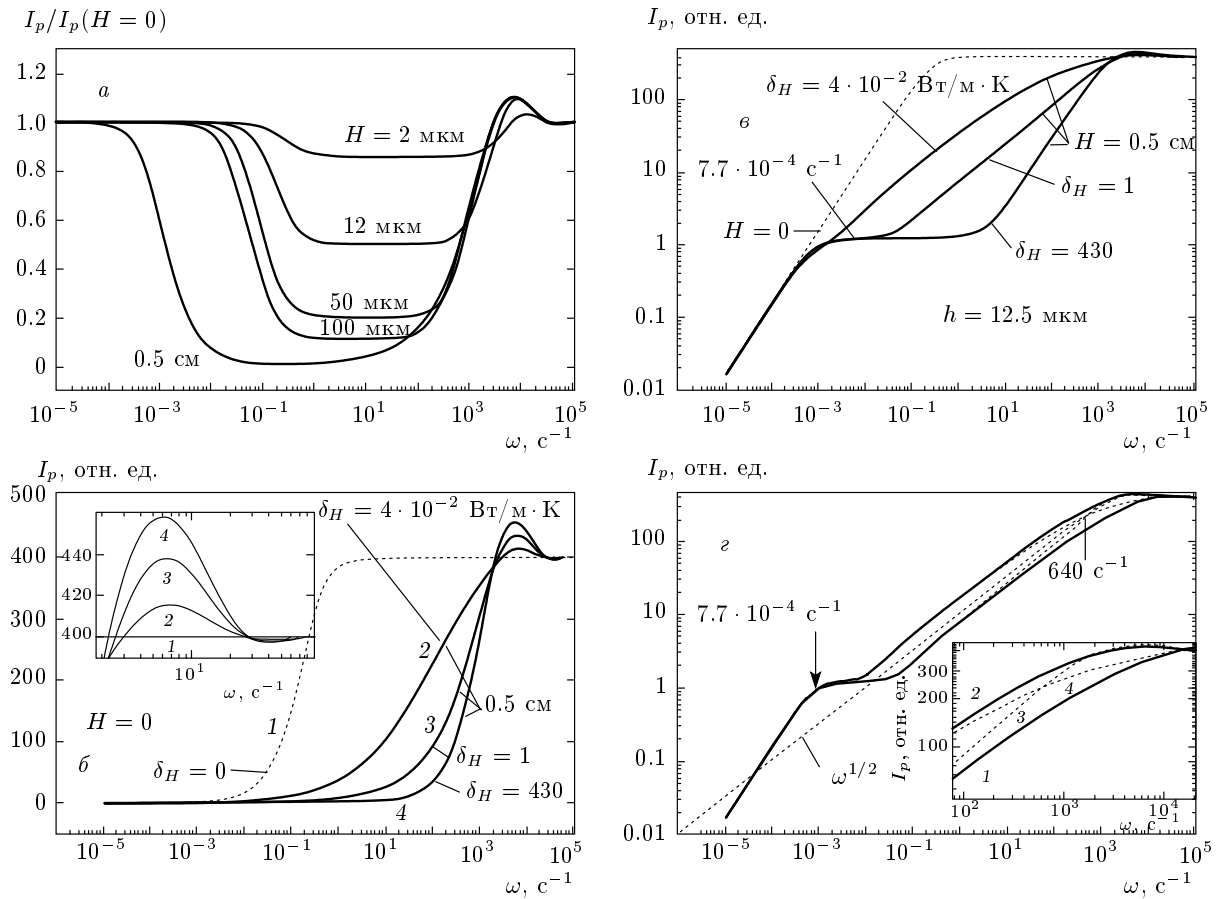


Рис. 5. а) Частотная зависимость пироэлектрического тока в пленке на подложке для различных толщин подложек при $g_0 = 6.2 \text{ Вт/м}^2 \cdot \text{К}$, $P_0 = 3 \cdot 10^4 \text{ Вт/м}^2$, $h = 12.5 \text{ мкм}$, $\delta_h = 2 \cdot 10^{-1} \text{ Вт/м} \cdot \text{К}$, $\rho_h = 10^3 \text{ кг/м}^3$, $c_h = 1.95 \text{ кДж/кг} \cdot \text{К}$, $\delta_H = 1 \text{ Вт/м} \cdot \text{К}$, $\rho_H = 2.4 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$, $c_H = 0.67 \text{ кДж/кг} \cdot \text{К}$. б) Модуль пироэлектрического тока в полулогарифмическом масштабе в зависимости от круговой частоты. На вставке показан осциллирующий режим. в) Пироэлектрический ток в логарифмическом масштабе. При $H = 0.5 \text{ см}$ все практически возможные кривые располагаются между кривыми, соответствующими $\delta_H = 4 \cdot 10^{-2} \text{ Вт/м} \cdot \text{К}$ (теплопроводность фибerglassа — очень хорошего теплоизолятора) и $\delta_H = 430 \text{ Вт/м} \cdot \text{К}$ (теплопроводность серебра — очень хорошего проводника тепла). Значение $\omega = 7.7 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ соответствует частоте, ниже которой образец и подложка прогреваются однородно. г) Пироэлектрический ток в двойном логарифмическом масштабе при $h = 12.5 \text{ мкм}$, $\rho_h = 10^3 \text{ кг/м}^3$, $c_h = 1.95 \text{ кДж/кг} \cdot \text{К}$, $\rho_H = 2.4 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$, $c_H = 0.67 \text{ кДж/кг} \cdot \text{К}$: кривая 1 — $\delta_h = \delta_H = 1 \text{ Вт/м} \cdot \text{К}$; кривая 2 — $\delta_h = \delta_H = 2 \cdot 10^{-1} \text{ Вт/м} \cdot \text{К}$; кривая 3 — $\delta_h = 2 \cdot 10^{-1} \text{ Вт/м} \cdot \text{К}$, $\delta_H = 1 \text{ Вт/м} \cdot \text{К}$; кривая 4 — $\delta_h = 1 \text{ Вт/м} \cdot \text{К}$, $\delta_H = 2 \cdot 10^{-1} \text{ Вт/м} \cdot \text{К}$

нимой с толщиной электродов (100 нм) или даже меньше, то тепловое размытие из-за большой теплопроводности электродов приведет к значительному размыванию температурного поля в плоскости пироэлектрической пленки.

4. ПРИГОТОВЛЕНИЕ ОБРАЗЦОВ

В эксперименте были измерены частотные характеристики пироэлектрического тока, генерируемого пленками на основе пироэлектрических материалов, химические формулы которых показаны на рис. 7–9.

Для каждого материала применялись различные методы получения тонких однородных пленок.

Пироэлектрическая пленка из антисегнетоэлектрической жидкокристаллической композиции (рис. 7) готовилась следующим образом. Сначала был получен 2.5-процентный раствор в хлороформе полимер-мономерной композиции, взятой в весовом соотношении 70:30. Затем методом центрифугирования при скорости 2000 об./мин наносилась тонкая пленка на стеклянную подложку с прозрачными электродами. Далее пленка высушивалась в

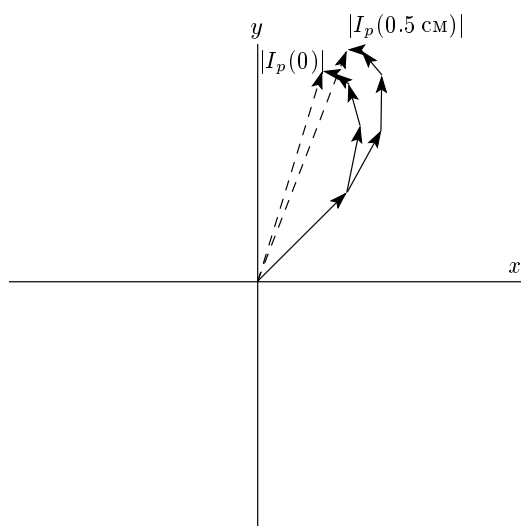


Рис. 6. Графическое интегрирование выражения для пироэлектрического тока (11)

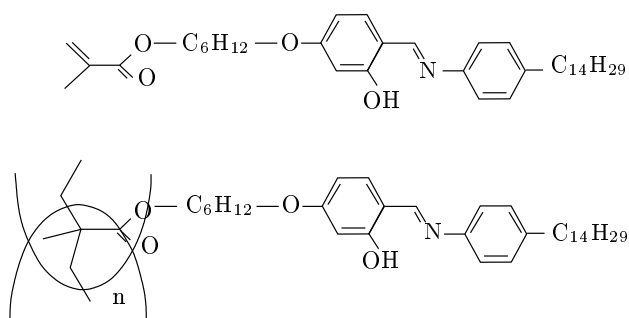


Рис. 7. Ахиральная жидкокристаллическая антисегнетоэлектрическая композиция полимера PM6R14n и его мономера M6R14n в весовом соотношении 70 : 30

термошкафу при температуре 60 °С в течение часа для удаления следов растворителя. Затем пленка поляризовалась в электрическом поле коронного разряда после предварительного нагрева до 70 °С. При этой температуре смесь является жидкокристаллическим антисегнетоэлектриком [11, 12]. В электрическом поле пленка охлаждалась до комнатной температуры, т.е. ниже температуры стеклования полимера и ниже перехода мономера в кристаллическое состояние. В конце процедуры на пленку вакуумным термическим напылением наносились алюминиевые электроды.

Пленка толщиной 12.5 мкм сегнетоэлектрического сополимера винилиден-фторида и трифторэтилена (рис. 8) была получена методом полива 5-процентного раствора сополимера в циклогексаноне при комнатной температуре. После высушивания плен-

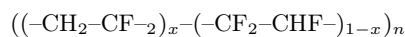


Рис. 8. Сополимер винилиден-фторида и трифторэтилена, $x = 0.7$, $n = 7000$

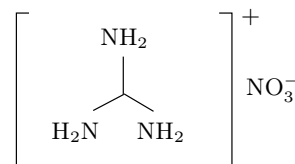


Рис. 9. Гуанидин нитрат

ки в обычных условиях остатки растворителя удалялись в результате выдерживания в термошкафу при температуре 50 °С в течение одного часа. После охлаждения пленка была поляризована в поле коронного разряда напряжением 9 кВ при температуре 50 °С. Верхний электрод также был получен в результате термического распыления в вакууме.

Пленка кристаллического пироэлектрика гуанидин нитрата (рис. 9) наносилась путем термического вакуумного распыления. Для формирования полярной структуры особое внимание уделялось скоростному режиму распыления. В эксперименте испарение гуанидина происходило со скоростью, не превышающей 0.4 мкм/ч. Пленка изначально получалась спонтанно полярной и ее поляризации в поле коронного разряда не требовалось. Готовый пироэлектрический приемник представлял собой твердый сэндвич на массивной стеклянной подложке (рис. 10).

5. ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ

Пироэлектрический ток возбуждался модулированным излучением полупроводникового лазера с длиной волны $\lambda = 675$ нм и мощностью $P_0 = 23$ мВт. Лазерное излучение модулировалось с помощью генератора прямоугольных импульсов в диапазоне частот от 1 Гц до 250 кГц. Диаметр пучка света, падающего на пленку, составлял $D = 1$ мм с плотностью мощности излучения 300 Вт/м². Пироэлектрический ток регистрировался с помощью синхронного детектора EG&G 7260. Равномерность частотной характеристики в режиме измерения тока для данной модели синхронного детектора сохранялась вплоть до 10 кГц (уровень 0.3 дБ на 50 кГц). Все измерения проводились при комнатной температуре. Результаты эксперимента показаны на рис. 11. На рисунке выделяется частотный

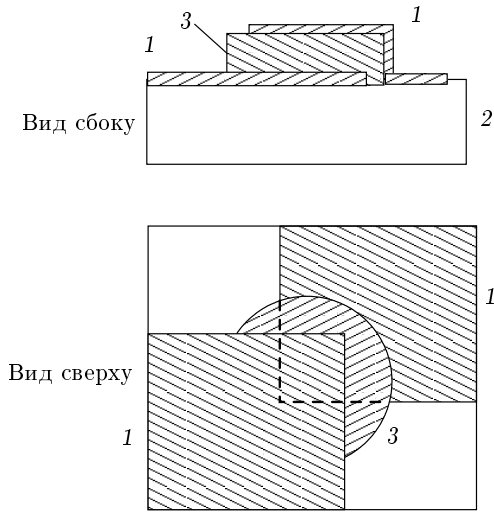


Рис. 10. Пироэлектрический приемник: 1 — алюминиевые электроды, площадь пересечения электродов $5 \times 5 \text{ мм}^2$; 2 — стекло К-8, $H = 0.5 \text{ см}$; 3 — чувствительный элемент на основе различных пироэлектриков: РМ6R14п–М6R14п 70 : 30, П(ВДФ-ТФЭ) 70 : 30 или гуанидин нитрат

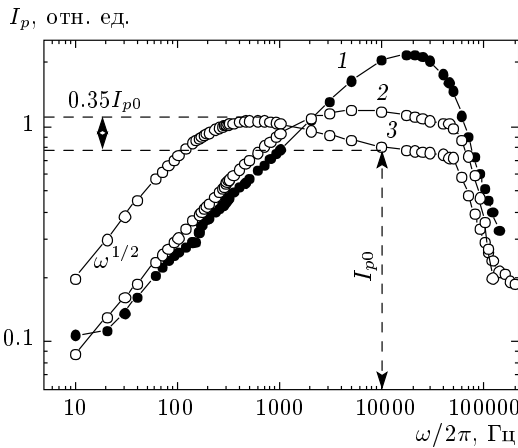


Рис. 11. Экспериментальные кривые пироэлектрического тока в зависимости от частоты модулированного излучения: кривая 1 — жидкокристаллическая антисегнетоэлектрическая композиция РМ6R14п–М6R14п 70 : 30, $h_{comp} = 0.45 \text{ мкм}$; кривая 2 — гуанидин нитрат, $h_{guan} = 4 \text{ мкм}$; кривая 3 — П(ВДФ-ТФЭ) 70 : 30, $h_{cop} = 12.5 \text{ мкм}$; I_{p0} — ток в пироэлектрической пленке П(ВДФ-ТФЭ) 70 : 30 в предельном случае высоких частот

режим $\sqrt{\omega}$, позволяющий вычислить пироэлектрические коэффициенты. Принимая во внимание, что пироэлектрический коэффициент для гуанидин нитрата известен, $\gamma_{guan} = 11 \text{ мкКл/м}^2 \cdot \text{К}$, можно вычис-

лить пироэлектрические коэффициенты сополимера и жидкокристаллической композиции соответственно $\gamma_{cop} = 23.3 \text{ мкКл/м}^2 \cdot \text{К}$ и $\gamma_{comp} = 10 \text{ мкКл/м}^2 \cdot \text{К}$. Из трех пленок лишь достаточно толстая пленка из сополимера, $h_{cop} = 12.5 \text{ мкм}$, демонстрирует особенность при переходе на плато в области линейности частотной характеристики токового режима синхронного детектора. Для двух других пленок со значениями толщины $h_{guan} = 4 \text{ мкм}$ и $h_{comp} = 0.45 \text{ мкм}$ область осциллирующего режима лежит далеко за пределами области линейности частотной характеристики. Для пленки толщиной 12.5 мкм превышение тока над плато составляло $0.35 I_{p0}$, что более чем в два раза превышало возможный теоретический максимум $0.15 I_{p0}$. Такое сильное расхождение, далеко выходящее за пределы экспериментальной точности, может быть объяснено влиянием дополнительного вклада в пироэлектрический сигнал. Одним из возможных механизмов является вклад от так называемого третичного пироэлектрического эффекта [13, 14]. Этот эффект появляется в неоднородно нагретых средах, когда векторная величина ∇T изменяет симметрию кристалла так, что в нем возникают полярные направления. В данном случае третичный пироэлектрический эффект проявляется в усилении первичного и вторичного пироэлектрических эффектов. В пользу этого соображения говорит тот факт, что как раз в этом частотном интервале распределение температуры в образце сильно неоднородно.

6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты данной работы носят общий характер и применимы к любым пироэлектрическим материалам. В той части, где это касается распределения температурного поля, результаты применимы к любым материалам как в конденсированной фазе, так и в газообразной. Замечено, что поведение переменной составляющей прироста температуры на поверхности пленки как функции толщины подложки носит осциллирующий характер, что связано с интерференцией неоднородных температурных волн. Осциллирующее как функция частоты и очень похожее поведение пироэлектрического тока имеет другое происхождение и никак не связано с интерференцией температурных волн, а является общим свойством решений уравнений теплопроводности с соответствующими граничными условиями. При стремлении коэффициента теплопроводности подложки к нулю осциллирующее решение переходит

дит в монотонное, определяющее поведение тока в свободно подвешенной пленке. Помимо очевидного преимущества, с точки зрения улучшения прочностных характеристик пироэлектрического приемника, толстая подложка вносит возмущение в ампер-частотную характеристику пироэлектрической пленки в определенных частотных областях, усиливая и ослабляя ток, по сравнению с током в свободно подвешенной пленке. Хотя эффект ослабления и доминирует (особенно в низкочастотной области), тем не менее эффект усиления может быть полезен на практике при детектировании сигналов специальной формы.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 09-08-00362).

ЛИТЕРАТУРА

1. В. К. Новик, Н. Д. Гаврилова, ФТТ **42**, 961 (2000).
2. Ж. Шоль, И. Марфан, М. Мюнш, П. Торель, П. Комбет, *Приемники инфракрасного излучения*, Мир, Москва (1969).
3. E. Fatuzzo, H. Kiess, and R. Nitsche, J. Appl. Phys. **37**, 510 (1966).
4. Г. Н. Макаров, А. Н. Петин, ЖЭТФ **134**, 851 (2008).
5. S. V. Yablonskii, E. A. Soto-Bustamante, V. Hugo Trujillo-Rojo, and V. V. Sorokin, J. Appl. Phys. **104**, 114102 (2008).
6. J. Culp, B. Nabet, F. Castro, and A. Anwar, Appl. Phys. Lett. **73**, 1562 (1998).
7. S. B. Lang, Phys. Today **58**, 31 (2005).
8. A. van der Ziel, J. Appl. Phys. **44**, 546 (1973).
9. Д. В. Сивухин, *Общий курс физики*, 2 изд., Оптика, Наука, Москва (1985).
10. N. Korneev, O. F. Ramirez, R. P. Betram et al., J. Appl. Phys. **92**, 1500 (2002).
11. W. Dultz, S. V. Yablonskii, E. A. Soto-Bustamante et al., German Patent Application 195 47 934.3 (1995).
12. E. A. Soto-Bustamante, S. V. Yablonskii, B. I. Ostrovskii et al., Liq. Cryst. **21**, 829 (1996).
13. V. F. Kosorotov, L. S. Kremenchugskij, L. V. Levash, and L. V. Shchedrina, Ferroelectrics **70**, 27 (1996).
14. В. Ф. Косоротов, Л. В. Леваш, Л. В. Щедрина, Ю. А. Загоруйко, В. К. Комарь, О. А. Федоренко, КЭ **21**, 588 (1994).