

федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «Тверской государственный университет»

на правах рукописи

Калугина Ольга Николаевна

**ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕПЛОВЫХ ХАРАКТЕРИСТИК
ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ МЕТОДОМ
ТЕПЛОВОЙ ВОЛНЫ**

01.04.07 – Физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
доктор физ.-мат. наук,
профессор Малышкина О.В.

Тверь – 2016 г.

Оглавление

Введение	3
Глава 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	8
1.1 Физические и математические аспекты теплопроводности	8
1.2 Методы определения коэффициента тепловой диффузии	14
1.2.1 Импульсный метод	14
1.2.2 Метод ИК - спектроскопии	21
1.3 Характеристика наноматериалов	23
Постановка задачи	37
Глава 2. МЕТОДИКА И ПОСТАНОВКА ЭКСПЕРИМЕНТА, МАТЕМАТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОБРАБОТКИ И АНАЛИЗА РЕЗУЛЬТАТОВ	38
2.1 Пироэлектрические методы исследования	38
2.2 Общий подход к расчету формы пироотклика	50
2.3 Постановка эксперимента	54
2.3.1 Установка по измерению пироэффекта динамическим методом	54
2.3.2 Оценка погрешности измерений	57
2.3.3 Апробация метода на эталонном образце танталата лития	60
2.4 Роль граничных условий при решении уравнения теплопроводности для расчета формы пироотклика	63
2.5 Анализ граничных условий решения уравнения теплопроводности для слоистых структур	67
2.6 Расчет пироотклика двухслойных систем	68
2.7 Анализ пироотклика двухслойных сегнетоэлектрических структур с противоположным значением поляризации	76
Глава 3. ПРИМЕНЕНИЕ ПИРОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО TSW МЕТОДА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕПЛОВЫХ ХАРАКТЕРИСТИК МАТЕРИАЛОВ	81
3.1. Определение коэффициента тепловой диффузии сегнетоэлектрических пленочных материалов на основе керамики ЦТС	81
3.2. Определение коэффициента тепловой диффузии несегнетоэлектрических материалов	94
Заключение и основные выводы	97
Список литературы	100

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность

Воздействие оптического и инфракрасного излучения на вещество имеет дополнительный эффект – нагрев поверхности с дальнейшим распространением температурной волны вглубь материала. Классическая теория теплопроводности рассматривает твердое тело как некую однородную среду имеющую макроскопические размеры. За пределами ее применимости оказываются, в частности, вопросы, связанные с распространением температурных волн в слоистых структурах, слои которых имеют различные теплофизические характеристики, и в системах со структурными дефектами.

При распространении температурных волн в диэлектриках, у которых преобладает фононная теплопроводность, коэффициент теплопроводности прямо пропорционален скорости звука в веществе и обратно пропорционален частоте рассеяния фононов. Поскольку в общем случае число фононов (соответственно и вероятность их рассеяния) зависит от числа атомов, и, следовательно, от геометрических размеров образца, то даже для однородных структур должна иметь место связь теплопроводности с толщиной исследуемого объекта.

Актуальность исследования в данном направлении обусловлена тенденциями развития микро- и наносистемной техники, т.е. миниатюризацией датчиков, увеличивающимся разнообразием применений тонкопленочных покрытий и многослойных структур. Работа любого технического устройства происходит в нестационарных термодинамических условиях. При периодическом нагреве поверхности твердого тела, существенную роль играет глубина проникновения теплового потока (или температурной волны) в вещество, независимая от природы нагрева поверхности – внешнее электромагнитное излучение (оптическое, инфракрасное) или непосредственный контакт с нагреваемым телом (в стационарном или динамическом режимах). Решение этого вопроса не является очевидным, поскольку существующие на настоящий момент подходы

к распространению тепла разработаны для полуограниченных тел. В этом аспекте проблемы, особое научное значение имеет выявление и анализ особенностей проникновения температурных волн в структуры конечных размеров и слоистые структуры с различными теплофизическими характеристиками слоев, а также формирования в них тепловых полей.

Наиболее распространенный на настоящий момент импульсный метод определения коэффициента тепловой диффузии, основанный на прохождении через вещество одиночного теплового фронта, хорошо работает только для образцов сравнительно больших толщин и не учитывает особенностей распространения температурных волн в веществе.

Целью работы являлось установление закономерностей прохождения температурной волны через слоистые структуры и разработка нового подхода к определению тепловых характеристик материалов на основе пьезоэлектрических измерений.

В соответствии с целью были поставлены следующие **основные задачи**:

1. проведение анализа распространения температурных волн в слоистых структурах с различными термодинамическими характеристиками с использованием методов математического моделирования;
2. разработать подход к оценке тепловых характеристик диэлектрических материалов основанный на применении пьезоэлектрического метода прямоугольно модулированной тепловой волны (Thermal Square Wave Method at single-frequency – TSW метод [А-1]);
3. экспериментально изучить связь коэффициента температуропроводности с толщиной образца для пьезоэлектрической керамики на основе цирконата-титаната свинца (ЦТС).

Научная новизна.

Осуществлено развитие методологии прямоугольной тепловой волны с анализом пироотклика для определения теплофизических характеристик диэлектрических материалов.

Разработана математическая модель распространения температурной волны в двухслойных системах с различными теплофизическими характеристиками.

Проведена апробация нового подхода по определению коэффициентов температуропроводности и теплопроводности материалов, входящих в состав слоистых структур, содержащих сегнетоэлектрический материал.

Экспериментально показано влияние размера зерен и плотности их упаковки на коэффициент температуропроводности пьезокерамических пленок на основе цирконата-титаната свинца.

Теоретическая и практическая значимость

Разработан новый подход к определению коэффициентов температуропроводности и теплопроводности материалов, входящих в состав двухслойных структур, использующий динамический пироэффект с прямоугольной модуляцией теплового потока.

Предложенные методы можно использовать для анализа тепловых характеристик как сегнетоэлектрических, так и несегнетоэлектрических материалов в динамическом режиме, т.е. при прохождении через материал температурной волны.

Результаты, полученные в работе, дают новые представления об особенностях прохождения температурной волны через слоистые структуры.

Методология и методы исследования

Проведенные исследования базировались на методологии прямоугольной тепловой волны с анализом пироотклика, в основе которой лежит динамический метод измерения пирокоэффициента (TSW метод – Thermal Square Wave Method at single-frequency). Суть метода состоит в том, что при исследовании пироэлектрических свойств динамическим методом в образце происходит распространение температурной волны, в результате определение коэффициента температуропроводности напрямую связано с уравнением теплопроводности (значение температуропроводности находится

по экспериментальным данным с применением методов математического моделирования).

Положения, выносимые на защиту

- Использование пироэлектрического метода прямоугольно модулированной тепловой волны (TSWM) для анализа особенностей прохождения температурной волны через двухслойные системы с различными физическими характеристиками.
- Результаты комплексного исследования тепловых характеристик сегнетоэлектрических материалов с использованием TSW метода, основанного на сравнении экспериментальных и расчетных форм пироотклика.
- Возможность применения TSW метода для определения значений коэффициентов температуропроводности и теплопроводности несегнетоэлектрических материалов.

Достоверность результатов диссертации обеспечивается корректной постановкой исследовательских задач; применением современных методов регистрации и обработки экспериментальных результатов; апробацией на международных и всероссийских конференциях; публикациях в рецензируемых изданиях.

Апробация результатов. XII Международная конференция по Физике диэлектриков «Диэлектрики-2011» 2011 (Санкт-Петербург); International conference of Functional materials and nanotechnologies, 2011 (Рига); Международный междисциплинарный симпозиум «Физика межфазных границ и фазовые переходы» (МФГФП1). 2011 (Ростов-на-Дону); XI международная научная конференция «Химия твердого тела: наноматериалы, нанотехнологии». 2012 (Ставрополь); IV Международная конференция по физике кристаллов «Кристаллофизика XXI века». 2010 (Москва); 19th International Symposium on the Applications of Ferroelectrics and 10th European Conference on the Applications of polar Dielectrics. 2010 (Edinburgh); Joint

International Symposium ISFD-11th-RCBJSF. 2012 (Екатеринбург); XX Всероссийская конференция по физике сегнетоэлектриков. 2014 (Красноярск); Шестая Международная конференция "Кристаллофизика и деформационное поведение перспективных материалов" 2015 (Москва).

Основное содержание работы опубликовано в 7 статьях во всероссийских и зарубежных реферируемых печатных изданиях, включая 5 статей в журналах из списка ВАК.

Личный вклад автора. Настоящая работа выполнялась на кафедрах Физики сегнето- и пьезоэлектриков, «Технической физики и инновационных технологий» и прикладной физики Тверского государственного университета. Диссертантом совместно с научным руководителем проводились выбор темы, планирование работы, постановка задач и обсуждение полученных результатов. При личном участии автора выполнены пьезоэлектрические измерения, проведены расчеты, обработаны полученные результаты.

Работа по теме диссертации проводилась в соответствии с тематическими планами НИР, в рамках ведомственной исследовательской программы «Развитие научного потенциала высшей школы» (РНП 2.1.1.3674, 2006-2008 гг.; ГК от «12» мая 2010 г. № П413, 2010-2012 г.г.); проектной части государственного задания Министерства образования и науки РФ №11.1937-2014/К.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, трех глав, заключения и списка литературы. Работа содержит 112 страниц основного текста, 49 рисунков, 2 таблицы, список литературы из 140 наименований.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1. Физические и математические аспекты теплопроводности

В основе теории теплопроводности лежит классическое уравнение теплопроводности, являющееся дифференциальным уравнением в частных производных математической физики [1–6]. Как было показано еще Леонардом Эйлером [1], любое линейное дифференциальное уравнение второго порядка с двумя независимыми переменными может быть приведено (соответствующей заменой переменных) к одному из трех типов: эллиптическому, гиперболическому и параболическому.

Первый тип уравнений возникает в физических задачах при изучении стационарных явлений, все переменные являются пространственными координатами. Второй и третий – при изучении процессов, протекающих во времени, причём переменной, играющей особую роль в уравнении, является время. Простейшим примером уравнения эллиптического типа является уравнение Лапласа (например, данным уравнением описываются стационарное электрическое и температурное поля); уравнением гиперболического типа – волновое уравнение; уравнением параболического типа – уравнение теплопроводности.

При решении конкретной задачи математической физики основную роль играют дополнительные условия. Различают начальные и граничные (краевые) условия, в соответствии с которыми задачи математической физики разделены на три основных типа:

1. задаются только начальные условия (задача Коши);
2. задаются граничные условия на всей области пространства всех независимых переменных, а решение ищется внутри этой области (краевая задача);
3. граничные условия задаются на боковой поверхности полубесконечного цилиндра, а начальные на его основании (смешанная задача).

Поскольку решение физической задачи должно описывать вполне определенный *единственный* процесс, то существует понятие корректности при постановке задачи. Так, задача математической физики считается поставленной корректно, если решение задачи, удовлетворяющее всем ее условиям, *существует, единственно и устойчиво* относительно начальных и граничных данных. Устойчивость в данном случае означает, что малые изменения входных данных задачи должны вызывать лишь малые изменения в ее решении во всей области рассмотрения этих решений.

Строго доказано только то [2], что *задача Коши* для уравнений эллиптического типа не корректна, также как для уравнений гиперболического и параболического типа некорректной является *краевая задача*. Следовательно, в физических задачах они ставиться не должны, поскольку в реальном эксперименте возникнуть не могут.

Задание дополнительных условий на практике определяется условиями физического процесса, особенностями проводимого эксперимента, в простых случаях общими физическими соображениями.

В задачах теплопроводности начальное условие отражает всю предшествующую тепловую историю тела, т.е. дальнейший отсчет времени ведется от этого момента [7]. Для дальнейшего хода изменения температур совершенно не играет роли, каким именно образом система пришла к заданному тепловому состоянию. Но дальнейший ход температуры может быть только один. При этом, чем больше времени проходит от начального момента, тем меньше начальное условие влияет на тепловое состояние тела. При неточном задании начального условия ошибка конечного результата расчета будет определяться граничными условиями [7]. Возможно два варианта.

1. Граничные условия таковы, что с течением времени температура в теле стремиться к постоянной величине или испытывает периодические колебания, тогда с увеличением времени ошибка результатов расчета уменьшается по абсолютной величине. Как показано авторами [8], при

периодическом изменении температуры поверхности, после выхода на установившийся режим, начальное условие полностью перестает оказывать влияние на решение (данный член исчезает). Установившиеся колебания температуры определяются периодом (частотой) изменения температуры.

2. Граничные условия вызывают монотонное, не имеющее конечного предела изменение температуры всех точек тела, тогда абсолютная величина ошибки будет оставаться равной первоначальной.

В общем случае принято различать граничные условия [7, 8]:

I рода – известна температура поверхности тела;

II рода – задана интенсивность теплового потока извне в тело; в этом случае согласно основному закону теплопроводности тепловой поток (W) равен:

$$W = -k \left. \frac{\partial \Theta}{\partial x} \right|_{x=+0}, \quad (1.1)$$

где k – коэффициент теплопроводности тела, Θ – температура, x – координата;

III рода – задана температура среды (\mathcal{G}), омывающей тело и закон теплообмена между средой и телом; здесь тепловой поток прямо пропорционален разности температур среды и поверхности тела:

$$\beta(\mathcal{G} - \Theta_{x=+0}) = -k \left. \frac{\partial \Theta}{\partial x} \right|_{x=+0}. \quad (1.2)$$

IV рода – тело находится в соприкосновении с другим телом, имеющим иные теплофизические характеристики. Контакт должен быть хорошим, что бы имело место равенство температур на граничащих поверхностях тел:

$$\Theta|_{x=+0} = \Theta|_{x=-0}. \quad (1.3)$$

Уравнение теплового баланса на границе в данном случае имеет вид:

$$-k_1 \left. \frac{\partial \Theta}{\partial x} \right|_{x=+0} = -k_2 \left. \frac{\partial \Theta}{\partial x} \right|_{x=-0}. \quad (1.4)$$

Следует отметить, что все уравнения теплового баланса в граничных условиях (1.1), (1.2) и (1.4) содержат интенсивность теплового потока,

отводимого от поверхности в глубь тела. Различие состоит в математической формулировке отражающей способ поступления тепла к телу.

Кроме отмеченных выше начальных и граничных условий при решении задачи теплопроводности в физике требуется также знать геометрические размеры и форму тела; наличие, интенсивность и местоположение внутренних источников тепла; теплофизические характеристики материала.

Перечисленные условия однозначно определяют закон изменения температуры в теле.

Источники тепла характеризуются интенсивностью (мощностью) или температурой. Причем, если внешние источники могут характеризоваться обоими способами, то внутренние источники – только мощностью [7]. Авторы [4] подробно рассматривают основные тепловые режимы и дают характеристику начальных и граничных условий, что позволяет проводить расчет тепловых полей для этих режимов без решения уравнения теплопроводности.

Необходимо отметить, что, не смотря на достаточно подробную разработку методов расчета различных задач теплопроводности [7–10], распространение температурных волн в веществе рассмотрено значительно в меньшей степени. Если исключить рассмотрение общих математических подходов к описанию тепловых волн, например [11], то на настоящий момент полностью решены только задача распространения температурной волны в полуограниченном массиве (для сезонных колебаний температуры в земной коре) [9, 10], и в длинном металлическом стержне малого сечения [8].

На настоящий момент общепринятой теорией распространения тепла является закон Фурье [7–10, 12], в основу которого положена пропорциональность вектора плотности теплового потока W и градиента температуры:

$$W = -k \cdot grad\Theta. \quad (1.5)$$

Коэффициентом пропорциональности (k) служит коэффициент теплопроводности, который, по сути, является физической характеристикой среды. Подобно другим характеристикам (теплоемкости, электрического сопротивления, модуля упругости и др.) он зависит от температуры и локального состояния среды.

В данном подходе дифференциальное уравнение теплопроводности является математическим выражением закона сохранения энергии в твердом веществе, которое в общем случае допускает возможность генерирования энергии (q_v) внутри материала (внутренние источники тепла):

$$\frac{\partial \Theta}{\partial t} = \alpha \left(\frac{\partial^2 \Theta}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Theta}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Theta}{\partial z^2} \right) + \frac{q_v}{c\rho}. \quad (1.6)$$

Здесь c – удельная теплоемкость, ρ – плотность. При выводе этого уравнения величины k , c и ρ считаются постоянными. В отсутствие внутренних источников тепла ($q_v = 0$), из (1.6) получается уравнение теплопроводности Фурье, коэффициент α в котором получил название коэффициента теплопроводности (или коэффициента тепловой диффузии).

Закон Фурье неявно предполагает, бесконечно большую скорость распространения теплоты [9, 12]. Для стационарных процессов, встречающихся, например, в металлургической практике [9, 10] такое допущение позволяет проводить соответствующие расчеты с допустимой погрешностью.

В то же время при рассмотрении волновых процессов теплопроводности [12] такой подход может привести к серьезным погрешностям. Авторы [12] в частности отмечают, что если при подходе разработанном Фурье основными параметрами являются теплофизические характеристики вещества, то, для учета конечности скорости распространения температурных волн в веществе, необходимо использовать подход, предложенный Риманом. В данном подходе характеристикой распространения тепла в веществе является скорость температурной волны и ее дисперсия.

Рассмотрим прохождение температурной волны в полугораниченное тело [10]. В случае если температура поверхности ($\Theta_{нов}$) испытывает простое гармоническое колебание относительно некоторой средней величины ($\Theta_{ср}$) выражаемое законом

$$\Theta_{нов} - \Theta_{ср} = \Theta_{нов}(0, t) = \Theta_m \cos\left(2\pi \frac{t}{\tau_0}\right), \quad (1.7)$$

где τ_0 – период полного колебания температуры, $\tau_0 = 1/f$, f – частота, Θ_m – его амплитуда, температура тела в момент времени t на расстоянии x от поверхности определяется уравнением:

$$\Theta - \Theta_{ср} = \Theta_{нов}(x, t) = \Theta_m \cos\left(2\pi \frac{t}{\tau_0} - x \sqrt{\frac{\pi}{\alpha \tau_0}}\right) \exp\left(-x \sqrt{\frac{\pi}{\alpha \tau_0}}\right). \quad (1.8)$$

Максимальная амплитуда колебания в теле (Θ_{max}) зависит как расстояния от поверхности (глубины прохождения температурной волны) так и от частоты колебания температуры на его поверхности:

$$\Theta_{max} = \Theta_m \exp\left(-x \sqrt{\frac{\pi}{\alpha \tau_0}}\right) = \Theta_m \exp\left(-x \sqrt{\frac{\pi f}{\alpha}}\right). \quad (1.9)$$

Она уменьшается по экспоненциальному закону по мере удаления от поверхности (рис.1.1 и 1.2).

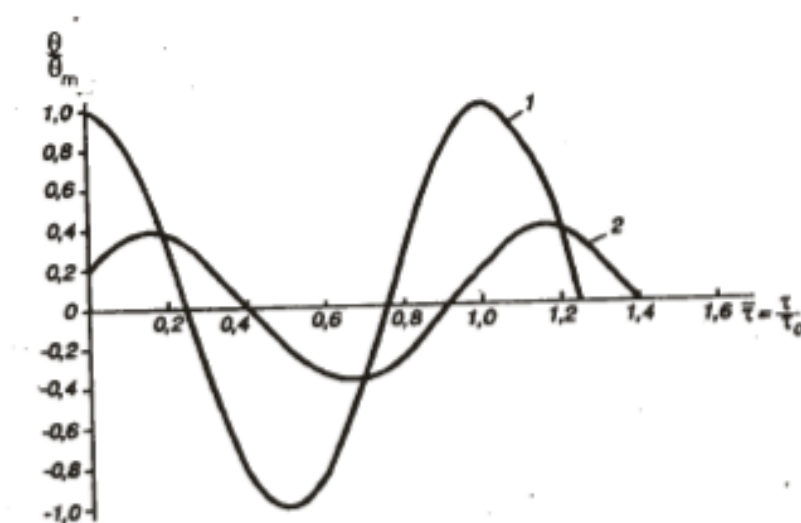


Рис. 1.1. Колебания температуры в полугораниченном массиве [10]. Кривая 1

$$- x = 0, 2 - x \sqrt{\frac{\pi}{\alpha \tau_0}} = 1,0$$

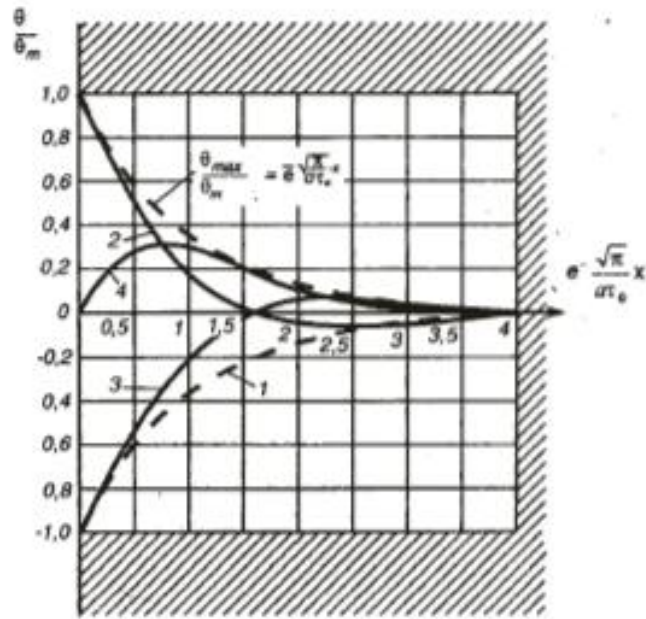


Рис.1.2. Зависимость колебаний температуры от расстояния до поверхности и момента времени [10]. Кривая 1 – амплитуда колебаний, расчет по (1.9); 2 – $t = 0$; 3 – $t = \frac{1}{2}\tau_0$; 4 – $t = \frac{1}{4}\tau_0$

Как видно из уравнения (1.9), высоко частные колебания затухают сильнее, чем низкочастотные. Скорость температурной волны (u) определяется уравнением:

$$u = 2\sqrt{\pi\alpha f}, \quad (1.10)$$

т.е. она пропорциональна коэффициенту теплопроводности материала и частоте температурных колебаний.

1.2 Методы определения коэффициента тепловой диффузии

Для измерения коэффициента тепловой диффузии кристаллов разработан ряд динамических и статических методов [8, 13 – 16].

1.2.1. Импульсный метод

Схема эксперимента по измерению коэффициента теплопроводности заключается в облучении образца коротким импульсом лучистой энергии, которая поглощается в тонком слое фронтальной поверхности плоского образца. Температурный фронт проходит

через весь объем образца, достигая тыльной поверхности за определенное время. Изменение температуры тыльной поверхности образца, вызванное облучением, регистрируется прецизионным температурным датчиком с очень малым временем термической реакции.

Температура тыльной поверхности плоскопараллельного образца зависит не только от времени, но и от толщины образца, т.е. расстояния, которое проходит температурный фронт. Эту зависимость можно описать уравнением [17]:

$$T(l, t) = T_{\max} \left[1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \exp\left(-\frac{n^2 \pi^2 a t}{l^2}\right) \right] \quad (1.11)$$

$$a = \frac{1,388 l^2}{\pi^2 \tau_{1/2}}, \quad (1.12)$$

$$C_p = \frac{Q}{T_{\max} \cdot m}, \quad (1.13)$$

$$\lambda = a \cdot C_p \cdot \rho \quad (1.14)$$

где a – температуропроводность ($\text{м}^2/\text{с}$);

l – толщина образца (м);

m – масса образца (кг);

ρ – плотность образца ($\text{кг}/\text{м}^3$);

$\tau_{1/2}$ – время достижения половины амплитуды перегрева образца (с);

C_p – теплоемкость образца, $\text{Дж}/(\text{кг} \cdot \text{град})$;

Q – энергия, поглощенная образцом (Дж);

T_{\max} , $^{\circ}\text{C}$ – амплитуда перегрева образца,

λ – теплопроводность, $\text{Вт}/(\text{м} \cdot \text{град})$.

На практике коэффициент температуропроводности (термической диффузии) определяют по зависимости температуры обратной поверхности образца от времени (рис. 1.3).

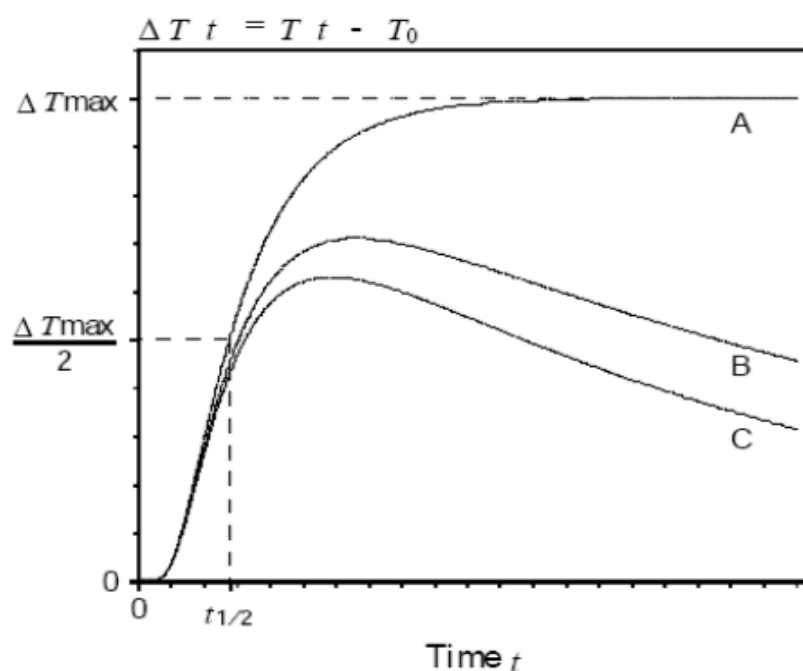


Рис.1.3. Термограмма тыльной поверхности образца А - идеальная кривая; В и С – реальные кривые

По результатам измерения коэффициента температуропроводности, если известна теплоемкость, можно рассчитать и коэффициент теплопроводности. В расчетах используется также значение плотности образца, которое легко оценивается из его геометрических размеров и массы.

Определение коэффициента температуропроводности с использованием пироэлектрического детектора

С. Лэнгом в 1976 году [15, 16] был предложен импульсный метод измерения коэффициента тепловой диффузии, с использованием пироэлектрического детектора. Метод основан на исследовании поведения фронтальной поверхности дискообразной пластины при воздействии на нее короткого энергетического импульса лазера или лампы-вспышки. Он имеет преимущества в скорости, простоте форм исследуемых образцов, применимости для широкого ряда плохих и хороших проводников тепла.

Блок-схема установки, работающей по импульсному методу с пироэлектрическим детектором, представлена на рис.1.4.

Образец (1) толщиной L приклеивается к одному из электродов пироэлектрического детектора (2). Детектор выбирается достаточно толстым (отношение толщины образца и детектора 1:10). В этом случае детектор ведет себя в термическом отношении почти как бесконечная среда. В тоже время необходимость следовать отношению толщин (образец : детектор) сильно ограничивает возможную толщину исследуемых образцов.

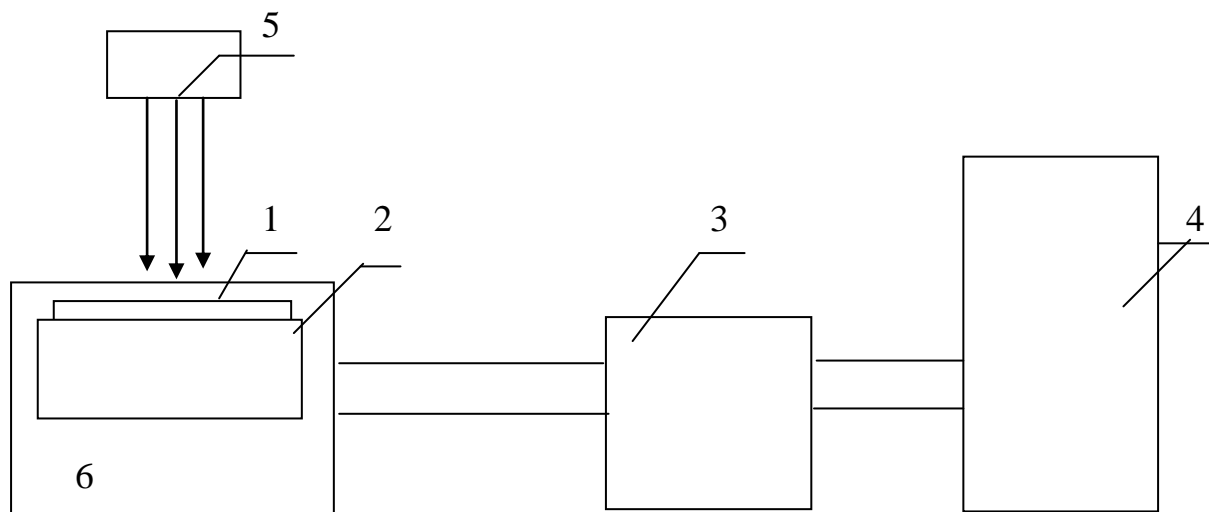


Рис. 1.4. Блок схема установки по измерению коэффициента тепловой диффузии импульсным методом с использованием пиродетектора. 1 – образец, 2 – пироэлектрический детектор, 3 – ОР297 (ОУ), 4 – АЦП (ЛА-70М4), 5 – лампа-вспышка, 6 – термостат.

Мгновенный импульс энергии Q [Дж/см²], падающий на поверхность образца, вызывает возрастание температуры (T) в любой точке x (отсчитанной от фронтальной поверхности) и в любой момент времени t (измеренный от начала импульса), определяемое соотношением [8]

$$T(x,t) = \frac{Q}{\rho C_p (\pi \cdot \alpha \cdot t)^{1/2}} \cdot e^{-\frac{x^2}{4\alpha t}}, \quad (1.15)$$

где C_p – теплоемкость детектора, ρ – его плотность, α – коэффициент тепловой диффузии образца. Средняя температура пироэлектрического детектора дается следующим соотношением:

$$\bar{T} = \frac{1}{L_\alpha} \int_L^\infty T(x,t) dx = \frac{Q}{\rho C_p L_\alpha} \cdot \operatorname{erfc} \left(\frac{1}{2\tau^{1/2}} \right), \quad (1.16)$$

где
$$\tau = \alpha \cdot t / L^2, \quad (1.17)$$

а $\operatorname{erfc} U = 1 - \operatorname{erf} U$. Выражение $\operatorname{erf} U$ – функция ошибок Гаусса. Верхний предел “ ∞ ” берется вместо L_α , поскольку в течение времени, требуемого для измерения, температура не изменяется для областей с $x > L_\alpha$.

Пироэлектрический детектор шунтируется входным сопротивлением усилителя R_{oy} , которое должно быть достаточно малым, таким, чтобы электрическая постоянная времени, определяемая соотношением $\tau_e = R_{oy} C_\alpha$, где C_α – емкость детектора, была мала по сравнению с длительностью измерения. В этом случае пироэлектрический детектор дает выходное напряжение, определяемое выражением

$$U = \gamma \cdot S \cdot R_{oy} \cdot \frac{d\bar{T}}{dt}, \quad (1.18)$$

где γ – пирокоэффициент [Кл/см²К], S – площадь электрода [см²]. Подстановка соотношения (1.16) в (1.18), дает значение напряжения, выдаваемого детектором при импульсном методе:

$$U = \left(\frac{\pi \gamma \cdot R_{oy}}{L_\alpha} \right) \cdot \left(\frac{\alpha \cdot Q}{2\pi^{1/2} \rho C_p L^2} \right) \cdot \left(\frac{e^{-1/4\tau}}{\tau^{3/2}} \right). \quad (1.19)$$

Величина напряжения зависит от времени ($\tau = \alpha \cdot t / L^2$). Взяв производную по времени от $\tau^{-3/2} e^{-1/4\tau}$ и приравняв ее нулю, получим время достижения максимального значения U . Расчет дает $\tau = 1/6$. Это позволяет записать

$$\frac{\alpha \cdot t_{\max}}{L^2} = \frac{1}{6},$$

откуда следует выражение для α :

$$\alpha = \frac{1}{6} \cdot \frac{L^2}{t_{\max}}. \quad (1.20)$$

Таким образом, для измерения коэффициента тепловой диффузии необходимо знать толщину образца и время достижения максимального значения напряжения, определяемое в эксперименте по импульсу пироотклика (рис.1.5.). Для улучшения теплового контакта, исследуемый

образец приклеивается глицерином к электроду пьезоэлектрического детектора.

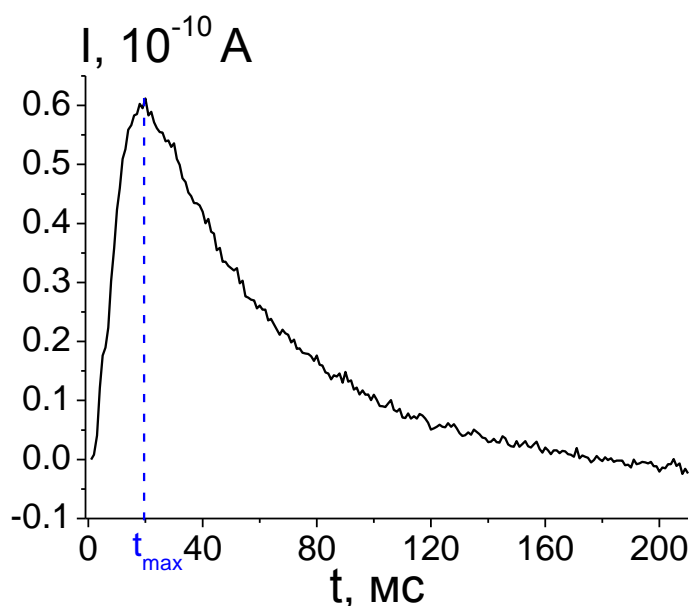


Рис.1.5. Определение времени достижения максимального значения пьезонапряжения

Для избегания внешних электрических наводок, образец с пьезоэлектрическим детектором помещается в экранирующую камеру. Экранирующая камера может также выполнять роль термостатируемой камеры. В экспериментальной установке используется преобразователь ток-напряжение, усиливающий снимаемый с образца сигнал, на базе операционного усилителя ОР297 (ОУ) с полосой пропускания до 1000 Гц при коэффициенте 250 В/мкА и до 100 Гц при коэффициенте 2500 В/мкА. Далее сигнал подается на вход компьютера через плату аналого-цифрового преобразователя, типа последовательного приближения ЛА-70М4

Определение тепловых характеристик образца анализатором Anter-LF4000

Импульсные методы обеспечивают прямое, быстрое и очень точное определение термofизических свойств (термической диффузии, удельной теплоемкости и теплопроводности и т.д.) широкого круга материалов [17] от полимеров, керамики, горных пород до графита, алмазов, металлов и их

расплавов. Образцы могут представлять собой порошки, твердые тела, жидкости, пастообразные вещества, пленки, волокна и даже многослойные композиты.

Для интерпретации результатов применяется метод, разработанный Паркером, который применяется при следующих допущениях (идеальная модель):

- Адиабатный, гомогенный, изотропный образец.
- Однородный импульсный нагрев.
- Стремящаяся к 0 длительность импульса (импульс должен описываться распределением Дирака).

Так, при облучении идеального образца при идеальных условиях температура обратной поверхности образца после облучения возрастает до определенного и затем остается постоянной (рис 1.3 кривая А).

Поскольку описанные выше условия на практике не достижимы, при применении метода Паркера к реальным условиям используются различные техники и программные модели, учитывающие неидеальность условий эксперимента (потери тепла на излучение поверхностью образца, конечность лазерного импульса, неоднородность импульсного нагрева). В результате на реальных кривых (рис 1.3 кривые В и С) наблюдается максимум, после достижения которого, значение отклика начинает уменьшаться.

Для применения данного метода к реальным условиям, фирмой Linseis [17] были разработаны различные техники и модели, учитывающие неидеальность условий эксперимента (рис.1.6). Для учета потерь тепла и излучения поверхности образцы испытывают относительно образца сравнения или обрабатывают поверхность специальными материалами (графит). Остальные неидеальности учитываются при помощи специальных моделей, заложенных в программном обеспечении.

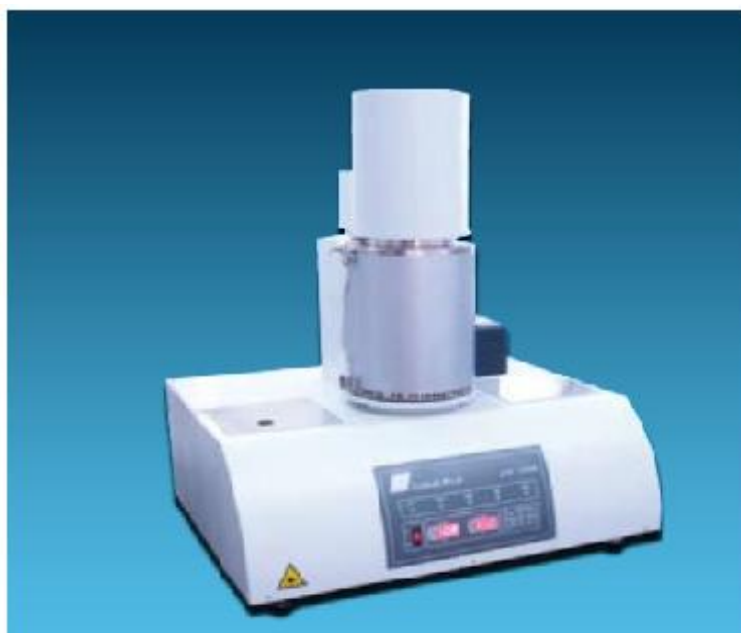


Рис. 1.6. *Anter-LF4000*

1.2.2. Метод ИК - спектроскопии

Данный метод применим только к материалам прозрачным в ИК - спектре и обладающим ближним порядком, что обусловлено применимостью модели для аморфных тел, в которой коэффициент тепловой диффузии можно рассчитать из величины средней длины свободного пробега фонона.

Киттель первым показал, что для ближнего порядка в аморфных телах, полагая среднюю длину свободного пробега фонона постоянной, независимой от длины волны и плотности фонона, теплопроводность может быть выражена следующим образом [18]:

$$\kappa = \frac{1}{3} c_v \langle u \rangle \cdot l_{ph}, \quad (1.21)$$

где c_v - теплоемкость единицы объема аморфного тела, $\langle u \rangle$ - средняя скорость фонона в теле. Так как средняя скорость $\langle u \rangle$ практически не зависит от температуры, коэффициент тепловой диффузии пропорционален l_{ph} [19]. Дебай [20] предположил, что теплопроводность диэлектриков может быть получена по аналогии с теорией кинетики газов, если отождествить процессы рассеивания фононов с молекулярными столкновениями. Тогда:

$$\kappa = \frac{1}{3} \sum_{\text{phonons}} c_i u_i^2 \tau_i, \quad (1.22)$$

где c_i - теплоемкость $i^{\text{ой}}$ моды, u_i - групповая скорость, τ_i – среднее свободное время жизни между столкновениями. Если колебания решетки представить как сумму затухающих гармонических осцилляторов Лоренца [21, 22], то среднее время жизни фононов может быть получено из ИК - спектров отражения. Применяя к ИК-спектрам отражения анализ Крамера-Кронига [23] можно определить ИК-спектр мнимой части диэлектрической функции. Большое число мод колебаний, присущее аморфным телам, дает закон дисперсии мнимой диэлектрической проницаемости - $\epsilon''(\omega)$. Средняя ширина максимума $\epsilon''(\omega)$ ИК-спектра, определяемая на половине полной величины пика $\epsilon''(\omega)$ (принятое сокращение в английской транскрипции FWHM-средняя ширина половины максимума), представляет все оптические моды колебаний. Отсюда можно получить выражение для величины теплопроводности [22]:

$$\kappa = \frac{\rho}{3MZ} \frac{c_v \langle u \rangle^2}{\gamma}, \quad (1.23)$$

где ρ – плотность, M – молярная масса, Z – количество единиц формулы, приходящихся на одну ячейку, $\gamma = 2\pi c \Delta\omega$ - коэффициент затухания осцилляций, $\Delta\omega$ - средняя ширина половины максимума (FWHM) $\epsilon_2(\omega)$ в см^{-1} . Тогда коэффициент тепловой диффузии рассчитывается как

$$\alpha = \frac{\langle u \rangle^2}{3\gamma Z}, \quad (1.24)$$

для $\langle u \rangle = (u_l + 2u_t)/3 \approx 4100$ м/с, где u_l и u_t означают продольную и поперечную скорости звука соответственно [24].

Измерения спектров отражения на кристаллах SBN были выполнены в инфракрасной области от 370 до 7800 см^{-1} волнового вектора, используя спектрометр S2000 FT-IR (Perkin Elmer). Поверхность образцов полировалась с 0.5 мкм алмазной пастой.

1.3 Характеристика наноматериалов

Разработку новых материалов и технологий их получения и обработки в настоящее время общепризнанно относят к т.н. «ключевым» или «критическим» аспектам основы экономической мощи и обороноспособности государства. Одним из приоритетных направлений развития современного материаловедения являются наноматериалы и нанотехнологии [25].

К наноматериалам условно относят дисперсные и массивные материалы, содержащие структурные элементы (зерна, кристаллиты, блоки, кластеры), геометрические размеры которых хотя бы в одном измерении не превышают 100 нм, и обладающие качественно новыми свойствами, функциональными и эксплуатационными характеристиками. К нанотехнологиям также относят технологии, обеспечивающие возможность контролируемым образом создавать и модифицировать наноматериалы, а также осуществлять их интеграцию в полноценно функционирующие системы большего масштаба [26]. В настоящее время интерес к новому классу материалов в области как фундаментальной и прикладной науки, так и промышленности и бизнеса постоянно увеличивается [27–32].

Следует отметить, что наряду с термином *наноматериалы*, который к настоящему времени получает все более широкое применение, получили распространение также равноправные термины «*ультрадисперсные материалы*», «*ультрадисперсные системы*» (в отечественной литературе) и «*наноструктурные материалы*» (в западных источниках).

Первая категория включает материалы в виде твердых тел, размеры которых в одном, двух или трех пространственных координатах не превышают 100 нм. К таким материалам можно отнести наноразмерные частицы (нанопорошки), нанопроволоки и нановолокна., очень тонкие пленки (толщиной менее 100 нм), нанотрубки и т.п. Такие материалы могут содержать от одного структурного элемента или кристаллита (для частиц порошка) до нескольких их слоев (для пленки).

Вторая категория включает в себя материалы в виде малоразмерных изделий с характеризующим размером в примерном диапазоне 1 мкм...1 мм. Обычно это проволоки, ленты, фольги. Такие материалы содержат уже значительное число структурных элементов и их можно классифицировать как наноматериалы с большим числом структурных элементов (кристаллитов) или наноматериалы в виде микроизделий.

Третья категория представляет собой массивные (или иначе объемные) наноматериалы с размерами изделий из них в макродиапазоне (более нескольких мм). Такие материалы состоят из очень большого числа наноразмерных элементов (кристаллитов) и фактически являются поликристаллическими материалами с размером зерна 1...100 нм. В свою очередь третью категорию наноматериалов можно разделить на два класса.

В первый класс входят однофазные материалы (в соответствии с терминологией [28] микроструктурно однородные материалы), структура и/или химический состав которых изменяется по объему материала только на атомном уровне. Их структура, как правило, находится в состоянии далеко от равновесия. К таким материалам относятся, например, стекла, гели, пересыщенные твердые растворы. Ко второму классу можно отнести микроструктурно неоднородные материалы, которые состоят из наноразмерных элементов (кристаллитов, блоков) с различной структурой и/или составом. Это многофазные материалы, например, на основе сложных металлических сплавов.

К *четвертой категории* относятся *композиционные материалы*, содержащие в своем составе компоненты из наноматериалов. При этом в качестве компонентов могут выступать наноматериалы, отнесенные к первой категории (композиты с наночастицами и/или нановолокнами, изделия с измененным ионной имплантацией поверхностным слоем или тонкой пленкой) и второй категории (например, композиты упрочненные волокнами и/или частицами с наноструктурой, материалы с модифицированным наноструктурным поверхностным слоем или покрытием). Можно выделить

также композиционные материалы со сложным использованием наноконпонентов.

Несмотря на большое разнообразие и развитость методов получения нанокристаллических частиц (в особенности это относится к наиболее известным методам газофазного испарения и конденсации, осаждения из коллоидных растворов), исследования структуры и свойств наночастиц являются весьма сложными и трудоёмкими. Это связано, в частности, с высокой реакционной способностью наночастиц из-за их высокоразвитой поверхности. В связи с этим большой фундаментальный и прикладной интерес представляют компактные нанокристаллические материалы, во многих случаях более удобные для изучения и применения. Описание основных методов получения компактных наноматериалов можно найти в обзорах [33–35]. Ни один из этих методов не является универсальным, поскольку применим к ограниченному кругу объектов.

Общая характеристика нанопорошков

Наиболее распространёнными являются традиционные методы порошковой технологии [36], т.е. различные виды прессования и спекания, модифицированные применительно к нанопорошкам. Модификация сводится к выбору оптимальных параметров компактирования и спекания нанопорошков. Такими параметрами являются давление прессования и способы его приложения, температурный режим спекания, среда и скорость проведения процесса. Компактирование нанопорошков можно проводить холодным статическим прессованием с односторонним или двухсторонним приложением давления; горячим аксиальным прессованием; холодным или горячим изостатическим прессованием в гидро- или газостатах; формованием литьем из коллоидных гелей с последующим спеканием; магнитно-импульсным, ударным и взрывным прессованием; ультразвуковым прессованием. К порошковой технологии можно отнести также предложенный немецким профессором Х. Гляйтером (H. Gleiter) [32,37-39]

метод вакуумного компактирования наночастиц, полученных конденсацией из газовой фазы. Основная трудность, возникающая при использовании порошковых технологий для получения беспористых (или с минимальной пористостью) изделий из нанопорошков, связана с интенсивной рекристаллизацией и остаточной пористостью. Сокращая продолжительность воздействия высокой температуры, можно уменьшить рекристаллизацию и рост зёрен при спекании. Использование высокого статического или динамического давления для прессования нанопорошков при комнатной или высокой температуре позволяет уменьшить остаточную пористость и увеличить относительную плотность получаемых материалов. Порошковая технология применима к химическим элементам, соединениям и сплавам. Нанесение плёнок и покрытий позволяет получать беспористые материалы толщиной не более нескольких микрометров. Пленки как наноструктурные материалы универсальны по составу, а размер кристаллитов в них может меняться в широком интервале, включая аморфное состояние и многослойные структуры (сверхрешётки). Это обеспечивает большие возможности для применения плёнок в инструментальной промышленности и электронной технике. Действительно, несмотря на малую толщину, покрытия существенно повышают механические свойства изделий. Например, покрытия из нитрида TiN или карбонитрида TiC_xN_y титана существенно повышают износостойкость и режущие свойства металлообрабатывающего инструмента, коррозионную стойкость металлов и сплавов. Пленки различного состава широко применяются в электронных микросхемах. Пленки и покрытия получают химическим (CVD) и физическим (PVD) осаждением из газовой фазы, электроосаждением (electrodeposition), с помощью золь-гель технологии (sol-gel technology).

Беспористые наноструктурированные материалы можно получить также кристаллизацией из аморфного состояния, но этот метод пригоден только для сплавов, которые можно закалить из расплава в аморфное

состояние. Кристаллизацию аморфных сплавов проводят при обычном и высоком давлении, совмещают с деформационной обработкой.

Интенсивная пластическая деформация позволяет получать беспористые металлы и сплавы с размером зерна около 100 нм, и применима в основном к пластически деформируемым материалам.

Формирование наноструктуры в нестехиометрических соединениях типа карбидов, нитридов и оксидов MX_y переходных металлов ($M = Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta$; $X = C, N, O$) и в твёрдых растворах замещения A_xB_{1-x} возможно с помощью атомного упорядочения. Этот метод применим, если превращение беспорядок-порядок является фазовым переходом первого рода и сопровождается скачкообразным изменением объёма.

Методы получения нанопорошков принципиально отличаются от методов получения обычных порошков [28, 40]. Общей особенностью наночастиц порошков является их склонность к объединению в агрегаты и агломераты [29]. В результате необходимо учитывать не только размеры отдельных наночастиц, но и размеры их объединений. Четкого терминологического различия между агрегатами и агломератами провести нельзя, однако считается, что в агрегатах связь между кристаллитами прочнее, а межкристаллитная пористость меньше [29]. При последующем компактировании для достижения заданной пористости материала агрегатированные порошки требуют больших температур и/или давлений по сравнению с неагрегатированными.

Общие характеристики пленок

Тонкие пленки как наноструктурные материалы универсальны по составу, а размер кристаллитов в них может меняться в широком интервале, включая аморфное состояние и многослойные структуры (сверхрешётки). Это обеспечивает большие возможности для применения плёнок в инструментальной промышленности и электронной технике.

В последнее десятилетие в электронике к активно изучаемым и разрабатываемым функциональным слоям добавились сегнетоэлектрические.

Интерес к этому классу веществ проявился сразу после открытия сегнетоэлектричества в 1920 году [74], но практическое использование в микроэлектронике, запатентованное в 1957 году оказалось невозможным из-за отсутствия технологии получения тонкопленочных сегнетоэлектрических материалов высокого качества с воспроизводимыми свойствами. Благодаря особым свойствам (наличием спонтанной поляризации, переключаемой внешним электрическим полем), сегнетоэлектрические пленки находят применение при создании устройств энергонезависимой памяти, динамической памяти с произвольной выборкой, конденсаторов, микроактюаторов, приемников инфракрасного излучения, оптических процессоров, волноводов и линий задержки, приборов на поверхностных акустических волнах, разнообразных акустооптических устройств, изменяющих заданным образом спектральный состав, амплитуду и направление распространения светового сигнала. В таблице 1.1 [41], отражены некоторые возможные применения сегнетоэлектрических пленок, свойства, материалы и толщины пленок, необходимые для реализации указанных применений.

Активно разрабатываются и внедряются в микроэлектронное производство различные устройства на основе сегнетоэлектрических пленок, чтобы совместить оптимальные и уникальные свойства сегнетоэлектриков с преимуществами интегральных микросхем [42]. Перспективные применения включают область микроэлектронных механических систем (МЭМС), пьезоэлектрические и пирозэлектрические сенсоры [43;44], пьезоэлектрические актюаторы [45–47], запоминающие устройства [48–50], устройства энергонезависимой памяти, динамической памяти с произвольной выборкой, конденсаторов, приемников инфракрасного излучения, оптических процессоров, волноводов и линий задержки, приборов на поверхностных акустических волнах, разнообразных акустооптических устройств, изменяющих заданным образом спектральный состав, амплитуду и направление распространения светового сигнала [51–53].

Применения сегнетоэлектрических пленок

Вид использования	Необходимые свойства	Химический состав	Толщина, мкм
Энергонезависимая память	Высокая остаточная поляризация, низкое коэрцитивное поле, большое число циклов переключения	$Pb(Zr,Ti)O_3$ $(PbLa)TiO_3$ $Bi_4Ti_3O_{12}$ $BaMgF_4$ $SrBi_2Ta_2O_9$	0,1-0,3
Динамическая память произвольной выборкой	Высокая диэлектрическая проницаемость, высокое пробивное напряжение	$(BaSr)TiO_3$ $Pb(Zr,Ti)O_3$ $(PbLa)TiO_3$ $SrBi_2Ta_2O_9$	0,2-0,5,
Конденсаторы	Высокая диэлектрическая проницаемость, низкие диэлектрические потери, термостабильность, высокое пробивное напряжение	$(BaSr)TiO_3$ $(PbLa)(ZrTi)O_3$ $Pb(MgNb)O_3$ $SrBi_2Ta_2O_9$	0,1-0,5
Поверхностные акустические волны	Пьезоэлектричество	$(PbLa)(ZrTi)O_3$ $LiNbO_3$	2-10
Микроактюаторы	То же	$(PbLa)(ZrTi)O_3$ $Pb(MgNb)O_3$	1-10
Приемники ИК-излучений	Пирозлектричество, низкая диэлектрическая проницаемость	$(PbLa)(ZrTi)O_3$ $K(TaNb)O_3$	1-5
Оптический процессор	Пирозлектричество, высокая диэлектрическая проницаемость	$(PbLa)(ZrTi)O_3$ $SrBi_2Ta_2O_9$	
Световоды, линии задержки	Электрооптические явления	$(LiK)NbO_3$ $(PbLa)(ZrTi)O_3$ $(SrBa)Nb_2O_6$	0,2-5,0
Дефлекторы	Фоторефракция	то же	0,2-5,0
Умножение частоты	Высокая эффективность генерации гармоник высших порядков	то же	0,2-5,0

Многие пьезоэлектрические сенсоры и пирозлектрические актюаторы уже находятся в производстве. Тем не менее, необходимо продолжать их исследования, чтобы сделать эти устройства более надёжными и рентабельными. Быстрые темпы развития области МЭМС технологий [54;55] ставят задачу постоянного улучшения технологий производства

сегнетоэлектрических и электродных слоев. Интенсивно исследуются новые области применения, такие, как сегнетоэлектрические электронные эмитторы [56;57] и градиентные сегнетоэлектрические устройства [58–61].

Среди различных сегнетоэлектрических материалов твердые растворы на основе титанат-цирконатов свинца ($\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ – сокращенно ЦТС) являются наиболее перспективными материалами благодаря высоким значениям пьезомодулей, низким диэлектрическим потерям, высокому удельному сопротивлению и высокой температуре Кюри. В связи с этим, тонкие пленки ЦТС являются объектом повышенного интереса в производстве различных электронных устройств [62–68].

Гетероструктуры Me/PZT/Me/SiO₂/Si. В большинстве приложений, перечисленных в табл.1.1, к сегнетоэлектрику прилагается электрическое поле, соответственно в приборных структурах по обе стороны слоя ЦТС размещают пленочные металлические электроды. Как правило, в приборных структурах подложкой служат кремниевые пластины. Материал электродов чаще всего платина.

Свойства тонких пленок во многом отличаются от свойств массивных образцов того же состава, поэтому эффективное применение пленок связано с дополнительным изучением их электрофизических и механических характеристик. Физические свойства пленки существенно зависят от состояния ее поверхности, стехиометрии, кристалличности, плотности, микроструктуры и кристаллографической ориентации, то есть, в свою очередь, от методов получения пленки.

Технологии получения сегнетоэлектрических пленок можно разделить на две группы. К первой относятся технологии, основанные на осаждении пленок из паровой фазы, а ко второй – из растворов. Осаждение пленок из паровой фазы может происходить на основе как физических, так и химических процессов. Часть этих методов пересекается с общими методами получения наноматериалов, такими как *физическое осаждение из паровой фазы* (PVD), *химическое осаждение из паровой фазы* (CVD) [69;70].

Химические методы

Золь-гель процесс. Один из наиболее используемых из CSD-технологий для осаждения тонких пленок ЦТС, метод включает в себя следующие стадии:

- формирование однородного высокодисперсного коллоидного раствора золя, состоящего обычно из алкоксидов металлов (Pb, Zr и Ti) в соответствующей пропорции. Увеличение концентрации дисперсной фазы и испарение растворителя приводят к гелеобразованию;
- нанесение раствора на подложку центрифугированием, формирование гелеобразной тонкой пленки;
- сушка, способствующая пиролизу алкоксидов металлов и образованию из гелеобразной аморфной тонкой пленки;
- кристаллизация аморфной тонкой пленки при высокой температуре (отжиг).

Преимущества метода в высокой чистоте и однородности синтезированных соединений, а также их низкой стоимости. Недостатком метода являются токсичность реагентов, необходимость высокоуровневого химического процесса. Дополнительные проблемы также возникают с остаточным напряжением и с образованием трещин в этих пленках в результате уплотнения и деградацией в течение отжига.

МОСVD-технология. Осаждение при разложении металлорганических соединений (МОСVD-технология) основано на подаче в ростовую зону исходных компонентов слоев пленки в виде летучих соединений в потоке газа-носителя. В реакторе происходит разложение этих материалов, стимулированное термически или иным путем, и идут химические реакции с их участием, при этом требуемые компоненты осаждаются на подложку.

Технология позволяет непосредственно формировать тонкие пленки в правильной кристаллической фазе и даже эпитаксиальные пленки на подложках с аналогичной кристаллической решеткой. Этот метод имеет преимущество среди многих других технологий, потому что в течение

осаждения можно применять высокое парциальное давление кислорода. МOCVD-технология, являющаяся подходящей для промышленности, тоже имеет свои недостатки: сложность процесса оптимизации и необходимость высоких температур (≈ 700 °C). Несмотря на это, Шимицу [72;73] сообщает, что тетрагональные и ромбоэдрические ЦТС пленки были ими выращены на подложке при температуре около 470 °C и 505 °C соответственно. Однако большинство авторов указывают температуру осаждения, необходимую для получения пленок ЦТС с требуемыми электрическими свойствами, равную 600...700 °C [74]. Другой важный недостаток – малое количество данных использования летучих щелочноземельных и лантаноидных соединений для МOCVD-технологий и высокая стоимость первоначальных химикатов. Дополнительная проблема – низкая летучесть доступных исходных реагентов и их высокая токсичность, а также углеродное загрязнение пленок.

PECVD-технология. Поскольку высокая температура осаждения в МOCVD-технологии – один из важных недостатков для ее совместимости со стандартными полупроводниковыми технологиями, принимаются меры по понижению, насколько возможно, температуру осаждения для того, чтобы не разрушить нижележащую структуру дальнейших микроэлектронных устройств. Один способ уменьшить температуру осаждения – это использовать дополнительный внешний источник энергии, такой, как плазма в газовом разряде низкого давления или фотоны (плазменная CVD-технология (Plasma-enhanced CVD)). По МOCVD-технологии для получения пленок ЦТС было опубликовано несколько статей, в которых описывается использование такого внешнего источника [75;76].

Физические методы

Физические методы в отличие от химических, не используют токсичные жидкие или газообразные реагенты и в экологическом отношении, поэтому более предпочтительны.

Импульсное лазерное осаждение. Тонкие пленки из желаемого материала и необходимого состава осаждаются испарением или сублимацией

вещества с твердой поверхности мишени при воздействии коротких лазерных импульсов (Puls Laser Deposition, PLD). Полученная в результате паровая фаза напыляемого вещества свободно осаждается на нагретую подложку. Практически мгновенное испарение вещества позволяет сохранить соотношение химических компонентов в осаждаемой пленке таким же, как и у испаряемого материала. Осаждение непосредственно в камере установки позволяет вырастить эпитаксиальную пленку. В тоже время в процессе производства существуют некоторые проблемы. Например, лазерное испарение использует небольшие по размеру мишени, что удобно для лабораторных исследований, но узкая угловая диаграмма разлета испаренного материала заставляет разрабатывать сложные системы перемещения и нагрева подложек для равномерного запыления пластин промышленного диаметра [77], поэтому метод подходит только при изготовлении пленок для фундаментальных исследований.

Ионно-плазменное распыление. Этот метод был разработан для производства многокомпонентных оксидных тонких пленок, включая высокотемпературные полупроводниковые, сегнетоэлектрические и электрооптические материалы.

В данной технологии плазма образуется приложением высоковольтного напряжения между мишенью и подложкой, помещаемых в камеру низкого давления заполненной смесью инертных газов для поддержания электрического разряда (диодное распыление). Ионы в инертном газе сгенерированные разрядом плазмы, бомбардируют поверхность мишени, выбивают атомы мишени с энергиями от 10 до 1000 эВ. Атомы мишени транспортируются к подложке. Непрерывность и толщину плёнки, размеры кристаллитов в ней регулируются изменением давления газа и параметров разряда. В качестве источника металлических ионов при осаждении из плазмы используют металлические мишени. Кинетическая энергия ионов составляет от 10 до 200 эВ, а скорость осаждения — до 3 мкм/мин.

Для повышения производительности высокочастотного распыления на область разряда накладывают магнитное поле, которое концентрирует плазму на мишени – катоде – метод магнетронного распыления. Силовые линии магнитного поля направлены от одного полюса постоянного магнита к другому. Траектории электронов располагаются между местами входа и выхода силовых линий магнитного поля. В этих местах и локализуются интенсивное образование плазмы и протекание процессов распыления. За счет такой локализации появляется возможность распылять не только металлические, но и диэлектрические и полупроводниковые материалы и снижать температуру подложки на 100–200 К и ниже [78]. Это расширяет возможности получения аморфных и нанокристаллических пленок.

При магнетронном напылении пленка растет довольно медленно и для больших площадей подложки может иметь значительные вариации микроструктуры и состава. К настоящему времени разработаны многочисленные способы частичного преодоления этих трудностей, в результате чего качество пленок постоянно улучшается.

Обычно для осаждения пленок ЦТС используют керамические стехиометрические мишени определенного состава. Однако в промышленных условиях, при диаметре керамической мишени больше 100 мм, возникают проблемы с теплоотводом мишени, поверхность которой локально нагревается в результате высокой мощности при распылении, вследствие этого она часто раскалывается. После одного распыления на поверхности керамической мишени меняется первоначальный состав. Следовательно, стехиометрия пленки может быть обеспечена только выбором очень сложного сочетания параметров осаждения, особенно если используются такие летучие компоненты, как свинец. В отличие от керамических, металлические мишени можно использовать с большими диаметрами.

Высокая теплопроводность металлов позволяет применять металлические мишени при большой плотности мощности энергии. Если

использовать кислородосодержащую плазму, то распыляемые атомы металла окислятся перед тем, как мишень полностью окислится, что обеспечит более простой рост пленки [78]. Такое распыление называется реактивным ионно-плазменным распылением, разновидностью которого является реактивное магнетронное распыление. Данный метод является предпочтительней для низкотемпературного, высокоскоростного осаждения пленки ЦТС на большие площади [79]. Реактивное магнетронное распыление может осуществляться как из одной составной мишени из Pb, Zr и Ti, так и из многочисленных независимо вращающихся металлических мишеней [79].

В настоящее время нет методов, дающих решение всех проблем. Однако может быть найден компромисс в зависимости от целей получения пленок ЦТС (табл. 1.2). Например, для фундаментальных исследований предпочтительней осаждают тонкие пленки ЦТС, используя PLD-технологию. Для промышленного применения лучше использовать золь-гель, MOCVD и магнетронное распыление. Во всех этих методах необходим контроль в процессе производства, чтобы избежать утечки летучих компонентов (Pb/PbO) и формирования несегнетоэлектрической пироклоной фазы.

Таблица 1.2

Наиболее распространенные технологии осаждения ЦТС [80]

Технология	Температура осаждения (°C)	Проблемы
Ионно-плазменное распыление	500...700	Отрицательные ионы, поверхность мишени, однородность
PLD	500...700	Низкая скорость осаждения, маленькая площадь нанесения
MOCVD	600...700	Высокая температура подложки
CSD	600...750	Несогласованное осаждение, многослойное покрытие

Необходимо отметить, что в настоящее время интерес к новому классу материалов – пленочным наноматериалам – в области как фундаментальной и прикладной науки и промышленности постоянно увеличивается. Можно выделить основные направления и причины развития пленочных материалов:

- стремление к миниатюризации изделий,
- уникальные свойства материалов в наноструктурном состоянии,
- необходимость разработки и внедрения новых материалов с качественно и количественно новыми свойствами,
- развитие новых технологических приемов и методов, базирующихся на принципах самосборки и самоорганизации,
- практическое внедрение современных приборов исследования и контроля наноматериалов (зондовая микроскопия, рентгеновские методы, нано-твердость)
- развитие и внедрение новых технологий (ионно-плазменные технологии обработки поверхности и создания тонких слоев и пленок).

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Как видно из приведенного литературного обзора, классическая теория теплопроводности рассматривает твердое тело как некую однородную среду имеющую макроскопические размеры. Задача распространения температурных волн в твердом теле на настоящий момент решена только для полуограниченных массивов (в частности, для сезонных изменений температуры в земной коре) и для случая распространения тепловых волн в тонком металлическом стержне, когда длина стержня много больше его диаметра (методы Ангстрема и Неймана). В тоже время, работа любого технического устройства происходит в нестационарных термодинамических условиях, а развитие микро- и наносистемной техники имеет тенденцию к миниатюризации датчиков и увеличивающемуся разнообразию применений тонкопленочных покрытий и многослойных структур.

Таким образом, исследование закономерностей прохождения температурной волны через слоистые структуры и разработка нового подхода к определению тепловых характеристик материалов на основе пироэлектрических измерений является актуальной научной задачей. Для решения поставленной задачи необходимо:

1. произвести анализ распространения температурных волн в слоистых структурах с различными термодинамическими характеристиками с использованием методов математического моделирования;
2. разработать новый подход к оценке тепловых характеристик диэлектрических материалов основанный на использовании пироэлектрического метода прямоугольно модулированной тепловой волны (Thermal Square Wave Method at single-frequency – TSW метод);
3. экспериментально изучить связь коэффициента температуропроводности с толщиной образца (на примере пьезоэлектрической керамики на основе цирконата-титаната свинца).

ГЛАВА 2. МЕТОДИКА И ПОСТАНОВКА ЭКСПЕРИМЕНТА, МАТЕМАТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОБРАБОТКИ И АНАЛИЗА РЕЗУЛЬТАТОВ

2.1. Пироэлектрические методы исследования

Пироэлектричество было известно еще в древности, но практический интерес к нему стали проявлять только в последнем веке [81–100]. Количественной характеристикой пироэлектрического эффекта является пирокоэффициент. Под пирокоэффициентом по определению понимается изменение спонтанной поляризации однородно поляризованного образца сегнетоэлектрика с изменением температуры [83]:

$$\gamma = \frac{dP_s}{d\Theta}, \quad (2.1)$$

где P_s – спонтанная поляризация сегнетоэлектрика, Θ – температура. При наличии в образце неоднородного распределения поляризации необходимо ввести понятие эффективного значения пирокоэффициента (γ_{eff}) [93], которое характеризует степень монодоменизации образца и при определенных условиях эксперимента может зависеть от координаты или от внешних воздействий [95–99]. Согласно [82] эффективный пирокоэффициент можно представить в виде:

$$\gamma_{eff} = \frac{dP}{d\Theta} = \frac{d(\kappa P_s)}{d\Theta} = \kappa \frac{dP_s}{d\Theta} + P_s \frac{d\kappa}{d\Theta}, \quad (2.2)$$

где κ – коэффициент униполярности, P – макроскопическая поляризация. Второе слагаемое в этом уравнении характеризует вклад в пироток токов переключения. Проявление токов переключения в экспериментах в литературе получило название нелинейного пироэффекта [97–98]. При использовании в эксперименте малых скоростей изменения температуры, нелинейный пироток отсутствует.

Среди количественных методов исследования пироэлектрического эффекта различают статические и динамические [81–93, 100]. В основе этих

методов лежит измерение величины электрического заряда, возникающего на металлизированных обкладках образца при изменении его температуры. Они отличаются способами реализации изменения температуры и измерения приращения заряда. Практически применяется дискретное, линейное и периодическое изменение температуры, которому соответствуют статический, квазистатический и динамический методы измерения пирокoeffициента. Простейшая схема пирозлектрических измерений показана на рисунке 2.1. Благодаря явлению внешнего и внутреннего экранирования спонтанной поляризации, связанные поляризационные заряды в равновесии образца компенсированы свободными зарядами противоположного знака. При изменении температуры значение P_s изменяется и часть свободных зарядов, принимающих участие в экранировании спонтанной поляризации, освобождаются. Перераспределение этих зарядов через внешнюю замкнутую электрическую цепь и есть пирозлектрический ток, который обнаруживается внешним индикатором.

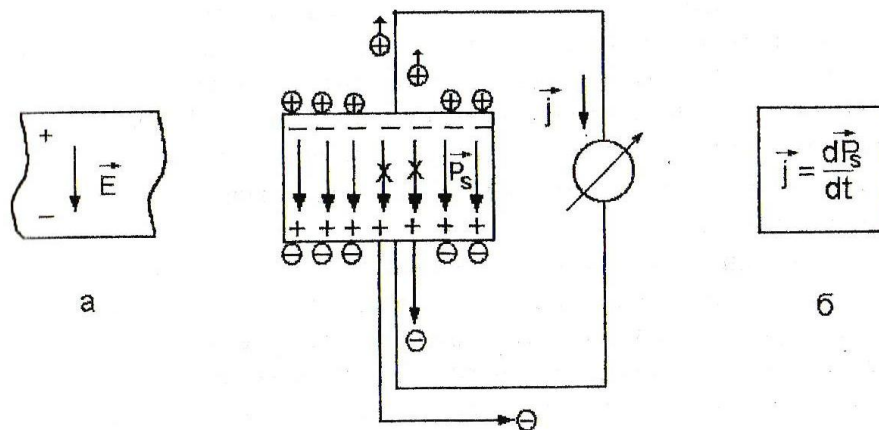


Рис. 2.1. Схематическое изображение возникновения пирозлектрических зарядов; на вставках: (а) – направление поля при поляризации образца; (б) – схема измерения пирозлектрического заряда [93].

Для исключения вклада в измеряемый пироток нелинейного пиротока, пирозлектрические измерения следует проводить при малых значениях приращения температуры и возникающего напряжения. Поскольку

сопротивление пирозлектрического кристалла может очень быстро меняться с температурой, особенно в области фазового перехода, то также необходимо снизить ток проводимости, для исключения погрешности измерения пиротока. Для этого авторы [84, 85] предложили пирозлектрические измерения проводить в режиме короткого замыкания с использованием операционного усилителя. Операционный усилитель это усилитель постоянного тока с большим коэффициентом усиления ($K \geq 10^5 - 10^6$), предназначенный для работы с глубокой отрицательной обратной связью. Обратная связь настолько велика, что параметры схем на операционном усилителе практически полностью определяются видом и характером элементов, включенных в цепь обратной связи [101]. Условие короткого замыкания (нулевое значение электрического поля на входе усилителя) достигается путем подключения калибровочного сопротивления или емкости в цепь обратной связи. Таким образом, обеспечивается равенство нулю электрического поля и сопротивления нагрузки, что приводит к упрощению расчетных формул и позволяет непосредственно получить температурный ход пирозлектрического коэффициента.

Статический метод [100] основан на измерении пирозлектрического заряда при ступенчатом изменении температуры. В дальнейшем этот метод был усовершенствован [81, 82] введением автоматической компенсации заряда.

Квазистатический метод заключается в измерении тока, текущего во внешней цепи при непрерывном изменении температуры кристалла [84]. Для уменьшения погрешности при расчете пироккоэффициента скорость изменения температуры должна быть постоянна. Квазистатические измерения характеризуют пироотклик со всего объема кристалла.

При динамическом методе исследования пирозэффекта регистрация пиросигнала осуществляется при периодическом нагреве и охлаждении образца модулированным тепловым потоком [84, 87–93]. Модуляция тепловой волны возможна различными способами, из которых наиболее распространены

два: модуляция импульсами прямоугольной формы [99–91], и синусоидальная модуляция теплового потока [92, 93]. Впервые динамический метод исследования пьезоэлектрических свойств был предложен А.Чайновисом в 1956 г. как неразрушающий метод определения спонтанной поляризации в сегнетоэлектриках [89, 90].

При исследовании динамическим методом в сегнетоэлектрическом кристалле устанавливаются тепловые колебания с периодом изменения температуры его поверхности, затухающим по экспоненте по мере прохождения вглубь материала [8–10, 102, 103]. В установившемся режиме колебания температуры в образце при облучении его модулированным тепловым потоком происходят относительно некоторой средне стационарной температуры (рис. 2.2) [87, 8–10]. Выход на стационарный режим изменения температуры образца происходит после нескольких десятков колебаний [104].

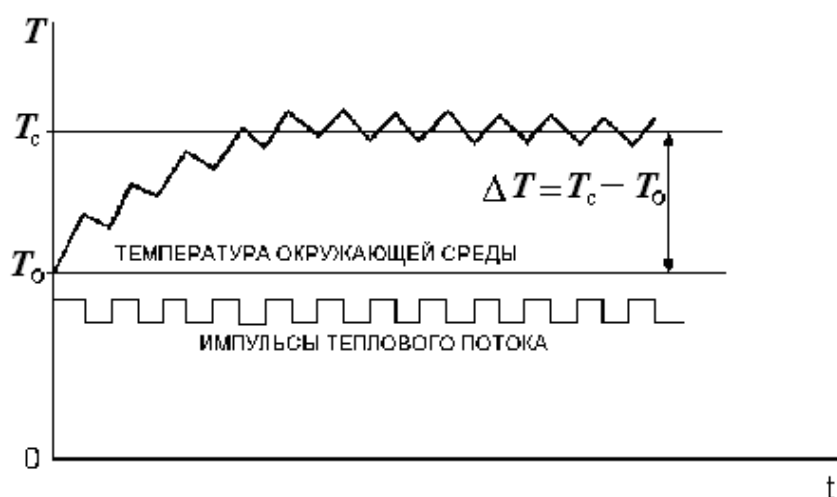


Рис. 2.2. Колебания температуры в образце при облучении его модулированным тепловым потоком [87]

Так как колебания температуры вызывают различный пьезоэлектрический отклик в разных слоях кристалла, то основной вклад в измеряемые пьезоэлектрические характеристики вносит ближайшая к облучаемой поверхности часть образца. Это, в частности, позволяет использовать динамический метод исследования для анализа характера распределения поляризации по толщине образца сегнетоактивного материала.

Уменьшение толщин исследуемых образцов сегнетоэлектрических материалов привело к необходимости к расширению частотного диапазона модуляции теплового потока в динамическом методе исследования. При использовании в пирозлектрических измерениях операционного усилителя, это означает необходимость повышения его частоты пропускания. Это с одной стороны, позволяет уменьшить постоянную времени операционного усилителя и тем самым делает возможным фиксировать в эксперименте высокоскоростные изменения физических характеристик, но, с другой стороны, приводит к увеличению шумовой составляющей регистрируемого отклика, неизбежно возникающее при увеличении рабочей частоты. Авторами [105] для расширения диапазона рабочих частот преобразователей ток-напряжение, на базе операционного усилителя предложена двухкаскадная схема усилителей. Первый каскад является непосредственно преобразователем ток-напряжение с относительно небольшим сопротивлением обратной связи, что значительно расширяет полосу пропускания операционного усилителя, но дает малое усиление входного сигнала. Второй каскад работает в режиме усиления напряжения, что позволяет фиксировать малые входные токи при минимальной шумовой составляющей помех.

С математической точки зрения исследование и анализ состояния пространственного распределения поляризации в сегнетоэлектрических материалах возможно двумя методами: прямым и обратным.

Обратный метод: когда профиль поляризации рассчитывается по экспериментальным данным – частотным зависимостям пиротока (the Laser Intensity Modulation Method - LIMM) [106–122] или временной зависимости пиротклика (Thermal Square Wave Method at single-frequency - TSWM) [99, 123–126].

При восстановлении поляризации по частотным зависимостям пиротока нагревание образца осуществляется тепловым потоком, модулированным на разных частотах. Зная частотную зависимость пиротока, можно рассчитать координатную зависимость пирозлектрического коэффициента. При этом

тепловой поток может быть модулирован как синусоидально - LIM метод (The Laser Intensity Modulation Method - LIMM) [106–117], так и прямоугольно [118–122, 127–129].

Метод модуляции интенсивности лазерного излучения для исследования распределения поляризации и пространственного заряда в полимерах, так называемый LIM метод, был предложен в 1981 году Ленгом и Дас-Гуптом [107]. В данном методе расчеты проводятся для распространения температуры в образце, возникающего в результате воздействия на него потока излучения лазера, интенсивность которого модулируется по синусоидальному закону. В данном методе на основе экспериментальных измерений пиротока как функции частоты модуляции теплового потока, получается распределение поляризации или пироэлектрического коэффициента. Для нахождения распределения поляризации необходимо решать интегральное уравнение Фредгольма первого рода, которое представляет собой математически некорректно поставленную задачу. Некорректная постановка подразумевает, что произвольно малая, но предельная погрешность в измерениях, или малая ошибка, которая является результатом ограниченности числа цифр при вычислении пироэлектрического спектра, делает возможным нахождение различных значений пирокоэффициента как функции частоты, которые могут сколь угодно сильно отличаться друг от друга, но в то же время удовлетворять обратной задаче. Для устойчивого численного решения этой некорректной задачи применяется метод регуляризации Тихонова [113, 114, 130]. Другие применяемые способы восстановления профиля пироэлектрического коэффициента основаны на трансформациях Меллина [114], методе полиномиальной регуляризации [115], формуле интерполяции Лагранжа [131], итерации Ландвебера [132, 133] или выборе гладкого профиля, основываясь на физической интуиции [115].

Наибольшее практическое применение получила разновидность LIMM-метода – метод масштабного преобразования частотного спектра пироотклика, предложенный Бауэром, Плоссом и Эммерихом [106]. Он является

достаточно легким для исследования распределения поляризации и дает хорошую аппроксимацию распределения величины пирокoeffициента в приповерхностной области образца. В этом методе для пирозлектрического коэффициента являющегося функцией координаты ($\gamma(x)$) вводится нормирующая сканирующая функция ($f_a(x,l)$) с ожидаемой величиной l - глубиной проникновения температурной волны в вещество. В качестве примера на рисунке 2.3 показаны кривые поведения функции $f_a(x,l)$, построенные для разных значений l . Ширина сканирующей функции $f_a(x,l)$ на половине ее высоты уменьшается с уменьшением глубины проникновения l . Благодаря этому разрешение функции $\gamma_a(l)$, аппроксимирующей пирозлектрический коэффициент $\gamma(x)$, особенно высоко вблизи поверхности образца. В данном методе для каждой частоты модуляции в спектре тока измеренный пироток прямо соотносится с приближенным пирокoeffициентом при соответствующей координате. Так же здесь отсутствуют математические операции, восприимчивые к погрешностям или к ограниченной точности измерений.

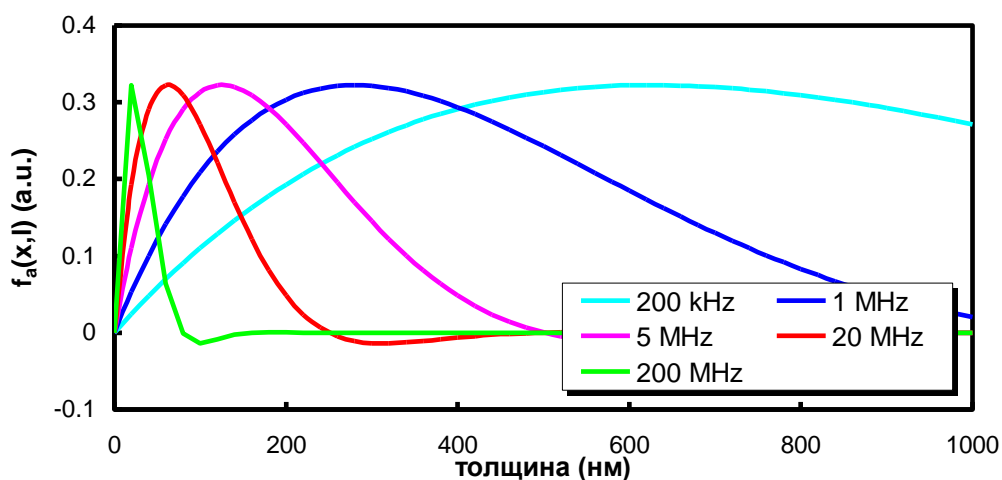


Рис.2.3. Поведение сканирующей функции $f_a(x,l)$ [106].

В случае восстановления поляризации TSW методом, в эксперименте регистрируется временная зависимость пиротока, из которой рассчитывается профиль пирозлектрического коэффициента. Метод основан на нагревании

образца прямоугольно модулированным тепловым потоком одной частоты [99, 123–126].

TSW метод имеет ряд преимуществ по сравнению с LIM методом. Так, поскольку в LIM методе фиксируется амплитудное (или эффективное) значение синусоидального переменного отклика, то пироотклик измеряется вольтметром переменного напряжения, работающем на частотах не ниже 5 Гц. В результате данный метод позволяет анализировать распределение поляризации только в тонких пленках или в поверхностных слоях объемных материалов. Ограничение по исследованию глубоких слоев материала в LIM методе накладывається и особенностями нормирующей сканирующей функции (рис. 2.3). В TSW методе, преимущество использования прямоугольной тепловой волны для модуляции температуры в теле состоит в том, что в этом случае осуществляется линейный нагрев поверхности образца и, следовательно, можно использовать более простой (по сравнению с методом LIM) математический аппарат. При записи сигнала на АЦП, возможно исследование не только тонких пленок и поверхностных слоев, но и массивных образцов. Если в случае синусоидальной модуляции теплового потока, используемой в LIM–методе, изменение фазы и амплитуды тепловой волны при ее проникновении вглубь образца характеризуется сдвигом фаз между тепловой волной и пирооткликом, то при использовании прямоугольно-модулированной тепловой волны сдвиг фаз отсутствует (рис. 2.4) [134]. Поэтому изменение характеристик температурной волны по мере ее продвижения в образец, в TSW–методе, учитывается введением в расчетные уравнения скорости температурной волны [125].

В качестве примера сравнения возможностей TSW и LIM методов на рисунке 2.5 представлены профили эффективного значения пирокоэффициента полученные для кристалла SBN легированного 500 ppm Rh (кривая 1 – TSWM, 2 – LIMM) [135]. Поскольку, как отмечалось выше, LIM метод масштабного преобразования применим только в приповерхностной области, и как следует из сравнения хода кривых 1 и 2 (рис. 2.5), согласие

результатов, полученных обоими методами в приповерхностном слое вполне хорошее. Уменьшение пироотклика (LIM метод) с увеличением глубины сканирования обусловлено увеличением половины ширины сканирующей функции ($f_a(x,l)$) с увеличением глубины проникновения тепловой волны. Сканирующая функция, восстанавливает аппроксимированное значение пироэлектрического коэффициента на расстоянии от поверхности образца равной глубине проникновения тепловой волны $x=l$ (кривая 2, рис. 2.5). Но так как тепловая волна быстро затухает, то разрешение LIM метода проявляется хорошо только вблизи поверхности образца, тогда как TSW метод дает хорошее распределение эффективного значения пирокоэффициента по всей глубине образца (кривая 1 рис. 2.5).

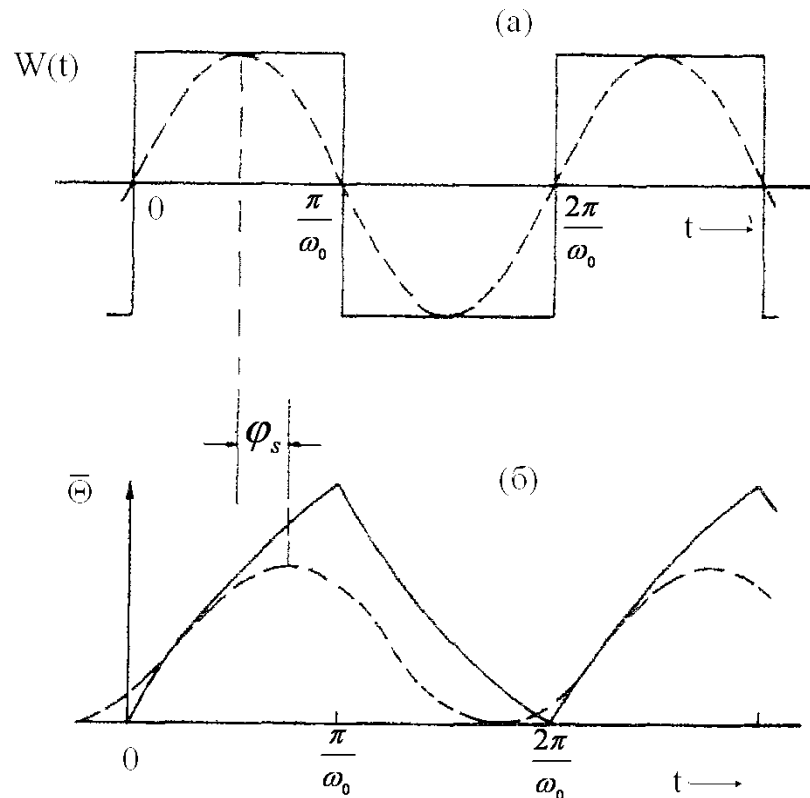


Рис. 2.4. Синусоидальная и прямоугольная временная модуляция формы импульса для падающего излучения (а). Соответствующая форма модуляции средней температуры (б). В случае синусоидальной модуляции показан сдвиг фаз φ [134].

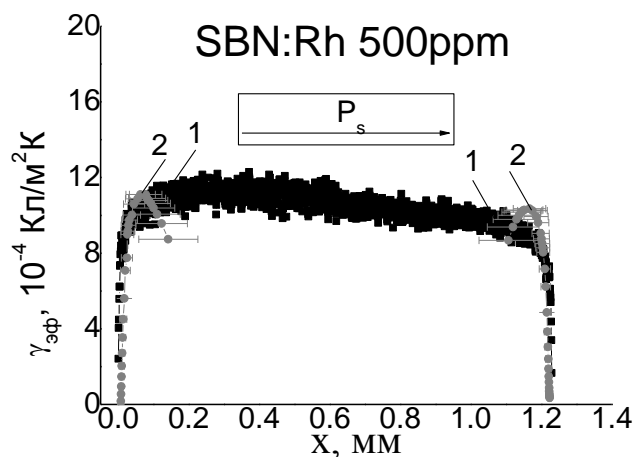


Рис. 2.5. Профили эффективного значения пирокоэффициента для кристалла SBN:500Rh, полученные TSW (кривая 1) и LIM методами (кривая 2) [135].

При исследованиях *прямым методом* в образце задается известное распределение поляризации по толщине образца (рис. 2.6 а, в) и с его учетом производится расчет пироотклика [125–129]. Данный метод позволяет анализировать как эволюцию поляризации в поверхностном слое сегнетоэлектрического материала (рис. 2.7) [128] так и характер распределения поляризации в тонкопленочных сегнетоэлектриках (рис. 2.8) [126], путем сравнения расчетных зависимостей пироотклика с наблюдаемыми в эксперименте.

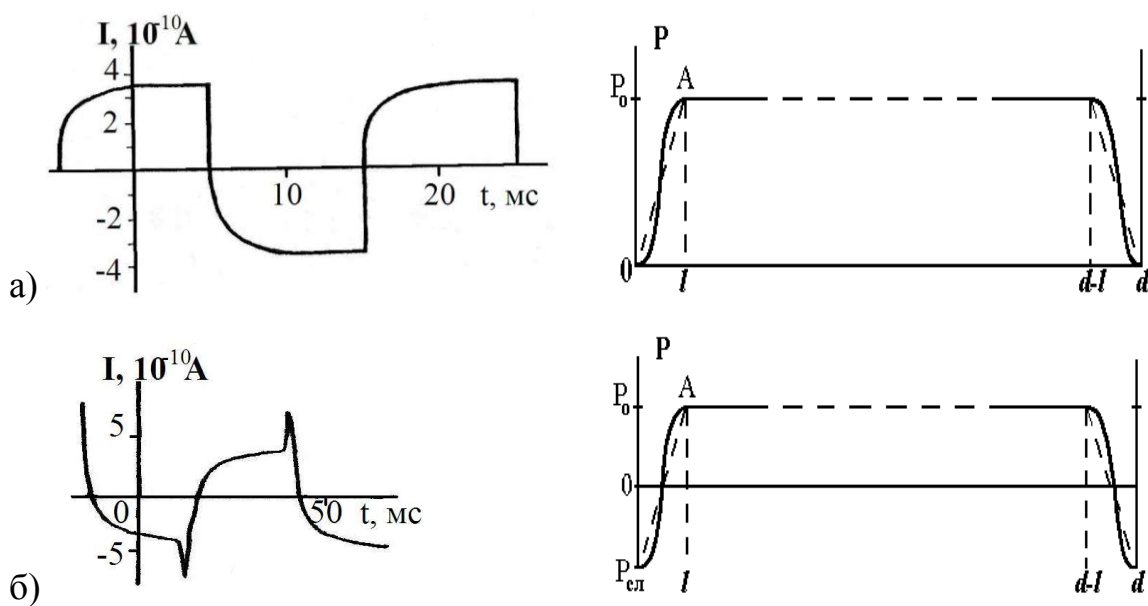


Рис. 2.6. Формы пироотклика рассчитанные для различных распределений поляризации в поверхностном слое образца [125]

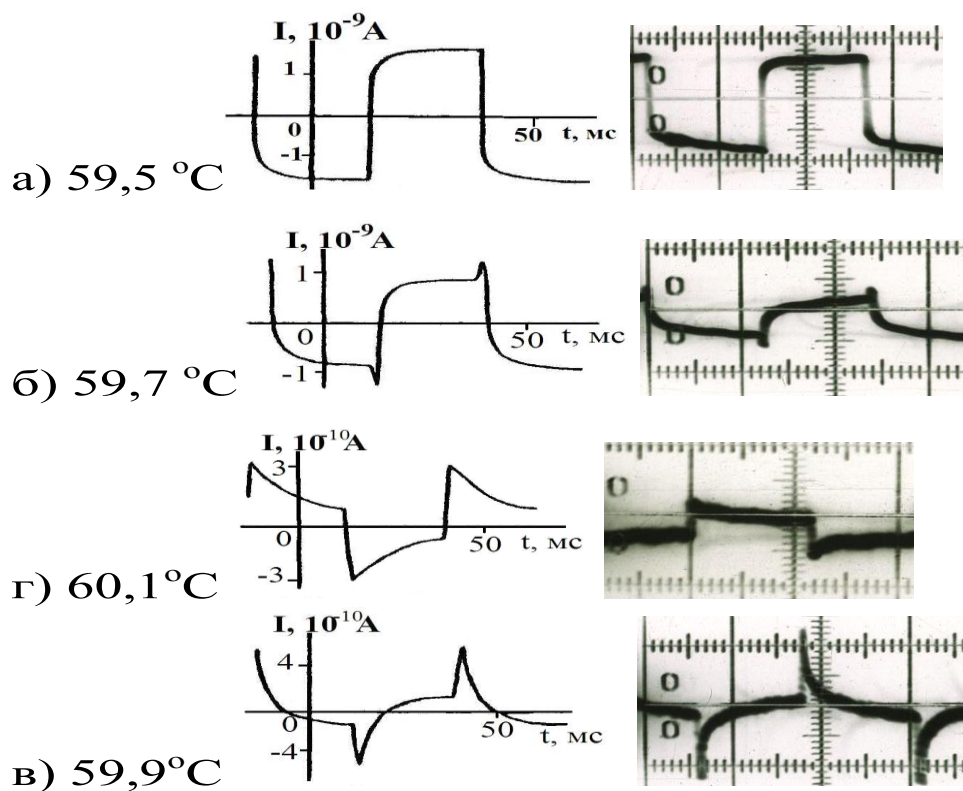


Рис. 2.7. Расчетные и экспериментально наблюдаемые формы пироотклика кристалла ТГС в районе фазового перехода [128]

В прямом методе зависимость пиротока от времени, т.е. его форма за один период модуляции теплового потока, рассчитывается по формуле

$$I(t) = \frac{S}{d} \int_0^d \gamma(x) \frac{\partial \Theta(t, x)}{\partial t} dx, \quad (2.3)$$

где $\gamma(x)$ – пирокоэффициент сегнетоэлектрика в зависимости от толщины, d – его толщина, S – площадь электродов, $\Theta(t, x)$ – распределение температуры в образце, x – координата (в направлении, перпендикулярном поверхности, на которую воздействует тепловой поток), t – текущее время. Поскольку распределение температуры находится из решения уравнения теплопроводности, то существенную роль играют теплофизические характеристики материала. При однородном распределении поляризации в образце, анализ пироотклика может позволить провести оценку таких тепловых характеристик, как коэффициенты температуропроводности (тепловой диффузии) и теплопроводности.

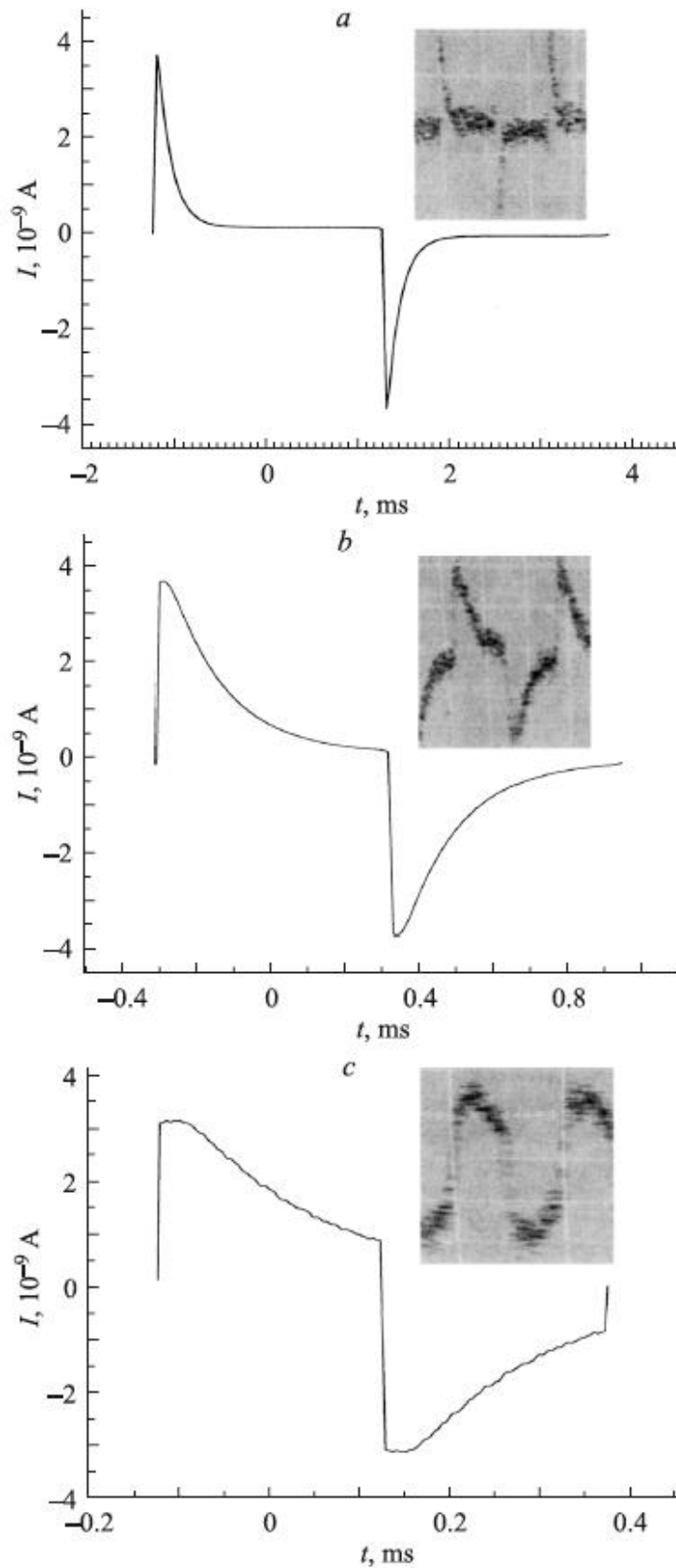


Рис. 2.8. Формы пироотклика пленок $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ на алюминиевой подложке рассчитанные для частот модуляции теплового потока 200 (а), 800 (б) и 2000 (в) Нз. На вставках - экспериментально наблюдаемый пироотклик [126]

2.2. Общий подход к расчету формы пироотклика

Согласно уравнению (2.3) для грамотного анализа пироотклика необходимо знать распределение температурных полей в образце.

В работе рассматривается случай, когда нагрев образца осуществляется прямоугельно модулированным тепловым потоком. Не смотря на то, что вид температурных полей практически одинаков для синусоидальной и прямоугельной модуляций теплового потока [8], такая модуляция имеет ряд преимуществ. Так, в случае прямоугельной модуляции осуществляется линейный нагрев поверхности [91] и отсутствует сдвиг фаз между тепловой волной, падающей на образец и пирооткликом (рис. 2.4) [134], что значительно упрощает используемый в расчетах математический аппарат.

При отсутствии внутри твердого тела источников тепла изменение его температуры может происходить только за счет внешних источников, воздействующих на одну из поверхностей. Если воздействие источников является периодическим, то можно говорить о температурной волне, которая будет распространяться от поверхности вглубь тела. В случае гармонического колебания температуры эти колебания описываются по закону косинуса (или синуса), а в общем виде - по экспоненциальному закону [103], т.е. формально волна представляется комплексной функцией, но физический смысл имеет только действительная часть [8–10, 103], поэтому при расчетах необходимо брать действительную компоненту. Прямоугельную тепловую волну, падающую на образец, математически удобно представить в виде ряда Фурье [8, 10, 127]. В любом случае колебания температуры на граничной поверхности твердого тела распространяются вглубь среды в виде быстро затухающих температурных волн.

Распределение температуры в образце, как было показано в п.1.1 находится из решения общего уравнения теплопроводности. Для одномерного случая оно имеет вид:

$$\frac{\partial \Theta}{\partial t} = \alpha \frac{\partial^2 \Theta}{\partial x^2}, \quad (2.4)$$

где Θ - изменение температуры в образце, x - координата, t – текущее время, α – коэффициент тепловой диффузии (температуропроводности), с учетом граничных условий:

$$\begin{aligned} -k \frac{\partial \Theta}{\partial x} \Big|_{x=0} &= W(t) \\ \frac{\partial \Theta}{\partial x} \Big|_{x=d} &= 0 \end{aligned} \quad (2.5)$$

Здесь k – коэффициент теплопроводности, d – толщина образца,

$$W(t) = W_0 \frac{\tau}{\tau_m} \left(1 + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\sin(n\omega\tau/2)}{n\omega\tau/2} \exp(in\omega t) \right) \quad (2.6)$$

зависимость мощности падающего на образец прямоугольно модулированного теплового потока от времени [127], τ_m – период модуляции теплового потока, τ – длительность светового промежутка ($\tau = \tau_m/2$), $\omega = 2\pi/\tau_m$ циклическая частота, W_0 - плотность теплового потока.

Не смотря на то, что условие корректности в постановке задач математической физики [2] требует для решений уравнения теплопроводности наличия как граничных, так и начальных условий, в установившемся режиме (при $t \rightarrow \infty$) соответствующее слагаемое, обусловленное заданием начальных условий, исчезает [8]. В результате распределение температуры в образце толщиной d имеет вид [127]:

$$\Theta(x,t) = \frac{2\beta_0 W_0}{k} \left(\frac{\tau}{\tau_m} \right) \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\sin(n\omega\tau/2)}{n\omega\tau/2} \exp(in\omega t) \frac{\text{ch}[\varphi_n(d-x)]}{\varphi_n \text{sh}(\varphi_n d)} + \frac{\beta_0 W_0}{k} \left(\frac{\tau}{\tau_m} \right) \left[\frac{(d-x)^2}{2d} \right], \quad (2.7)$$

где β_0 - коэффициент поглощения черни, $\varphi_n = (1+i)(n\omega/2\alpha)^{1/2}$.

Среднее по периоду изменение температуры в образце в данном случае определяется по формуле:

$$\langle \Theta(x) \rangle = \frac{1}{\tau_m} \int_0^{\tau_m} \Theta(x,t) dt = \frac{\beta_0 W_0}{4kd} [d-x]^2. \quad (2.8)$$

Расчет температурного поля в образце сегнетоэлектрика (при $k=0,63 \text{ Дж}/(\text{м}\cdot\text{с}\cdot\text{К})$ и $\alpha=2,7\cdot 10^{-7} \text{ м}^2/\text{с}$, $d=0,7 \text{ мм}$), проведенный для разных плотностей теплового потока (рис. 2.9) по формуле (2.8), показывает, что при облучении кристалла модулированным тепловым потоком в образце существует постоянный градиент температуры, направленный из глубины к поверхности, зависящий только от мощности падающего излучения.

В то же время усреднение по всему периоду не учитывает переменной составляющей (первое слагаемое уравнения (2.7)); для его учета интеграл нужно брать только по полупериоду, тогда:

$$\langle \Theta(x) \rangle = \frac{1}{\tau} \int_{-\tau/2}^{\tau/2} \Theta(x,t) dt = \frac{4\beta_0 W_0}{k\tau_m} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\sin^2(n\omega\tau/2)}{n\omega\tau/2} \cdot \frac{\exp(-\varphi_n x)}{\varphi_n n\omega}. \quad (2.9)$$

Пределы интегрирования в (2.9) берутся от $-\tau/2$ до $\tau/2$, поскольку в разложении Фурье, используемом для $\Theta(x,t)$ световой промежуток симметричен относительно начала координат [136]. Расчеты по формуле (2.9) показывают, что переменная составляющая температурной волны, являющаяся определяющей при расчете пироккоэффициента, зависит не только от мощности теплового потока, но и от частоты (рис. 2.10).

Поскольку в любой момент времени распределение температуры в теле имеет форму волны, амплитуда которой уменьшается с глубиной, это означает, что температурная волна проникает в среду только на определенное расстояние, называемое глубиной проникновения температурной волны. Степень затухания этой волны определяется экспоненциальным множителем, поэтому глубина проникновения зависит от того, какую часть от начального значения должна принимать конечная амплитуда [10]. В физических расчетах за такой критерий обычно принимают основание натурального логарифма [9, 10, 103]; тогда за глубину проникновения температурной волны в кристалл (l) принимается величина, на которой среднее изменение температуры в e раз меньше амплитудного значения:

$$l = (\alpha / \pi f)^{1/2}. \quad (2.10)$$

В технике в роли такого критерия выступает величина 0,01 (т.е. 1% от начального амплитудного значения) [9, 10]. В то же время колебания температуры на определенной глубине от поверхности происходят в противофазе с колебаниями на поверхности тела [8–10], что хорошо видно из рисунка 2.10.

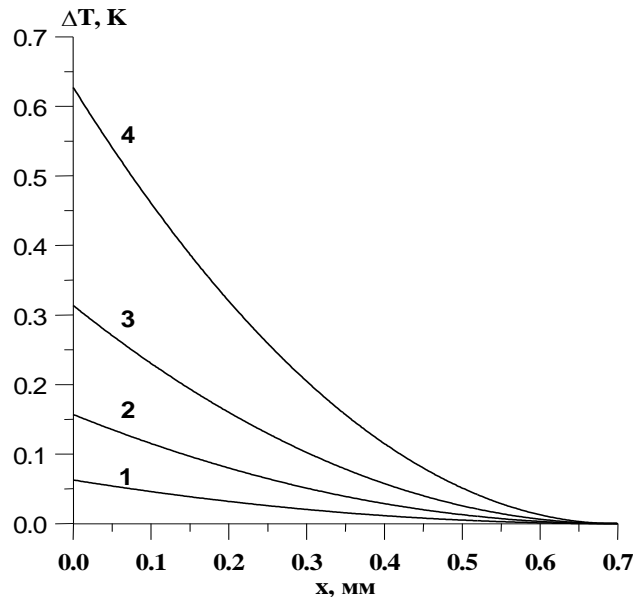


Рис. 2.9. Распределение температуры по толщине образца при воздействии на него тепловых потоков плотностью: 20 (1), 50 (2), 100 (3) и 200 (4) мВт/см²

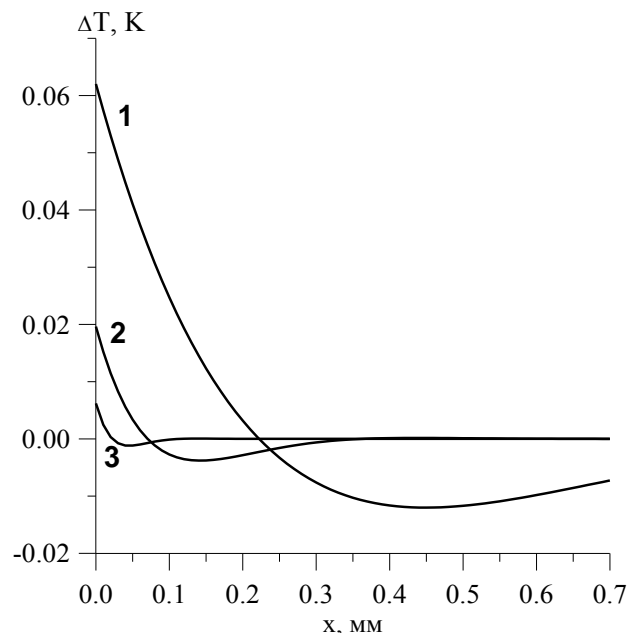


Рис. 2.10. Зависимость переменной составляющей колебаний температуры от глубины проникновения температурной волны в образец. $W_0=100$ мВт/см². $f = 1$ Гц (кривая 1), 10 Гц – (кривая 2) и 100 Гц (кривая 3). За ноль по шкале температуры принято среднее значение температуры в образце, показанное на рис. 2.9

Решая уравнение (2.3) с учетом выражения для температурной волны при прямоугольной модуляции теплового потока (2.7) получаем для пироотклика при однородном распределении поляризации в образце [127]:

$$I(t, \omega) = \frac{2\beta_o W_0 S \gamma}{dc} \frac{\tau}{\tau_m} \sum_{n=1}^{\infty} \left\{ \frac{\sin(n\omega\tau/2)}{n\omega\tau/2} \exp(int \omega) \right\}, \quad (2.11)$$

где $c = k/\alpha$ – теплоемкость единицы объема, S – площадь поверхности образца.

Данная формула отличается от выражения (2.6) для мощности теплового потока, падающего на образец только отсутствием постоянной составляющей и численным коэффициентом, стоящим перед суммой. Т.е. в обоих случаях присутствует представление прямоугольника в виде ряда Фурье. Это означает, что, согласно (2.11), пироотклик однородно поляризованного образца сегнетоэлектрика должен иметь прямоугольную форму при любой частоте модуляции теплового потока, падающего на образец.

2.3. Постановка эксперимента

2.3.1 Установка по измерению пироэффекта динамическим методом

Как отмечалось ранее, суть динамического метода состоит в регистрации пиросигнала при периодическом нагреве и охлаждении образца модулированным тепловым потоком. В первых экспериментах по исследованию пиротока динамическим методом [88–91] в качестве теплового источника использовались излучения лазера или лампы накаливания, прямоугольная модуляция теплового потока осуществлялась с помощью вращающегося obtюратора. В то же время прямоугольность импульсов в данном случае является условной, в действительности импульсы имеют трапецевидную форму [88, 89]. Для приближения формы импульсов к прямоугольной, в работе [90] предложено фокусировать световой поток и помещать obtюратор в фокусе. Такая схема уменьшает фронт нарастания сигнала, но форма сигнала все равно остается только приближенной к прямоугольной, а сложность работы с установкой значительно возрастает.

Решение проблемы состоит в замене механического прерывания теплового потока электронным. Это возможно только при использовании безинерционного источника тепла. Такими источниками являются ИК-светодиоды или полупроводниковые лазеры. Модуляция излучения ИК-светодиода производится от генератора прямоугольных импульсов с помощью преобразователя напряжение-ток, что позволяет использовать в эксперименте генератор сигналов специальной формы и увеличить диапазон частот модуляции теплового потока. Для увеличения мощности теплового потока и равномерного освещения исследуемого образца в эксперименте в качестве ИК-светодиода используется излучатель ОСр3А-920. Для избегания внешних наводок, использовался специальный держатель (рис. 2.11).



Рис.2.11. Вид держателей для проведения пьезоэлектрических измерений

Блок-схема установки для проведения экспериментов по пьезоэлектрическим измерениям представлена на рисунке 2.12. Измерения пьезотока осуществлялись в режиме короткого замыкания с использованием преобразователя ток-напряжение на базе операционного усилителя (ОУ). Источником тепла являлись ИК-светодиод с длиной волны 930-960 нм, или полупроводниковый лазер с длиной волны 640 нм. Модуляция осуществлялась

с помощью генератора сигналов специальной формы. Запись пиросигнала проводилась с использованием 12-ти битного аналого-цифрового преобразователя (АЦП). В качестве усилителя использовался преобразователь ток-напряжение с коэффициентом 250 В/мкА и полосой пропускания до 1 кГц на базе микросхемы операционного усилителя OP297 для исследования массивных образцов и с коэффициентом 25 В/мкА и полосой пропускания до 20 кГц на базе AD822 для исследования тонкопленочных материалов.

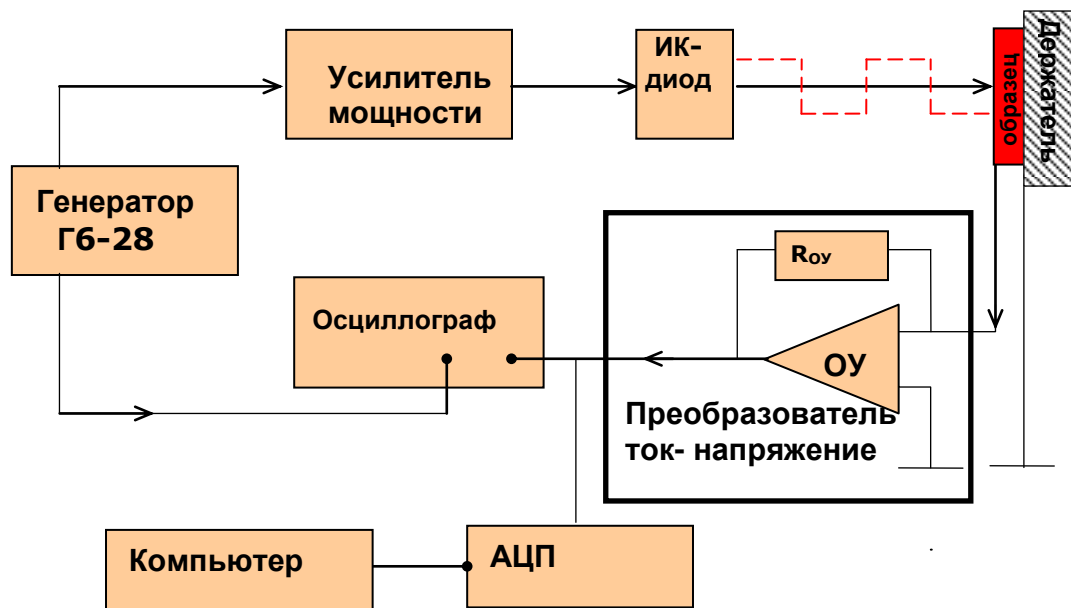


Рис. 2.12. Блок-схема установки по исследованию пьезоэлектрического эффекта динамическим методом

Для анализа пироотклика также необходимо знать направление спонтанной поляризации в исследуемом образце. Направление вектора поляризации вблизи поверхности образца определяется путем сравнения на экране осциллографа фазы опорного сигнала (подаваемого с генератора на ИК-диод) с фазой пьезоэлектрического сигнала. В геометрии держателя, когда сигнал снимается с нагреваемой ИК-диодом поверхности, случай, когда опорный сигнал находится в противофазе с пирооткликом, означает, что вектор поляризации направлен от поверхности в глубину кристалла (рис. 2.13). Если сигналы наблюдаются в фазе, это означает, что вектор поляризации направлен к поверхности образца. В приведенном анализе учтено, что

используемый в эксперименте операционный усилитель при работе в режиме короткого замыкания изменяет фазу сигнала на 180° (рис. 2.13).

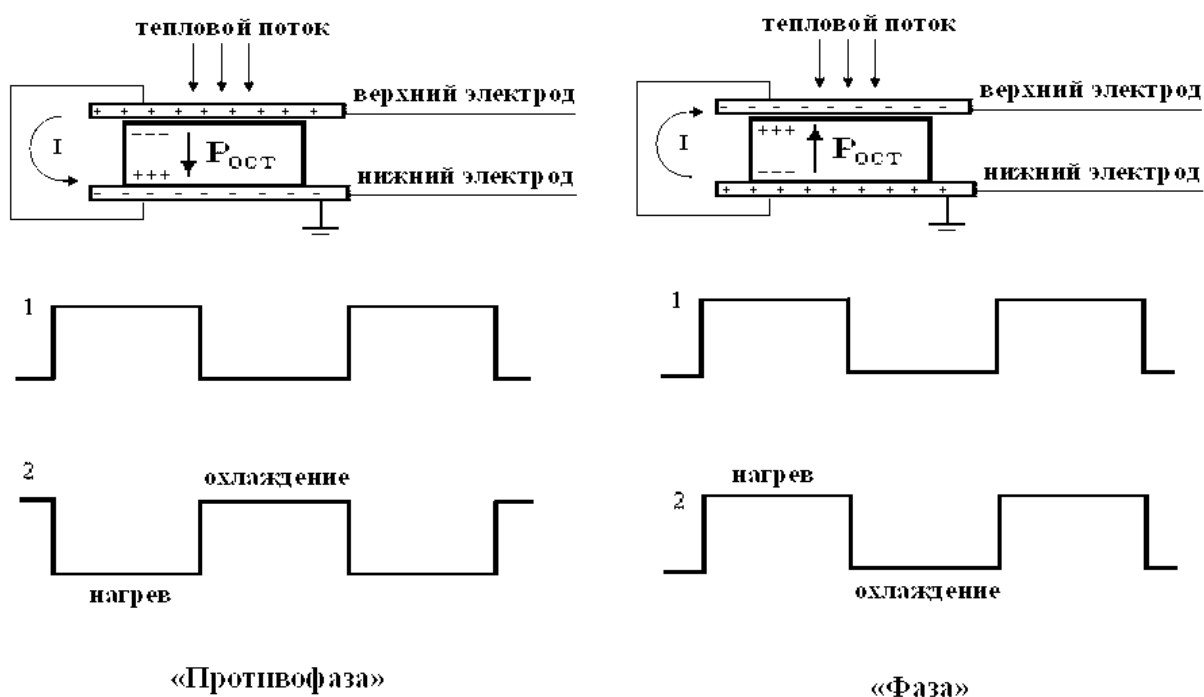


Рис. 2.13. Определение направление поляризации в образце: 1 – опорный сигнал осциллографа, 2 – сигнал с операционного усилителя.

2.3.2 Оценка погрешности измерений

Суммарная погрешность при измерении пирозффекта с использованием АЦП включает в себя инструментальную погрешность реализации преобразования пиротока в напряжение, подаваемое на АЦП, систематической погрешностью преобразования аналогового сигнала в цифровой и собственным шумом преобразователя ток–напряжение.

1. *Инструментальная погрешность преобразования ток–напряжение задавалась схемотехникой усилителя. Для используемых коэффициентов усиления (п.2.3.1) она составляет $250 \pm 8 \cdot 10^6$ В/А и $25 \pm 0,6 \cdot 10^6$ В/А в рабочем диапазоне частот.*

2. При записи сигнала на АЦП важную роль играет процесс *преобразования аналогового сигнала в цифровой.*

Преобразование аналогового сигнала в последовательность отсчетов называется дискретизацией [137]. Представление дискретного сигнала (x) можно записать в виде линейной комбинации $x = \sum_{i=1}^N a_i \varphi_i$, где $\{\varphi_i\}$ ($i = 1..N$) – базисные вектора, являющиеся линейно независимыми. Набор коэффициентов $\{a_i\}$ называется представлением сигнала x по отношению к базису $\{\varphi_i\}$.

При обработке сигнала в вычислительном устройстве его отсчеты представляются в виде двоичных чисел с ограниченным числом разрядов. Таким образом, отсчеты могут принимать только конечное множество значений, то есть происходит округление значений сигнала.

Процесс преобразования отсчетов сигнала в числа называется квантованием по уровню, а возникающие ошибки округления – ошибками квантования (шумами).

Итак, цифровой сигнал – это сигнал, дискретный во времени и квантованный по уровню. Если дискретный сигнал считается представленным точно (то есть является абстракцией), то цифровой сигнал – это реальное представление сигнала в вычислительном устройстве.

Перечислим эффекты, связанные с конечной разрядностью представления чисел:

- Шум квантования, возникающий при аналого-цифровом преобразовании (разность между исходным и округленным значениями сигнала).
- Искажение характеристик, происходящие при квантовании коэффициентов цифровых фильтров (за счет округления коэффициентов, используемых в алгоритмах цифровой обработки, параметры реальных преобразователей отличаются от теоретических)

Рассмотрим шум квантования.

Пусть $S(t)$ – гармонический сигнал, $S_k(t)$ – результат его квантования. Возникающий при квантовании шум есть $e(t) = S(t) - S_k(t)$. Если при квантовании производить округление значений, то значение шума квантования

лежит в пределах $-\frac{\Delta}{2} \leq e(t) \leq \frac{\Delta}{2}$, где Δ – расстояние между соседними уровнями квантования (то есть разность между ближайшими возможными значениями квантового сигнала); $e(t)$ – можно считать случайным процессом, с равномерным распределением вероятности. Такой процесс имеет нулевое среднее значение, его дисперсия равна $\frac{\Delta^2}{12}$.

Стоит отметить, что в реальных АЦП вместо округления используют усечение – в сторону меньших значений, тогда $0 \leq e(t) \leq \Delta$ (шум квантования); его среднее есть $\frac{\Delta^2}{2}$, но дисперсия составляет также $\frac{\Delta^2}{12}$. Шум квантования представляет собой последовательность чисел $e(nT)$ (где T – время дискретизации, n – натуральное число), которая образует дискретный случайный процесс.

Отношение сигнал/шум при квантовании гармонического сигнала амплитудой A рассчитывается по формуле: $\frac{c}{m} = \frac{A}{\sqrt{\frac{\Delta^2}{12}}} = \frac{2A\sqrt{3}}{\Delta} = N\sqrt{3}$, где

$N = \frac{2A}{\Delta} = \frac{A}{\Delta/2}$ – число уровней квантования в размахе сигнала.

Если АЦП имеет q двоичных разрядов, то $N = 2^q$. В случае, когда размах сигнала соответствует полному рабочему диапазону АЦП, $\frac{c}{m} = 2^q \sqrt{3}$.

При более слабом сигнале это отношение уменьшается, то есть шумовая составляющая становится более заметной (сильный сигнал будет зарезаться, выдавая прямую линию).

В децибелах отношение принимает вид: $\left(\frac{c}{m}\right)_{дБ} = 20 \lg(2^q \sqrt{3}) = 20q \lg 2 + 10 \lg 3$.

Уменьшении входного сигнала по сравнению с максимальным, эквивалентно уменьшению разрядности оцифровки. Этим было обосновано использование в экспериментах 12-разрядного АЦП.

3. Собственный шум преобразователя.

Любой резистор на плате генерирует на своих выводах некоторое напряжение шума, известное как «шум Джонсона» (тепловой шум). Этот сигнал имеет одинаковую мощность шума на всех частотах.

Шум Джонсона устанавливает нижнюю границу напряжения шумов любого детектора, источника сигнала или усилителя, имеющего резистивные элементы. Активная составляющая полного сопротивления источника порождает шум Джонсона.

К тепловому шуму также добавляется фликкер-шум, имеющий спектр, примерно описываемый зависимостью $1/f$, оказывающий значительное влияние только на низких частотах.

Оба этих шума являются фундаментальными свойствами элементов электрических цепей и от них невозможно избавиться. Эти шумы имеют постоянную величину, не зависящую от величины измеряемого сигнала, поэтому их вклад в погрешность тем больше, чем меньше величина измеряемого сигнала.

2.3.3 Апробация метода на эталонном образце танталата лития

Рассмотрим, какую форму имеет пиротклик реальных сегнетоэлектрических кристаллов, имеющих однородное распределение поляризации по толщине, при динамическом методе исследования с использованием прямоугольной модуляции теплового потока.

В качестве эталонного кристалла, имеющего однородное распределение поляризации, использовался кристалл танталата лития ($c = 3,2 \cdot 10^6$ Дж/(м³·К) и $\alpha = 7,6 \cdot 10^{-7}$ м²/с), поскольку у него отсутствует вклад в пироток токов переключения (т.е. нелинейный пирозффект). В эксперименте использовался образец с $d = 1$ мм. Для такого образца расчет частоты с учетом формулы (2.10), при которой температурная волна проникает на всю глубину образца, дает значение 0,25 Гц, на $1/2d - 1$ Гц, на $1/3d - 2,2$ Гц. На рис. 2.14 представлены формы пиротклика кристалла танталата лития, наблюдаемые

при разных частотах модуляции теплового потока. В эксперименте прямоугольную форму имеет пиреотклик, наблюдаемый на частотах больших 3 Гц, т.е. когда температурная волна проникает в образец на глубину менее 1/3 толщины.

Запись на АЦП пиреотклика кристалла танталата лития с момента включения (рис. 2.15) и выключения (рис. 2.16) модулированного ИК-диода (частота модуляции 10 Гц) показывает, что выход на стационарный (установившийся) режим осуществляется в течение времени порядка 12 – 18 секунд при толщине образца 1 мм. Отклонение сигнала от нуля происходит за счет квазистатического нагрева (рис. 2.15) или охлаждения (рис. 2.16) образца.

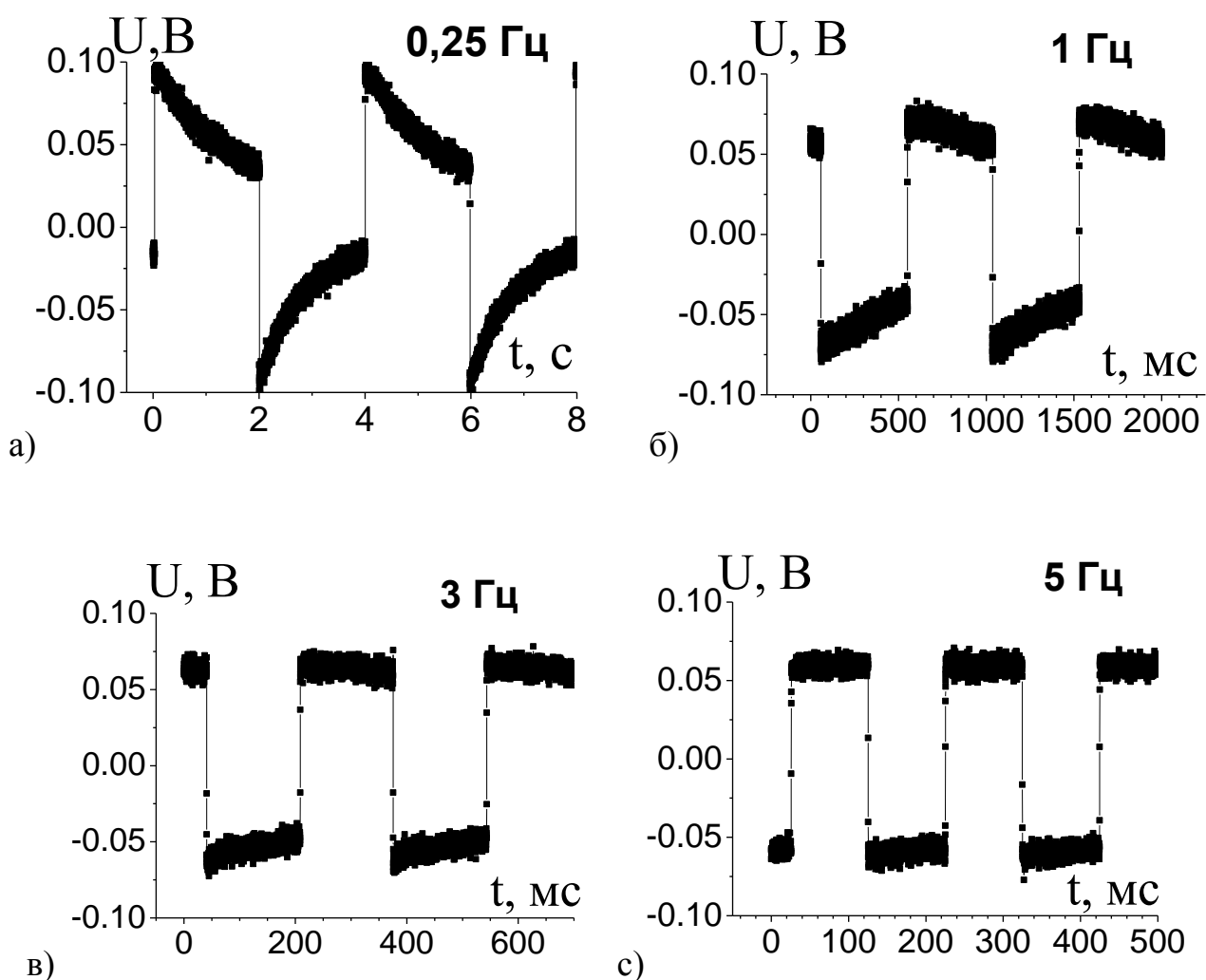


Рис. 2.14. Экспериментально наблюдаемые формы пиреотклика кристалла танталата лития (запись на АЦП).

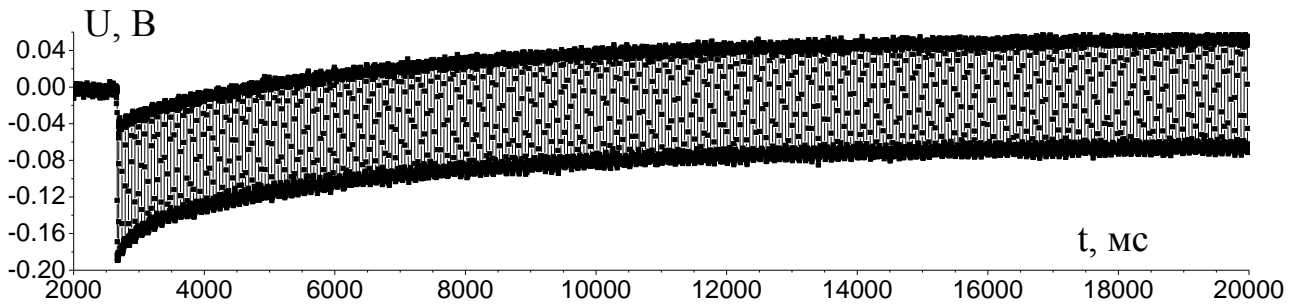


Рис. 2.15. Пироотклик кристалла танталата лития, наблюдаемый в момент включения модулированного источника тепла

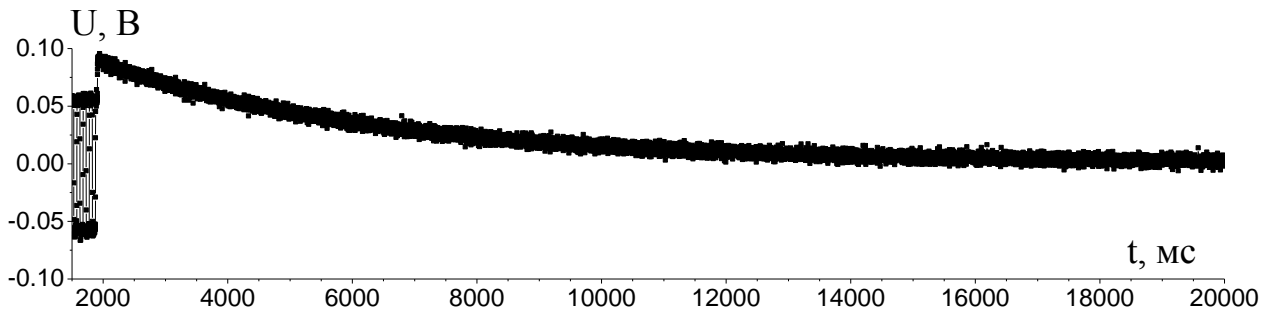


Рис. 2.16. Пироотклик кристалла танталата лития, наблюдаемый в момент выключения модулированного источника тепла

Поскольку, согласно эксперименту (рис. 2.14) в однородно поляризованных сегнетоэлектриках, при использовании прямоугольной модуляции теплового потока, пироотклика будет иметь прямоугольную форму только тогда, когда температурная волна проникает в образец на глубину менее $1/3$ толщины, то согласно (2.10) это будет выполняться для частот:

$$f > \frac{\alpha}{(d/3)^2 \pi}. \quad (2.12)$$

Таким образом, фиксируя форму пироотклика однородно поляризованного образца сегнетоэлектрического материала на разных частотах, можно оценить величину коэффициента тепловой диффузии по формуле:

$$\alpha \approx \left(\frac{d}{3}\right)^2 \pi f. \quad (2.13)$$

2.4. Роль граничных условий при решении уравнения теплопроводности для расчета формы пироотклика

Рассмотрим причины несоответствия форм пироотклика наблюдаемых в эксперименте на низких частотах модуляции теплового потока (рис. 2.14) рассчитанным по формуле (2.11).

Как отмечено авторами [85], в случае прямоугольной модуляции теплового потока пироотклик повторяет форму тепловых импульсов, когда частота модуляции много больше обратного времени термической релаксации [117]

$$\frac{1}{\tau_r} \equiv \omega = \frac{2\alpha}{l^2}. \quad (2.14)$$

Согласно эксперименту (рис. 2.14) пироотклик имеет прямоугольную форму, когда $l < 1/3d$, это означает, что формула (2.11) позволяет корректно рассчитывать форму пироотклика только для случая:

$$\omega > \frac{2\alpha}{(d/3)^2} = \frac{18\alpha}{d^2}. \quad (2.15)$$

Ограничение по частоте при использовании формулы (2.11) обусловлено зависимостью решений дифференциальных уравнений в частных производных от граничных условий [2, 3], которые не могут быть абсолютными, являясь математической абстракцией, и тем самым налагают соответствующие ограничения при использовании решений для анализа реального физического эксперимента.

При выводе уравнения (2.11) приближенным является граничное условие (2.5) при $x = d$. Оно, как следует из эксперимента, справедливо только при выполнении условия (2.15). В противном случае необходимо учитывать переход тепла в металлическую подложку, на которой расположен образец (рис. 2.17), и решать систему из двух уравнений теплопроводности:

$$\frac{\partial \Theta_1}{\partial t} = \alpha_1 \frac{\partial^2 \Theta_1}{\partial x^2} \quad \text{при } x = [0, d]$$

$$\frac{\partial \Theta_2}{\partial t} = \alpha_2 \frac{\partial^2 \Theta_2}{\partial x^2} \quad \text{при } x = [d, D]$$
(2.16)

где α_1 - коэффициент температуропроводности сегнетоэлектрика, α_2 - металлической подложки. Здесь, кроме граничных условий II рода (2.5), также используются граничные условия IV рода, соответствующие, как было показано в п.1.1, переходу тепла через контакт двух материалов с различными тепловыми характеристиками. В общем случае используемые граничные условия имеют вид:

$$-k_1 \frac{\partial \Theta_1}{\partial x} \Big|_{x=0} + k_1 H_1 \Theta_1 \Big|_{x=0} = W(t)$$

$$k_1 \frac{\partial \Theta_1}{\partial x} \Big|_{x=d} = k_2 \frac{\partial \Theta_2}{\partial x} \Big|_{x=d}$$

$$\Theta_1 \Big|_{x=d} = \Theta_2 \Big|_{x=d}$$

$$\frac{\partial \Theta_2}{\partial x} \Big|_{x=D} = 0$$
(2.17)

где k_1 - коэффициент теплопроводности сегнетоэлектрика, k_2 - подложки, $H_1 = 4\beta_o \sigma T_o^3 / k_1$ - характеризует потери на излучение, σ - постоянная Стефана-Больцмана, T_o - температура окружающей среды, $h = D - d$ - толщина подложки, причем $h \gg d$, что позволяет считать $h \rightarrow \infty$. На практике потери на излучение незначительные и ими в большинстве случаев можно пренебречь. В этом случае можно рассматривать граничные условия в виде:

$$-k_1 \frac{\partial \Theta_1}{\partial x} \Big|_{x=0} = W(t)$$

$$k_1 \frac{\partial \Theta_1}{\partial x} \Big|_{x=d} = k_2 \frac{\partial \Theta_2}{\partial x} \Big|_{x=d}$$

$$\Theta_1 \Big|_{x=d} = \Theta_2 \Big|_{x=d}$$

$$\frac{\partial \Theta_2}{\partial x} \Big|_{x=D} = 0$$
(2.17a)

В результате для пироотклика однородно поляризованного образца получаем (полагая, как и ранее, $\tau = \tau_m / 2$):

$$I(t) = \frac{\beta_o W_o S \gamma}{c_1 d} \sum_{n=1}^{\infty} \left\{ \frac{\sin(n\omega\tau / 2)}{n\omega\tau / 2} \exp(in\omega t) \left[\frac{sh(\varphi_{n1}d) \left[1 + \frac{k_2 \varphi_{n2}}{k_1 \varphi_{n1}} th(\varphi_{n1}d) \right]}{th(\varphi_{n1}d) + \frac{k_2 \varphi_{n2}}{k_1 \varphi_{n1}}} - [ch(\varphi_{n1}d) - 1] \right] \right\}. \quad (2.18)$$

Здесь $\varphi_{nj} = (1+i)\sqrt{n\omega/2\alpha_j}$, где $j = 1, 2$; α_j – коэффициент температуропроводности, k_j – коэффициент теплопроводности соответствующего слоя. При выполнении условия (2.15), когда $th(\varphi_1 d) \approx 1$, это уравнение преобразуется к виду:

$$I(t) = \frac{\beta_o W_o S \gamma}{c_1 d} \sum_{n=1}^{\infty} \left\{ \frac{\sin(n\omega\tau / 2)}{n\omega\tau / 2} \exp(in\omega t) [1 - \exp(\varphi_1 d)] \right\}. \quad (2.19)$$

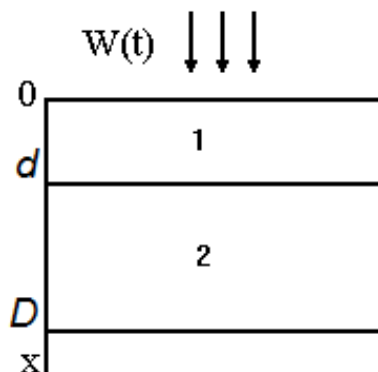


Рис. 2.17. Схематическое изображение системы сегнетоэлектрик – подложка.

1 – сегнетоэлектрик, 2 – подложка

На рис. 2.18 (а и б) представлены формы пиротока кристалла танталата лития рассчитанные по формуле (2.16) для частот 0,25 и 1 Гц; на рис. 2.18 (в) для 3 Гц, рассчитанные по формулам (2.17) – кривая 1 и (2.11) – кривая 2. Сравнение экспериментальных (рис. 2.14) и расчетных (рис. 2.18) форм пирооткликов показывает хорошее согласие теории с экспериментом. Незначительные отличия в расчетных кривых для $f = 3$ Гц обусловлены

отличием граничных условий в точке $x=d$ ((2.5) и (2.17a)), при которых решалось уравнение теплопроводности (2.4).

Таким образом, на примере анализа форм пироотклика кристалла танталата лития, показана определяющая роль граничных условий используемых при решении уравнения теплопроводности, и необходимость при их задании корректно учитывать реальные физические условия эксперимента. В частности, изменение условий при $x = d$ с (2.5) на (2.17a) позволяет получить расчетные формы пироотклика, хорошо согласующиеся с экспериментом, тогда как из уравнения (2.11), полученного с учетом граничных условий (2.5) следует, что пироотклик, измеряемый в динамическом режиме в условии прямоугольной модуляции теплового потока должен иметь прямоугольную форму при любых частотах.

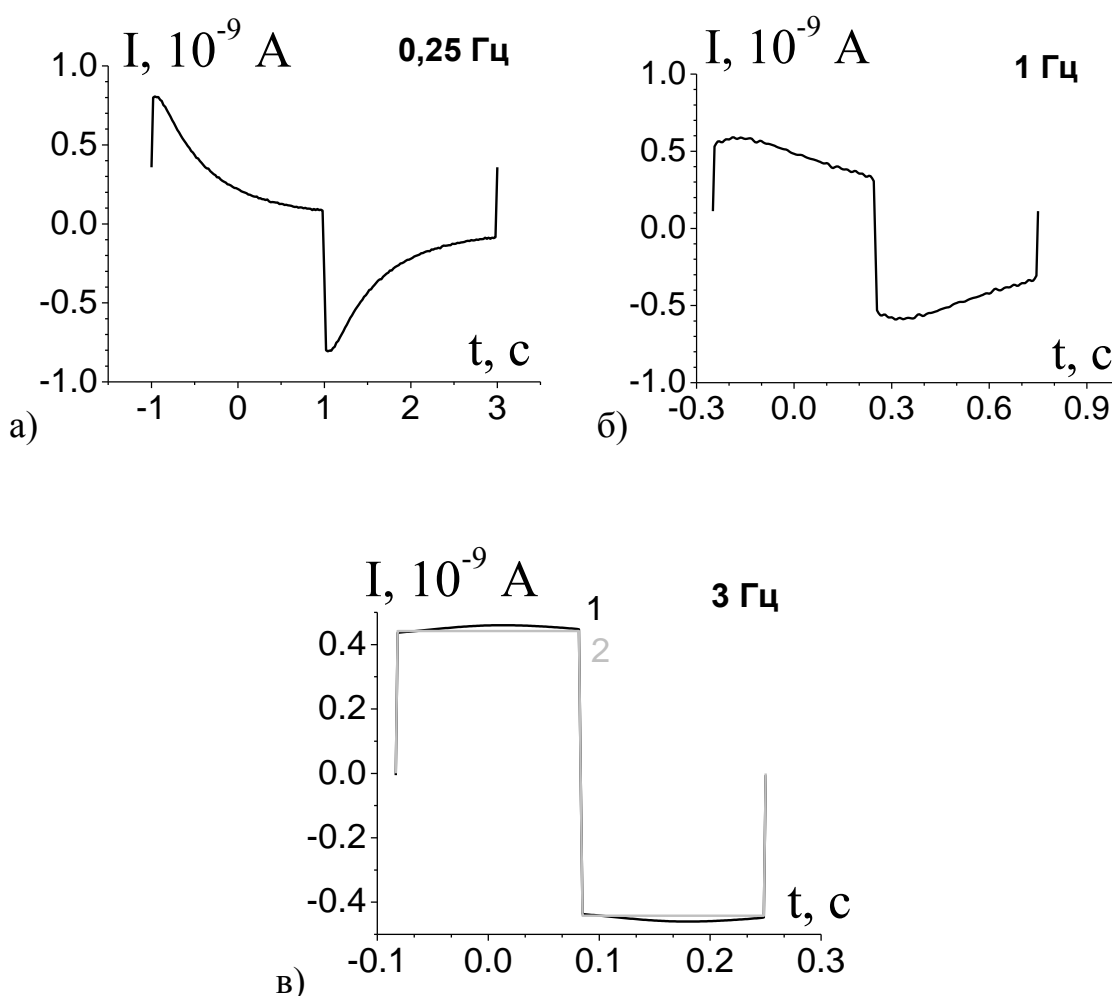


Рис. 2.18. Расчетные формы пироотклика кристалла танталата лития

2.5. Анализ граничных условий решения уравнения теплопроводности для слоистых структур

В связи с широким применением композиционных структур становится актуальным исследование пиротклика сегнетоэлектрических материалов, входящих в состав многослойных структур. Материалы, входящие в слоистые структуры имеют различные значения коэффициентов теплопроводности и температуропроводности, поэтому особый интерес представляет рассмотрение прохождения температурных волн через слоистую композиционную структуру, с различными термодинамическими свойствами. В случае одномерной задачи уравнения теплопроводности для каждого слоя могут быть записаны в виде:

$$\frac{\partial \Theta_j}{\partial t} = \alpha_j \frac{\partial^2 \Theta_j}{\partial x^2} \quad \text{при } x \in [d_j, d_{j+1}] , \quad (2.20)$$

где α_j - коэффициент температуропроводности j -того слоя, d_j - координата начальной границы j -того слоя, d_{j+1} - координата конечной границы. Распределение температуры в слоях находится из решения системы уравнений с учетом следующих граничных условий:

$$\begin{aligned} -k_1 \frac{\partial \Theta_1}{\partial x} \Big|_{x=0} + k_1 H_1 \Theta_1 \Big|_{x=0} &= W_o(t) \\ k_j \frac{\partial \Theta_j}{\partial x} \Big|_{x=d_j} &= k_{j+1} \frac{\partial \Theta_{j+1}}{\partial x} \Big|_{x=d_j} , \\ \Theta_j \Big|_{x=d_j} &= \Theta_{j+1} \Big|_{x=d_j} \\ \frac{\partial \Theta_d}{\partial x} \Big|_{x=D} &= 0 \end{aligned} \quad (2.21)$$

где k_j - коэффициент теплопроводности соответствующего слоя, H_1 характеризует потери на излучение, $D = \sum_{j=1}^n d_j$. Последнее граничное условие

означает, что температурная волна не выходит за последний слой. В эксперименте за такой слой можно принимать как подложку, на которой

находится образец, так и любой из слоев слоистой структуры. Поскольку температурная волна проникает в среду только на определенное расстояние, определяемое уравнением (2.10), то в случае многослойной структуры для анализа пиротклика достаточно рассмотреть слои лежащие до и сразу после сегнетоэлектрического слоя. При этом основным критерием соответствия эксперимента граничным условиям (2.21) есть совпадение расчетных (по формуле (2.3) с учетом (2.20) и (2.21)) и экспериментальных форм пиротклика. Оно имеет место, когда частота модуляции много больше обратного времени термической релаксации системы слоев, используемых для расчета. На практике это означает, что тепловая волна не должна проникать в последний слой больше чем на 1/3 его толщины.

Глубина проникновения температурной волны в монослой определяется условием (2.15). Для системы из i слоев возникает необходимость введения эффективной частоты, рассчитываемой с учетом времени прохождения температурной волной каждого слоя:

$$\omega_{эф} = \frac{\pi}{9\alpha_i/d_i^2 + \sum_{j=1}^{i-1} \alpha_j/d_j^2}. \quad (2.22)$$

2.6. Расчет пиротклика двухслойных систем

В настоящей работе подробно рассмотрены двухслойные системы. Такие системы, в частности, имеют место при анализе пиротклика тонкопленочных материалов, нанесенных на подложку, или когда на сегнетоэлектрике расположен несегнетоэлектрический материал. В этих случаях необходимо учитывать, что тепловые свойства каждого слоя (такие как теплопроводность, теплоемкость, температуропроводность) могут существенно различаться.

Для анализа состояния поляризации в таких структурах, необходимо рассматривать распространение тепла в системе пленка–подложка. В данном случае, как и ранее (п.2.4), для нахождения распределения температуры в

пленке (или подложке) (рис. 2.17) решаем систему (2.16) с учетом граничных условий (2.17). Отличие состоит в том, что в данном случае условие $h \rightarrow \infty$ может быть неприменимо. В результате получаем для распределения температуры в пленке:

$$\begin{aligned} \Theta_1(x, t, \omega) = 2\beta_o W_o \frac{\tau}{\tau_m} \sum_{n=1}^{\infty} \left\{ \frac{\sin(n\omega\tau/2)}{n\omega\tau/2} \exp(in\omega t) \times \left[\left[\frac{k_2\varphi_2}{k_1\varphi_1} th(\varphi_1 d) th(\varphi_2 h) + 1 \right] ch(\varphi_1 x) - \right. \right. \\ \left. \left. - \left[th(\varphi_1 d) + \frac{k_2\varphi_2}{k_1\varphi_1} th(\varphi_2 h) \right] sh(\varphi_1 x) \right] \times \left[k_1\varphi_1 \left[th(\varphi_1 d) + \frac{k_2\varphi_2}{k_1\varphi_1} th(\varphi_2 h) \right] + \right. \right. \\ \left. \left. + k_1 H_1 \left[1 + \frac{k_2\varphi_2}{k_1\varphi_1} th(\varphi_1 d) th(\varphi_2 h) \right] \right]^{-1} \right\}. \end{aligned} \quad (2.23)$$

или в подложке:

$$\begin{aligned} \Theta_2(x, t, \omega) = 2\beta_o W_o \frac{\tau}{\tau_m} \sum_{n=1}^{\infty} \left\{ \frac{\sin(n\omega\tau/2)}{n\omega\tau/2} \exp(in\omega t) \times \right. \\ \left. \times \frac{\cosh[\varphi_2(d+h-x)]}{k_2\varphi_2 \left[\cosh(\varphi_1 d) + \frac{H_1}{\varphi_1} \sinh(\varphi_1 d) \right] \times \sinh(\varphi_2 h) + k_2\varphi_2 \left[\frac{k_1 H_1}{k_2\varphi_2} \cosh(\varphi_1 d) + \frac{k_1\varphi_1}{k_2\varphi_2} \sinh(\varphi_1 d) \right] \times \cosh(\varphi_2 h)} \right\}. \end{aligned} \quad (2.24)$$

Пироотклик пленки получаем в предположении однородной поляризации, тогда уравнение (2.3) перепишем в виде:

$$I(t, \omega) = \frac{S}{d} \gamma_{film} \int_0^d \frac{\partial \Theta(x, t, \omega)}{\partial t} dx. \quad (2.25)$$

Уравнение (2.25) решаем с учетом (2.23), в результате имеем:

$$I_{film} = \frac{\beta_o W_o S \gamma_{film}}{c_1 d} \operatorname{Re} \left[\sum_{n=1}^{\infty} \left\{ \frac{\sin(n\omega\tau/2)}{n\omega\tau/2} \exp(in\omega\tau) \left[sh(\varphi_1 d) \left[1 + \frac{k_2 \varphi_2}{k_1 \varphi_1} th(\varphi_1 d) th(\varphi_2 h) \right] - \right. \right. \right. \\ \left. \left. \left. - [ch(\varphi_1 d) - 1] \times \left[th(\varphi_1 d) + \frac{k_2 \varphi_2}{k_1 \varphi_1} th(\varphi_2 h) \right] \right] \times \left[th(\varphi_1 d) + \frac{k_2 \varphi_2}{k_1 \varphi_1} th(\varphi_2 h) + \right. \right. \\ \left. \left. + \frac{H_1}{\varphi_1} \left[1 + \frac{k_2 \varphi_2}{k_1 \varphi_1} th(\varphi_1 d) th(\varphi_2 h) \right] \right]^{-1} \right\} \right]. \quad (2.26)$$

Здесь $c_1 = k_1 / \alpha_1$ – теплоемкость единицы объема. Как и ранее полагаем $\tau = \tau_m / 2$.

Для случая, когда несегнетоэлектрическая пленка расположена на подложке из однородно поляризованного сегнетоэлектрического материала решаем уравнение (2.3) с учетом

$$\gamma(x) = \begin{cases} 0, & x \in [0; d] \\ \gamma_{fer}, & x \in [d; d+h] \end{cases}, \quad (2.27)$$

получаем для пиротока сегнетоэлектрической подложки:

$$I_{substr} = \frac{S \beta_o W_o \gamma_{fer}}{c_2 (d+h)} \operatorname{Re} \left\{ \sum_{n=1}^{\infty} \left\{ \frac{\sin(n\omega\tau/2)}{n\omega\tau/2} \exp(in\omega\tau) \times \right. \right. \\ \left. \left. \times \left[\frac{\sinh[\varphi_2 h]}{\cosh(\varphi_1 d) + \frac{H_1}{\varphi_1} \sinh(\varphi_1 d)} \times \sinh(\varphi_2 h) + \frac{\frac{k_1 H_1}{k_2 \varphi_2} \cosh(\varphi_1 d) + \frac{k_1 \varphi_1}{k_2 \varphi_2} \sinh(\varphi_1 d)}{\cosh(\varphi_2 h)} \right] \right\} \right\}. \quad (2.28)$$

При использовании в расчетах уравнения (2.28) необходимо учитывать, что, как было показано в п.2.6, граничные условия (2.17) подразумевают прохождение температурной волны в сегнетоэлектрическую подложку не более чем на 1/3 ее толщины.

На рис. 2.19 показаны рассчитанные по формуле (2.28) формы пироотклика системы несегнетоэлектрическая пленка – сегнетоэлектрик в

зависимости от соотношения толщины пленки к сегнетоэлектрической подложке при различных коэффициентах тепловой диффузии пленки. Коэффициент тепловой диффузии подложки принимался порядка 10^{-7} м²/с. Частота модуляции теплового потока $f = 10$ Гц. За единицу выбрана величина пиротока с подложки без верхнего дополнительного слоя. Как видно из расчетных форм пиротклика, наличие на поверхности однородно поляризованного сегнетоэлектрического материала не сегнетоэлектрического слоя должно приводить к отличию формы пиротклика от прямоугольной. В начале импульса появляется «завал», который определяется величиной коэффициента тепловой диффузии пленки при одном и том же соотношении d/h . С увеличением толщины пленки наблюдается уменьшение амплитуды импульса пиротока, скос сигнала в начале импульса затягивается во времени.

Когда коэффициент тепловой диффузии равен $\alpha_1 = 10^{-5}$ м²/с, что соответствует металлическим материалам, во всем выбранном диапазоне соотношений d/h , пиротклик остается в фазе с падающим на образец тепловым потоком (рис. 2.19,а). Для диэлектрических пленок ($\alpha_1 = 10^{-7}$ м²/с), толщина которых сравнима с толщиной подложки, пиротклик будет иметь треугольную форму, с уменьшенной в два раза амплитудой сигнала и смещением по фазе, по сравнению с пироткликом без пленки (рис. 2.19,б). Уменьшение соотношения d/h ведет к исчезновению сдвига фаз и приближению формы сигнала к прямоугольной (рис. 2.19,б). Форма пиротклика сегнетоэлектрического кристалла с пленкой, коэффициент тепловой диффузии которой равен $\alpha_1 = 10^{-8} \div 10^{-9}$ м²/с, что соответствует, например, полимерным материалам, представлена на рис. 2.19,в. В данном случае сдвиг фаз исчезает при $d/h = 1/50$, и форма пиротклика при этом становится близкой к прямоугольной.

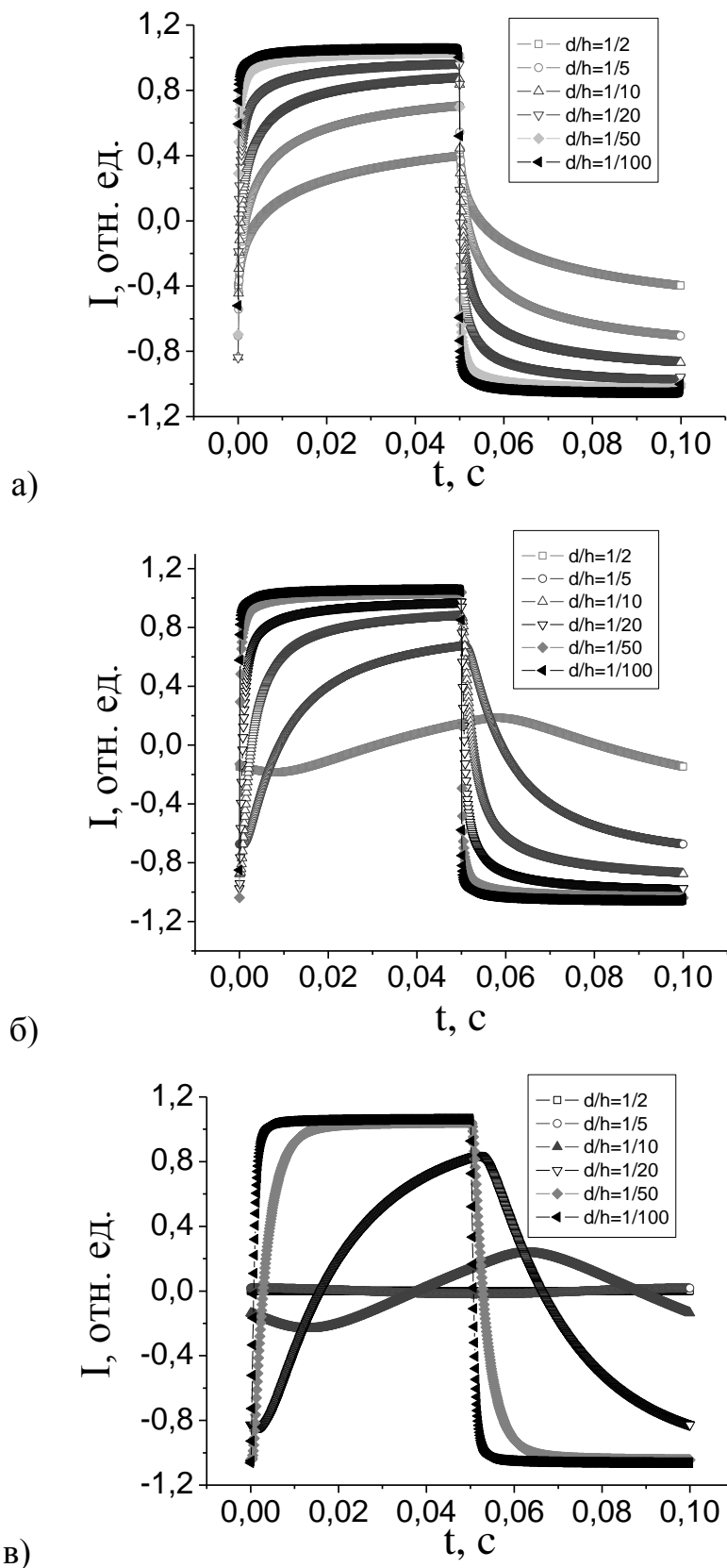


Рис. 2.19. Зависимость формы пироотклика системы от отношения толщины диэлектрической пленки к сегнетоэлектрической подложке при различных коэффициентах температуропроводности пленки: (а) – $\alpha_1=10^{-5} \text{ м}^2/\text{с}$, (б) – $\alpha_1=10^{-7} \text{ м}^2/\text{с}$, (в) – $\alpha_1=10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$

Таким образом, из представленных расчетов следует, что когда на сегнетоэлектрик помещен несегнетоэлектрический материал, в начале импульса пироотклика появляется «завал», величина которого определяется толщиной и коэффициентом тепловой диффузии несегнетоэлектрического материала. Если толщина материала много меньше толщины сегнетоэлектрика, частота модуляции теплового потока, используемого в эксперименте, может быть определена из условия $l \leq d/3$, где d – толщина сегнетоэлектрика. При анализе массивных образцов с толщиной (h) большей толщины образца сегнетоэлектрического материала, необходимо также выполнение условия $l > h$, т.е. чтобы длина термической релаксации температурной волны была больше толщины исследуемого материала.

В качестве примера на рисунке 2.20 приведены пироотклики сегнетоэлектрического кристалла танталата лития (TL) для случаев, когда модулированный тепловой поток непосредственно воздействует на TL (кривая 1) и когда температурная волна проходит через образец кристалла германия (кривая 2) или образец сплава меди М1 (кривая 3), полученные на частоте модуляции теплового потока $f = 0,1$ Гц. Для данной частоты длина термической релаксации кристалла TL ($\alpha = 0,79 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2/\text{К}$) составляет $\sim 1,5$ мм; германия (расчет проведен для $\alpha = 30 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2/\text{К}$) ~ 10 мм; меди ($\alpha = 112 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2/\text{К}$ [7]) ~ 19 мм. Образец TL имел толщину $d = 1$ мм, образцы германия и меди – $h = 5$ мм. На рисунке 2.21 представлена схема регистрации пироэлектрического сигнала.

Форма и величина пироотклика не зависели от того, снимался сигнал непосредственно с верхнего электрода TL (линия 4) или с поверхности образца германия (или меди) (линия 5). Согласно условию эксперимента и формуле (2.10), температурная волна достигала поверхности TL как при прохождении через образец германия, так и через образец меди. В тоже время, в первом случае (рис. 2.20 кривая 2) величина пироотклика значительно больше, чем во втором (рис. 2.20 кривая 3). Величина пироэлектрического тока прямо пропорциональна изменению температуры сегнетоэлектрика, а в случае

модулированного изменения температуры – мощности теплового потока, нагревающего поверхность образца. Таким образом, поскольку коэффициент теплопроводности меди ($k = 390 \text{ Вт/м}\cdot\text{К}$ [7]) в несколько раз больше, чем у германия ($k \sim 60 \text{ Вт/м}\cdot\text{К}$ [138]), то естественно предположить, что именно величина коэффициента теплопроводности материала, помещаемого на сегнетоэлектрик, определяет величину пироотклика последнего.

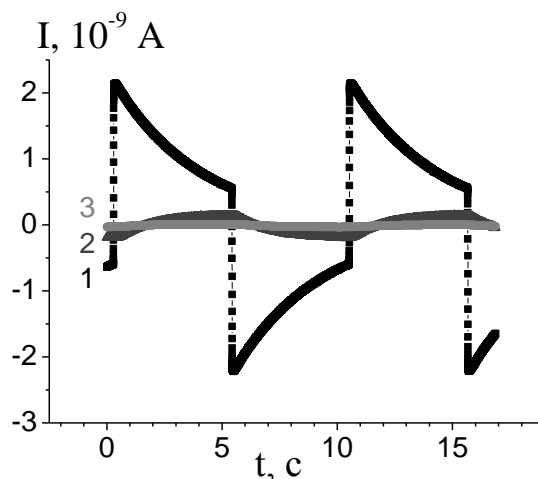


Рис. 2.20. Пироотклик кристалла танталата лития, когда модулированный тепловой поток непосредственно воздействует на поверхность образца ТЛ (кривая 1); при прохождении температурной волны через образец кристалла германия (кривая 2), меди (кривая 3). Частота модуляции теплового потока $f = 0,1 \text{ Гц}$.

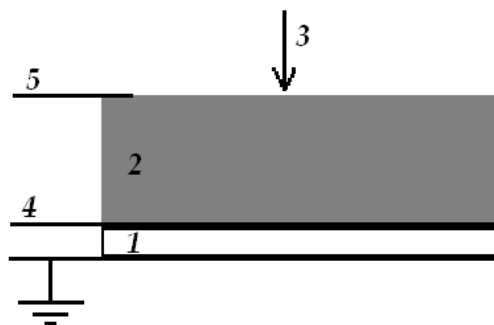


Рис. 2.21. Схема регистрации пироотклика. 1 – образец ТЛ, 2 – образец германия (или меди), 3 – прямоугольно модулированный луч лазера, 4 и 5 – варианты съема сигнала.

Проведем анализ формы и величины пироотклика ТЛ в зависимости от значений коэффициентов теплопроводности и тепловой диффузии материала, через который проходит температурная волна. Для расчета пироотклика использовалась формула (2.28), результат приведен на рис. 2.22.

Как видно из представленных расчетных форм пироотклика, его значение (при прочих равных условиях) тем больше, чем меньше значение коэффициента теплопроводности (рис.2.22, а). При уменьшении значения коэффициента тепловой диффузии имеет место обратная зависимость – величина пироотклика также уменьшается (рис.2.22, б). В тоже время, если изменение значения коэффициента теплопроводности изменяет только величину пироотклика, то уменьшение коэффициента тепловой диффузии ведет и к изменению его формы – увеличивается «завал», наблюдаемый вначале отклика (на рис. 2.22 отмечено пунктиром).

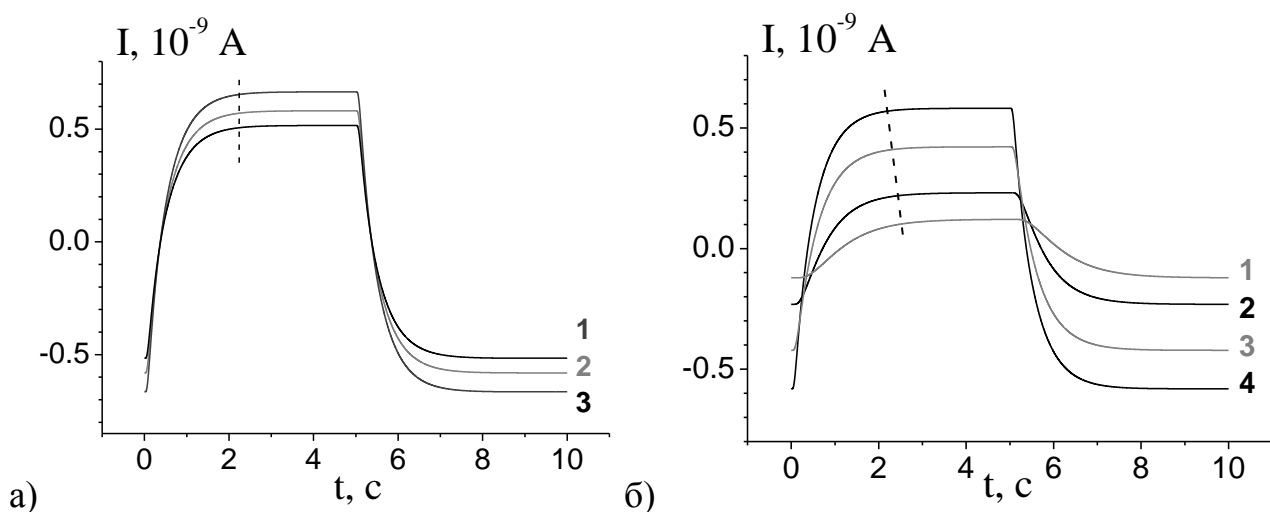


Рис. 2.22. Расчетные формы пироотклика ТЛ при постоянном значении а) коэффициента тепловой диффузии ($30 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2/\text{К}$) и значениях коэффициента теплопроводности: 1 – 70 Вт/м·К, 2 – 60 Вт/м·К, 3 – 50 Вт/м·К; б) коэффициента теплопроводности (60 Вт/м·К) и значениях коэффициента тепловой диффузии: 1 – $5 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2/\text{К}$, 2 – $10 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2/\text{К}$, 3 – $20 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2/\text{К}$, 4 – $30 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2/\text{К}$. Толщина образца, помещенного на ТЛ – 5 мм. $f = 0,1$ Гц.

Наблюдаемая зависимость формы и величины пироотклика от тепловых характеристик материала, расположенного на сегнетоэлектрическом кристалле, позволяет оценить значения его тепловых характеристик, путем сравнения расчетных форм пироотклика с наблюдаемыми в эксперименте. При расчете в данном случае можно варьировать два параметра, а именно – значения коэффициентов теплопроводности и температуропроводности.

Оценку коэффициента температуропроводности однородно поляризованных сегнетоэлектрических пленок, расположенных на подложке, можно проводить, рассчитывая их пироотклик по формуле (2.26).

2.7. Анализ пироотклика двухслойных сегнетоэлектрических структур с противоположным значением поляризации

Уравнение (2.18) получено для сегнетоэлектрического материала с однородным распределением поляризации по толщине образца, расположенного на металлической подложке, в результате решения уравнения (2.3)

Рассмотрим образец в виде биморфа – т.е. состоящий из двух частей имеющих противоположное направление спонтанной поляризации (рис. 2.23), Его пироэлектрический коэффициент, как функцию координаты (рис. 2.24) можно представить следующим образом

$$\gamma(x) = \begin{cases} \gamma & , x \in [0; d/m] \\ -\gamma & , x \in]d/m; d] \end{cases} \quad (2.29)$$

Здесь γ – пироэлектрический коэффициент однородно поляризованного материала, $m > 1$.



Рис. 2.23. Возможные направления поляризации в биморфе

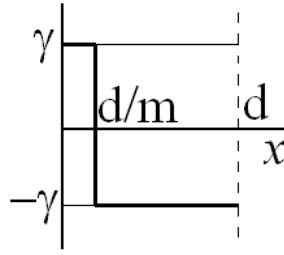


Рис. 2.24. Распределение пирокоэффициента (поляризации) в биморфе.

Решая (2.3) с учетом (2.16), (2.17а) и (2.29) имеем для случая $d \ll h$ (т.е. в предположении $h \rightarrow \infty$, где h – толщина металлической подложки, на которой расположен биморф):

$$I(t) = \frac{\beta_0 W_0 S \gamma}{c_1 d} \operatorname{Re} \left[\sum_{n=1}^{\infty} \left\{ \frac{\sin(n\omega\tau/2)}{n\omega\tau/2} \exp(in\omega t) \left[\left[2 \sinh\left(\frac{\varphi_1 d}{m}\right) - \sinh(\varphi_1 d) \right] \left[1 + \frac{k_2 \varphi_2}{k_1 \varphi_1} \tanh(\varphi_1 d) \right] - \left[2 \cosh\left(\frac{\varphi_1 d}{m}\right) - \cosh(\varphi_1 d) - 1 \right] \times \left[\tanh(\varphi_1 d) + \frac{k_2 \varphi_2}{k_1 \varphi_1} \right] \times \left[\tanh(\varphi_1 d) + \frac{k_2 \varphi_2}{k_1 \varphi_1} \right]^{-1} \right\} \right] \quad (2.30)$$

Как было показано авторами [128], пироотклик сегнетоэлектрика, имеющего вблизи поверхности доменную структуру, суммарное направление которой противоположно основному направлению поляризации образца, имеет в начальный момент темнового и светового промежутков «пичёк», направление тока в котором противоположно направлению пиротока основного сигнала. В то же время, эксперименты, проведенные с образцом пьезоэлектрической керамики на основе цирконата-титаната свинца (ЦТС) состоящим из двух одинаковых слоев с противоположным направлением поляризации, показали отсутствие аналогичного «пичка». Пироотклик этой системы имел форму пленочного отклика (рис. 2.25). Частота модуляции теплового потока, используемая в эксперименте подбиралась таким образом, что бы глубина прохождения температурной волны в образец была порядка

толщины образца ($l \approx d$). Т.е. с учетом формулы (2.10) рассчитывалась следующим образом:

$$f \approx \frac{\alpha}{d^2 \pi}. \quad (2.31)$$

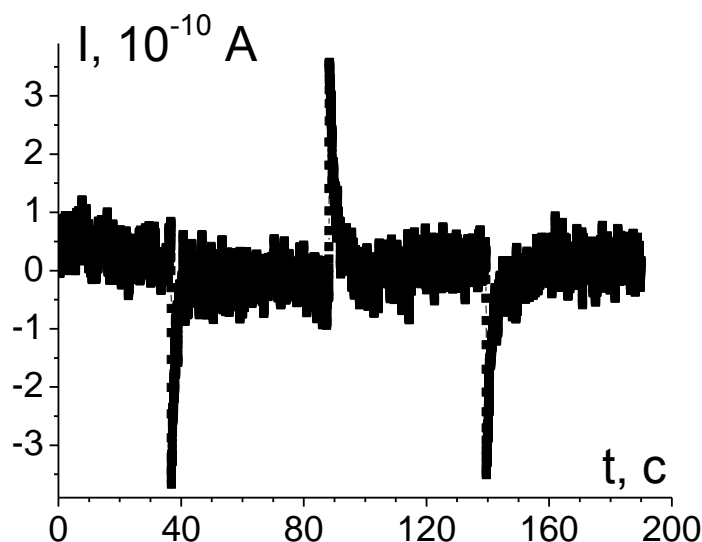


Рис. 2.25. Экспериментально наблюдаемый пироотклик биморфа толщиной $d = 2$ мм, $m = 2$, $f = 0,01$ Гц

Расчет пироотклика биморфа по формуле (2.30) показал, что «пичёк», о котором говорилось выше, должен иметь место только тогда, когда толщина слоя, со стороны которой происходит воздействие периодически модулированным тепловым потоком, меньше чем $1/3$ общей толщины образца (рис. 2. 26). На рисунке 2.27 представлен экспериментальный и расчетный пироотклик системы состоящей из двух поляризованных во встречном направлении слоев керамики ЦТС толщиной 70 и 170 мкм каждый ($d=240$ мкм). Как видно из представленного пиротоклика, в данном случае действительно, при воздействии модулированным тепловым потоком со стороны слоя $d=70$ мкм, наблюдается «пичёк» (рис. 2.27а), с обратной стороны имеет место обычный пленочный отклик (рис. 2.27б).

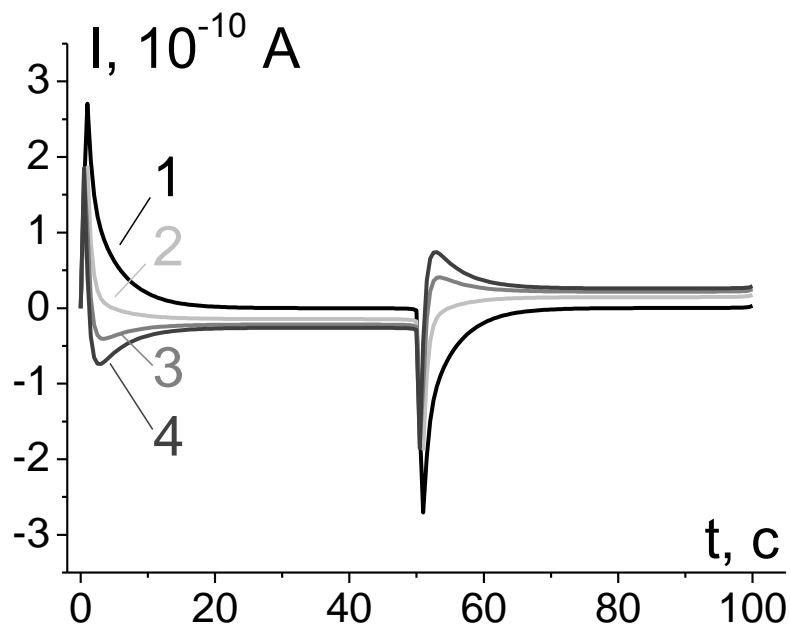


Рис. 2.26. Рассчитанные по формуле (2.30) формы пироотклика для биморфов толщиной $d = 2$ мм, $f = 0.01$ Гц для $d_{\text{слоя}} = d/2$ (кривая 1), $d/3$ (кривая 2), $d/4$ (кривая 3) и $d/5$ (кривая 4).

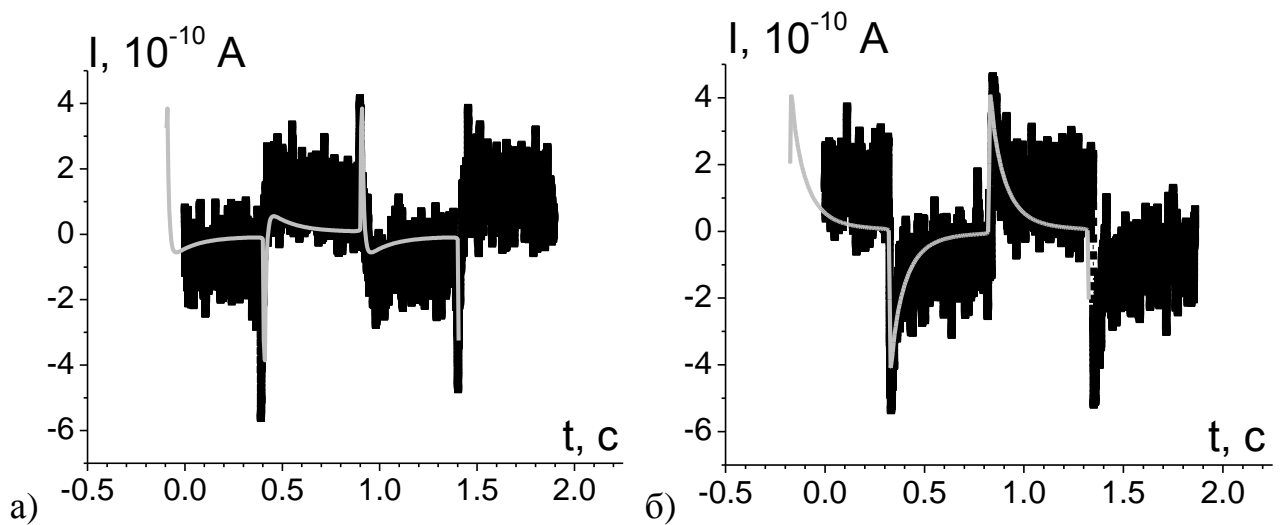


Рис. 2.27. Пироотклик биморфа толщиной $d = 240$ мкм (толщина слоев 70 и 170 мкм), $f = 1$ Гц. а – эксперимент, б – расчет.

Как было показано в п.2.3, в эксперименте прямоугольную форму имеет пироотклик, наблюдаемый на частотах, при которых глубина проникновения температурной волны в вещество меньше $1/3$ его толщины (рис.2.14). В

данном случае существенным является тот факт, что съём сигнала производится с противоположных электродов, т.е. фиксируется интегральный отклик. Уменьшение величины регистрируемого пироотклика с глубины более $1/3$ толщины (рис. 2.14, 2.25 и 2.27) можно объяснить следующим образом. Согласно [8–10] длина температурной волны в веществе равна

$$\lambda = 2\sqrt{\alpha\pi/f} . \quad (2.32)$$

Это в 2π раза больше ее глубины проникновения, рассчитываемой по формуле (2.10). Таким образом, если $l \sim 1/3d$, то $1/2\lambda \sim d$, т.е. за время «светового» промежутка, по которому на практике фиксируется пироотклик, температурная волна проходит через весь образец. В результате, при увеличении глубины проникновения $l > 1/3d$ (т.е. при уменьшении частоты модуляции теплового потока) происходит резкое уменьшение интегрального пироотклика за счет вклада от непироэлектрической подложки.

Полученные результаты свидетельствуют о необходимости учитывать влияние соотношения толщина образца/частота модуляции теплового потока при использовании сегнетоактивных материалов в качестве пиродатчиков. В то же время, наблюдаемое в эксперименте уменьшение пироотклика слоистых структур, градиент поляризации в которых создается за счет поляризации слоев в противоположном направлении, не является препятствием для их использования в пьезоэлектрических актюаторах, поскольку оно связано с геометрией эксперимента, а не с деполяризацией образца.

ГЛАВА 3. ПРИМЕНЕНИЕ ПИРОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО TSW МЕТОДА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕПЛОВЫХ ХАРАКТЕРИСТИК МАТЕРИАЛОВ

3.1. Определение коэффициента тепловой диффузии сегнетоэлектрических пленочных материалов на основе керамики ЦТС

Основным теплофизическим свойством, характеризующим распространение температурной волны в веществе, является коэффициент температуропроводности (тепловой диффузии) [8–10, 103]. Согласно [139] при переходе от макроразмерных объектов к микро- и нано- значение этой величины не может быть физической константой, а должно зависеть от толщины образца. Таким образом, представляет интерес сравнение измеренных в эксперименте величин данных коэффициентов для образцов одного материала, но имеющих разную толщину. В то же время, наиболее распространенный на настоящий момент импульсный метод определения коэффициента тепловой диффузии, основанный на исследовании поведения фронтальной поверхности дискообразной пластины при воздействии на нее короткого энергетического импульса лазера или лампы-вспышки [15, 16, 140], хорошо работает для образцов сравнительно больших толщин. Для тонких образцов и пленок применимость метода ограничена частотными характеристиками (постоянной времени) усилителя.

В связи с этим, актуальна апробация описанного в п.2.6 метода определения коэффициента температуропроводности сегнетоэлектрических материалов. Уравнения (2.18) и (2.26), вывод которых представлен в главе 2, получены в предположении однородно поляризованных сегнетоэлектрических пленок. На практике, поляризация тонких поликристаллических пленок действительно более однородна, по сравнению с массивными образцами. Это реализуется, во-первых, за счет их малой толщины, и, во-вторых, при напылении пленок на подложку, которая оказывает ориентационное действие на вектор поляризации в кристаллитах, образующих пленку.

Таким образом, полагая поляризацию пленки однородной, можно анализировать другие физические свойства пленок путем сравнение расчетной формы пиротока с наблюдаемой в эксперименте. Т.е. имеются две физические характеристики, оказывающие значительное влияние на форму пиротклика – это толщина пленки и коэффициент тепловой диффузии (температуропроводность). Зная одну из них другую можно оценить из сравнения расчетных и экспериментальных форм пиротклика.

В работе исследованы пленки керамики цирконата-титаната свинца (ЦТС) толщиной 150, 240 и 650 мкм (изготовленных по технологии литья тонких пленок в ООО «ЭЛПА») и толщиной 2 и 0,4 мкм (напыленных методом магнетронного распыления на кремниевую подложку толщиной 525 и 300 мкм в ТУ г. Дрездена и ИПТМ РАН соответственно).

Подробное рассмотрение, описанного в п.2.6 подхода, проведем на пленке ЦТС, полученной по технологии литья тонких пленок, толщиной 240 мкм (рис. 3.1а) и тонкопленочном образце керамики ЦТС, напыленном на кремниевую подложку методом магнетронного распыления, толщиной 0,4 мкм (рис. 3.1б).

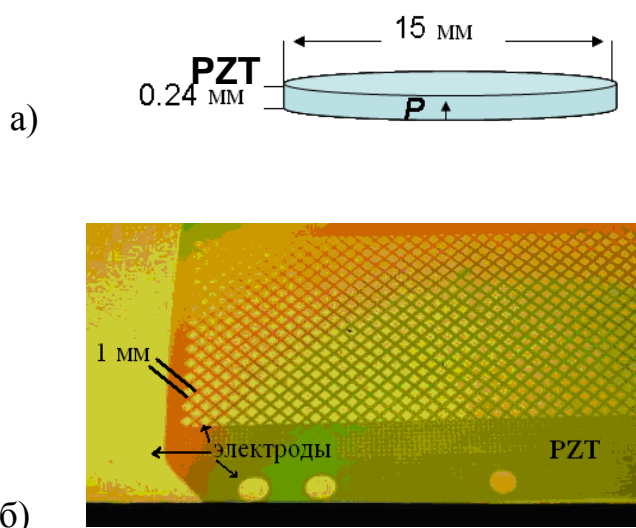


Рис. 3.1. Схематическое изображение (а) и внешний вид (б) образцов пленок ЦТС, используемых в эксперименте.

На рисунке 3.2 приведены формы пирооткликов пьезокерамической пленки ЦТС толщиной 240 мкм, полученные на разных частотах модуляции теплового потока. Оценим коэффициент температуропроводности данной пленки двумя способами. Во-первых, как было показано в п.2.3 на примере кристалла танталата лития, имеющего однородное распределение поляризации по толщине образца, при использовании прямоугольной модуляции теплового потока, пироотклик будет иметь прямоугольную форму только при частотах, удовлетворяющих условию (2.13). Оценка коэффициента тепловой диффузии пленки ЦТС толщиной 240 мкм по данной формуле дает значение $\alpha=1.0 \cdot 10^{-7}$ м²/с. Второй способ определения коэффициента температуропроводности, предлагаемый в настоящей работе это определение путем сравнения расчетных и экспериментальных форм пироотклика.

Рассчитанные для частоты 3Гц по формуле (2.18) формы пироотклика для ЦТС толщиной 240 мкм представлены на рисунке 3.3. Расчет проведен для $\alpha = 3.3 \cdot 10^{-7}$ м²/с (рис. 3.3а), что соответствует значению коэффициента тепловой диффузии материала ЦТС, измеренного импульсным методом и для $\alpha=1.0 \cdot 10^{-7}$ м²/с (рис. 3.3б). Из сравнения расчетных форм (рис. 3.3) с экспериментально наблюдаемым пирооткликом на частоте, для которой производился расчет (рис. 3.2в) видно, что хорошее согласие расчета и эксперимента наблюдается при $\alpha=1.0 \cdot 10^{-7}$ м²/с (рис. 3.3б). Для более наглядного сравнения на рисунке 3.4 рассчитанные формы пироотклика наложены на экспериментальные.

Таким образом, два способа оценки коэффициента температуропроводности дают одинаковый результат. Следовательно, именно значение коэффициента тепловой диффузии $\alpha=1.0 \cdot 10^{-7}$ м²/с характеризует распространение температурной волны в пленочной керамике ЦТС толщиной 240 мкм.

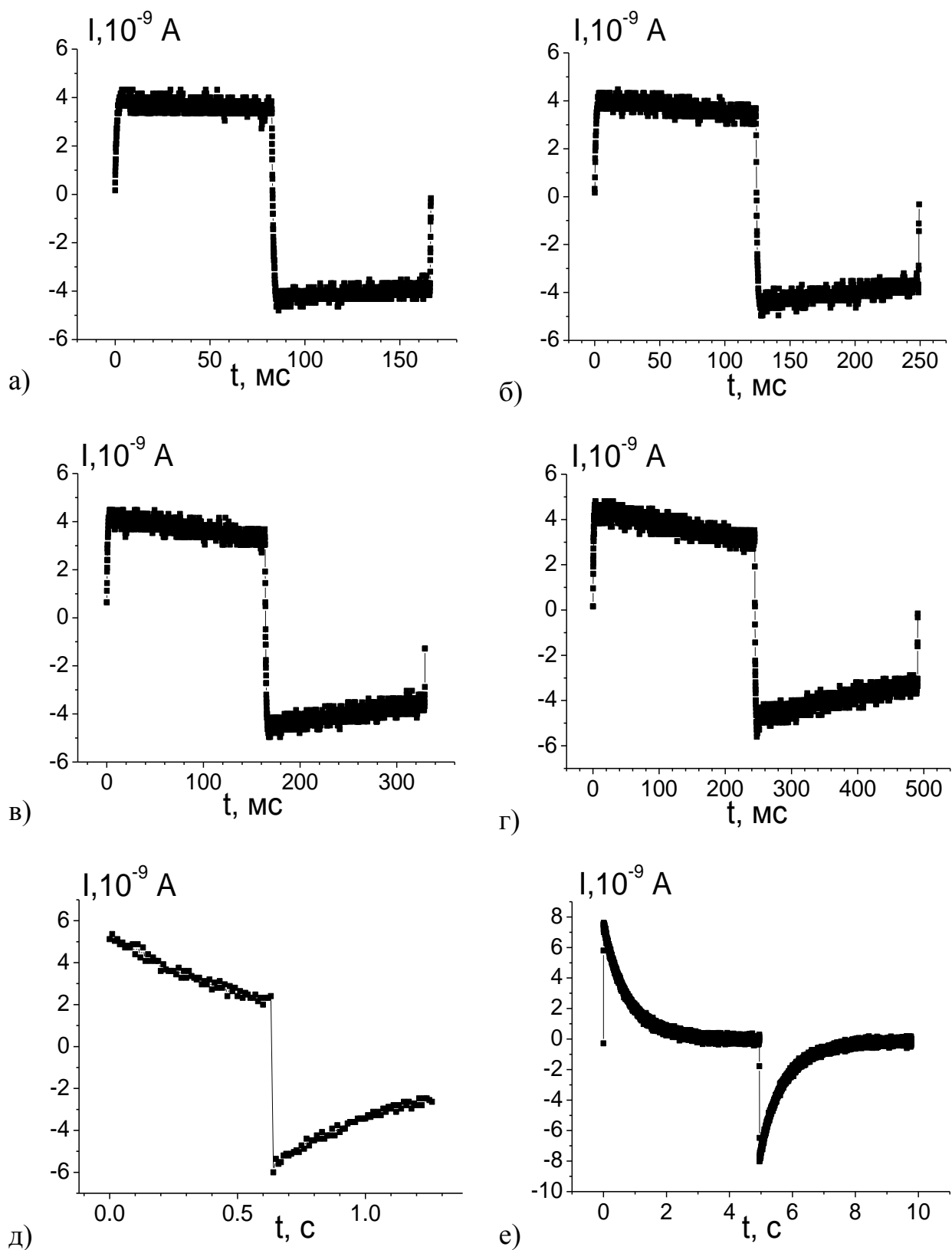


Рис. 3.2. Экспериментально наблюдаемые формы пироотклика пленочной керамики ЦТС толщиной 240 мкм. Частоты измерения: а – 6 Гц; б – 4 Гц; в – 3 Гц; г – 2 Гц; д – 0,8 Гц; е – 0,1 Гц.

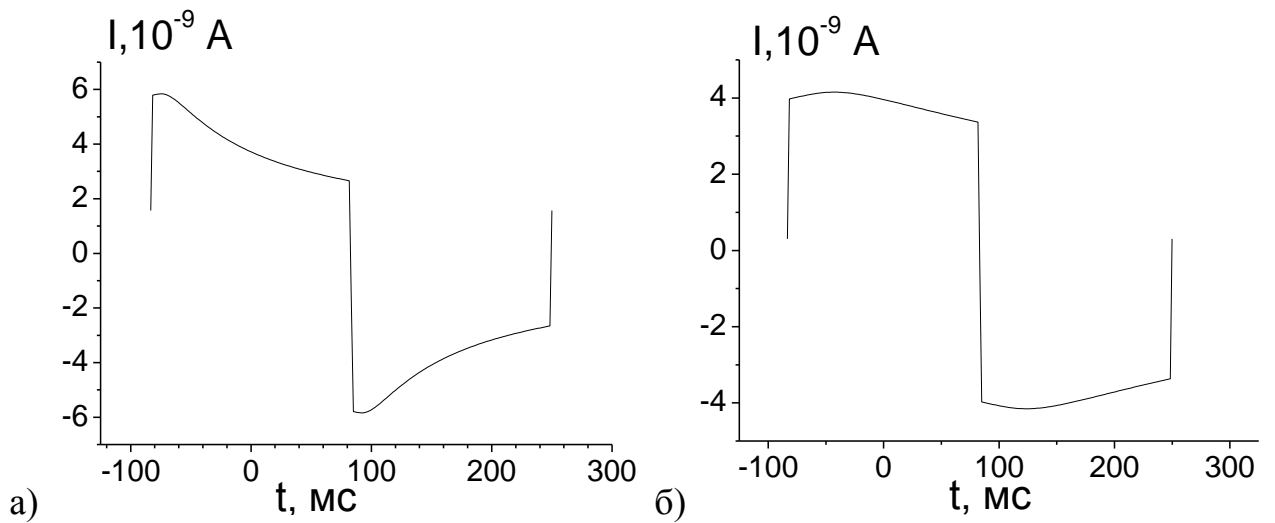


Рис. 3.3. Расчетный формы пироотклика для керамики ЦТС толщиной $d=240$ мкм, $f=3$ Гц, а – $\alpha=3.3 \cdot 10^{-7} \text{ м}^2/\text{с}$, б – $\alpha=1.0 \cdot 10^{-7} \text{ м}^2/\text{с}$

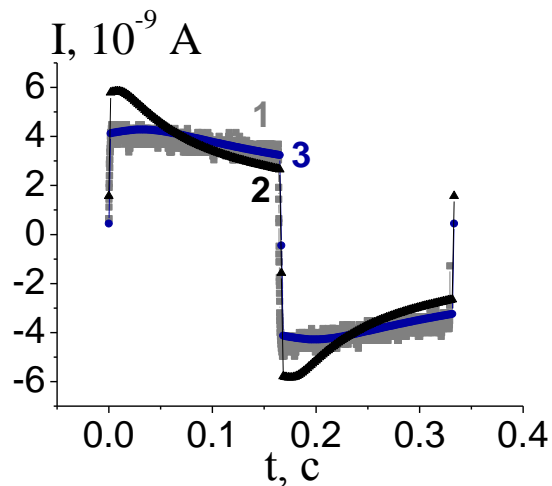


Рис.3.4. Экспериментальные (кривая 1) и расчетные (кривые 2,3) формы пироотклика пленки $d = 240$ мкм, $f=3$ Гц. Кривая 2 – $\alpha = 3,3 \cdot 10^{-7} \text{ м}^2/\text{с}$,
3 – $\alpha = 1,0 \cdot 10^{-7} \text{ м}^2/\text{с}$

На рисунке 3.5 представлены экспериментальная (рис. 3.5а) и рассчитанные (рис. 3.5б, в, г) формы пироотклика для пленки ЦТС толщиной 0,4 мкм, полученной магнетронным распылением на кремниевой подложке (толщина подложки 300 мкм). Расчеты проводились по формуле (2.26) для значений коэффициентов тепловой диффузии массивного образца ЦТС ($\alpha = 3,3 \cdot 10^{-7} \text{ м}^2/\text{с}$ – г), пленки ЦТС толщиной 240 мкм ($\alpha = 1,0 \cdot 10^{-7} \text{ м}^2/\text{с}$ – в) и для $\alpha = 0,006 \cdot 10^{-7} \text{ м}^2/\text{с}$ (б), которое подбиралось для соответствия

расчетной формы пироотклика экспериментальной. На рисунке 3.6 представлен объединенный график экспериментального и расчетных пирооткликов для пленки ЦТС толщиной 0,4 мкм. Таким образом, для пленки ЦТС толщиной 0,4 мкм значение коэффициента тепловой диффузии составляет $\alpha = 0,006 \cdot 10^{-7} \text{ м}^2 / \text{с}$.

В то же время, поскольку для массивных (толщиной 1 мм) образцов керамики ЦТС, измерение импульсным методом дает значение $\alpha = 3,3 \cdot 10^{-7} \text{ м}^2 / \text{с}$, представляет интерес оценка его значения коэффициента температуропроводности пироэлектрическим TSW методом. Результат (расчет и эксперимент) представлен на рисунке 3.7.

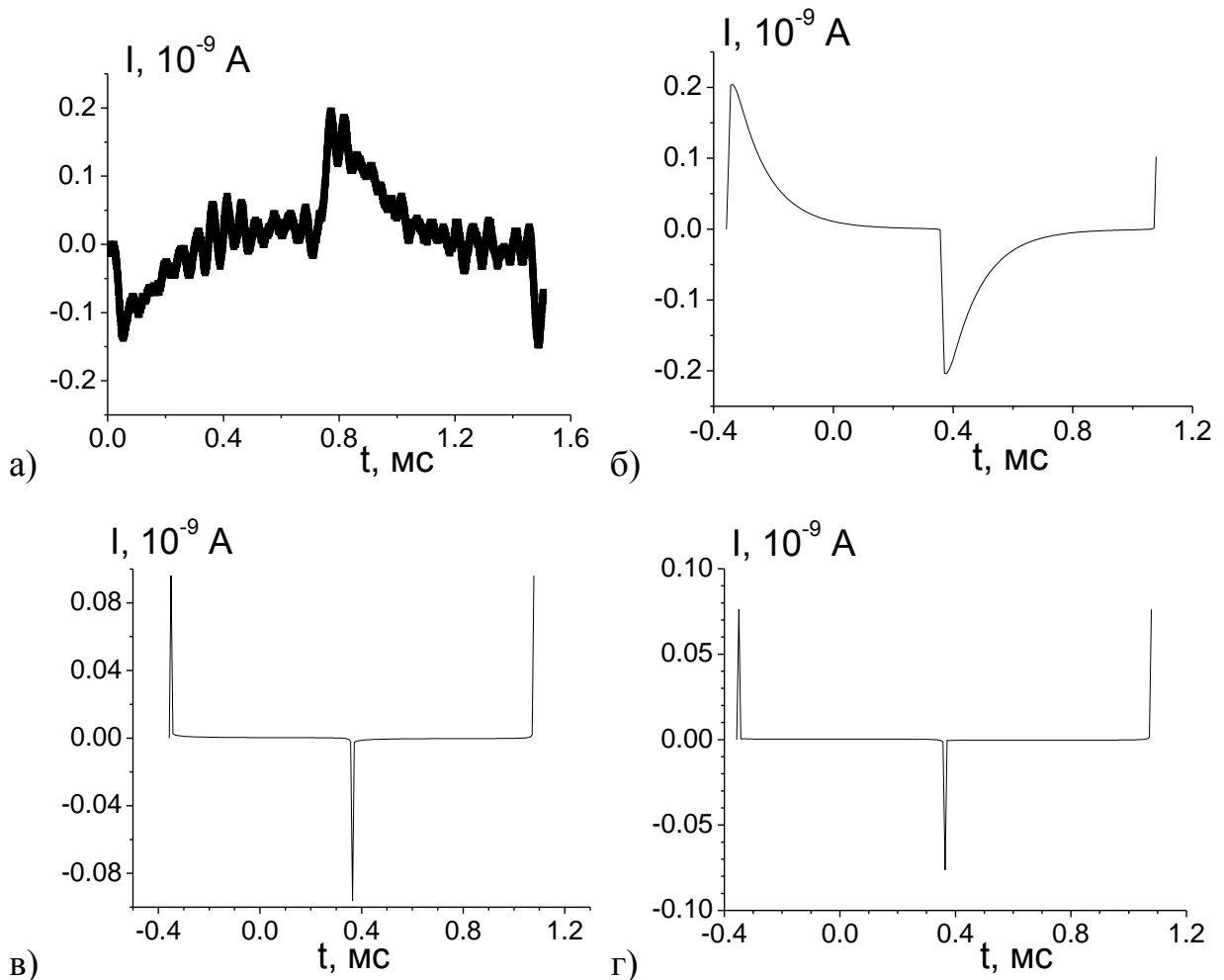


Рис. 3.5. Экспериментальная (а) и расчетные (б, в, г) формы пироотклика пленки ЦТС ($d = 0,4 \text{ мкм}$) на кремниевой подложке. $f = 700 \text{ Гц}$.

б – $\alpha = 0,006 \cdot 10^{-7} \text{ м}^2 / \text{с}$; в – $\alpha = 1,0 \cdot 10^{-7} \text{ м}^2 / \text{с}$; г – $\alpha = 3,3 \cdot 10^{-7} \text{ м}^2 / \text{с}$.

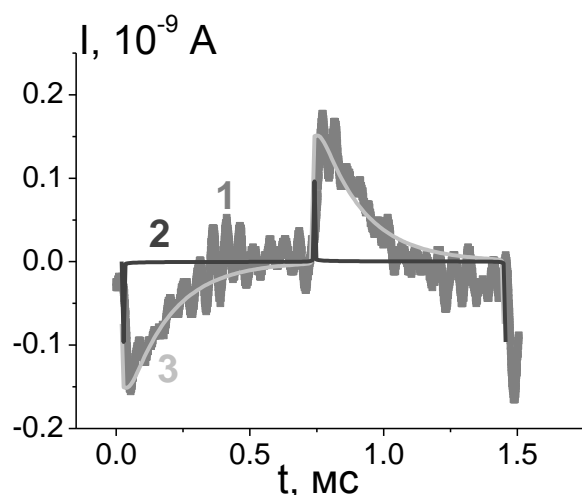


Рис. 3.6. Экспериментальная (кривая 1) и расчетные (кривые 2, 3) формы пироотклика пленки ЦТС ($d = 0,4$ мкм) на кремниевой подложке. $f = 700$ Hz. Кривая 2 – $\alpha = 1.0 \cdot 10^{-7} \text{ м}^2/\text{с}$; 3 – $\alpha = 0.004 \cdot 10^{-7} \text{ м}^2/\text{с}$.

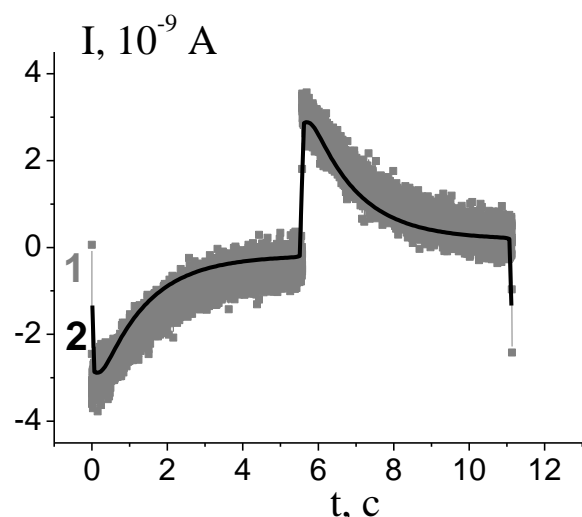


Рис. 3.7. Экспериментальная (кривые 1) и расчетная (кривая 2) формы пироотклика образца ЦТС толщиной 1 мм, $f = 0,09$ Гц. Расчет проведен для $\alpha = 3,3 \cdot 10^{-7} \text{ м}^2/\text{с}$

Как можно видеть из графиков, представленных на рисунке 3.7, величина коэффициента температуропроводности для массивных (толщиной 1 мм) образцов, рассчитанная с использованием TSW метода, совпадает с определенной импульсным методом.

На рис. 3.8 представлены пирозлектрические отклики пленок ЦТС толщиной 150 и 650 мкм, наблюдаемые в эксперименте (кривые 1) и рассчитанные по формуле (2.18) для соответствующих частот, но разных значений коэффициента тепловой диффузии (кривые 2 и 3). Кривые 2 для всех представленных на рис. 3.8 материалов получены при $\alpha = 3,3 \cdot 10^{-7} \text{ м}^2/\text{с}$, что соответствует коэффициенту объемной керамики ЦТС измеренному импульсным методом. Значения коэффициента температуропроводности, при которых расчетные значения совпали с экспериментальными, составили $\alpha = 2,0 \cdot 10^{-7} \text{ м}^2/\text{с}$ и $\alpha = 0,7 \cdot 10^{-7} \text{ м}^2/\text{с}$ для пленок толщиной 150 и 650 мкм соответственно.

Пироотклики для пленки толщиной 2 мкм (напыленной методом магнетронного распыления на кремниевую подложку толщиной 525) для трех разных частот представлены на рисунке 3.9. Расчет производился по формуле (2.26). Для пленки ЦТС толщиной 2 мкм напыленной на кремниевую подложку значения коэффициента температуропроводности, при котором наблюдается хорошее согласие расчетных форм пироотклика с наблюдаемыми в эксперименте составляют $\alpha = 0,08 \cdot 10^{-7} \text{ м}^2/\text{с}$.

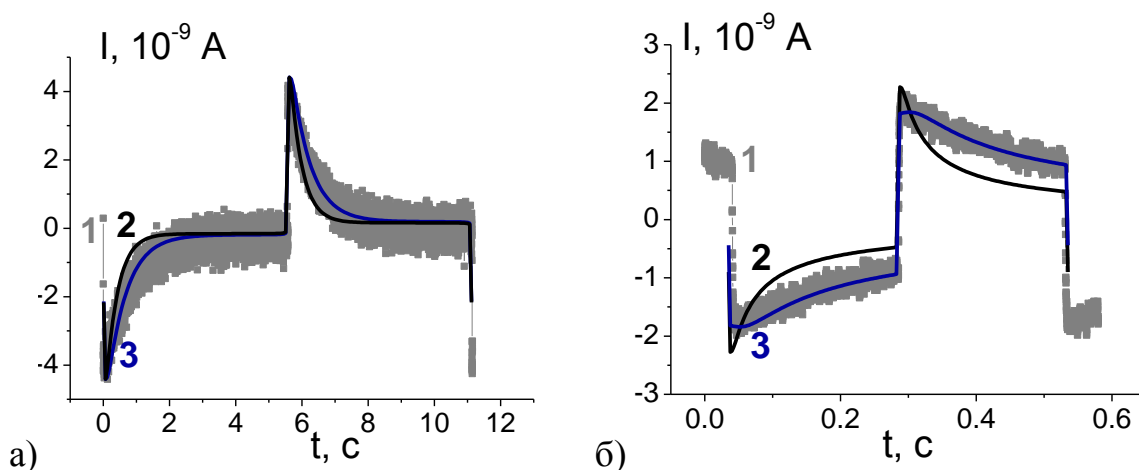


Рис. 3.8. Экспериментальные (кривые 1) и расчетные (кривые 2,3) формы пироотклика пленок толщиной 650 мкм, $f=0,09$ Гц (а) и 150 (б) мкм, $f=2$ Гц.

Кривые 2 – $\alpha = 3,3 \cdot 10^{-7} \text{ м}^2/\text{с}$; кривые 3 – $\alpha = 2,0 \cdot 10^{-7} \text{ м}^2/\text{с}$ (а),

$\alpha = 0,7 \cdot 10^{-7} \text{ м}^2/\text{с}$ (б),

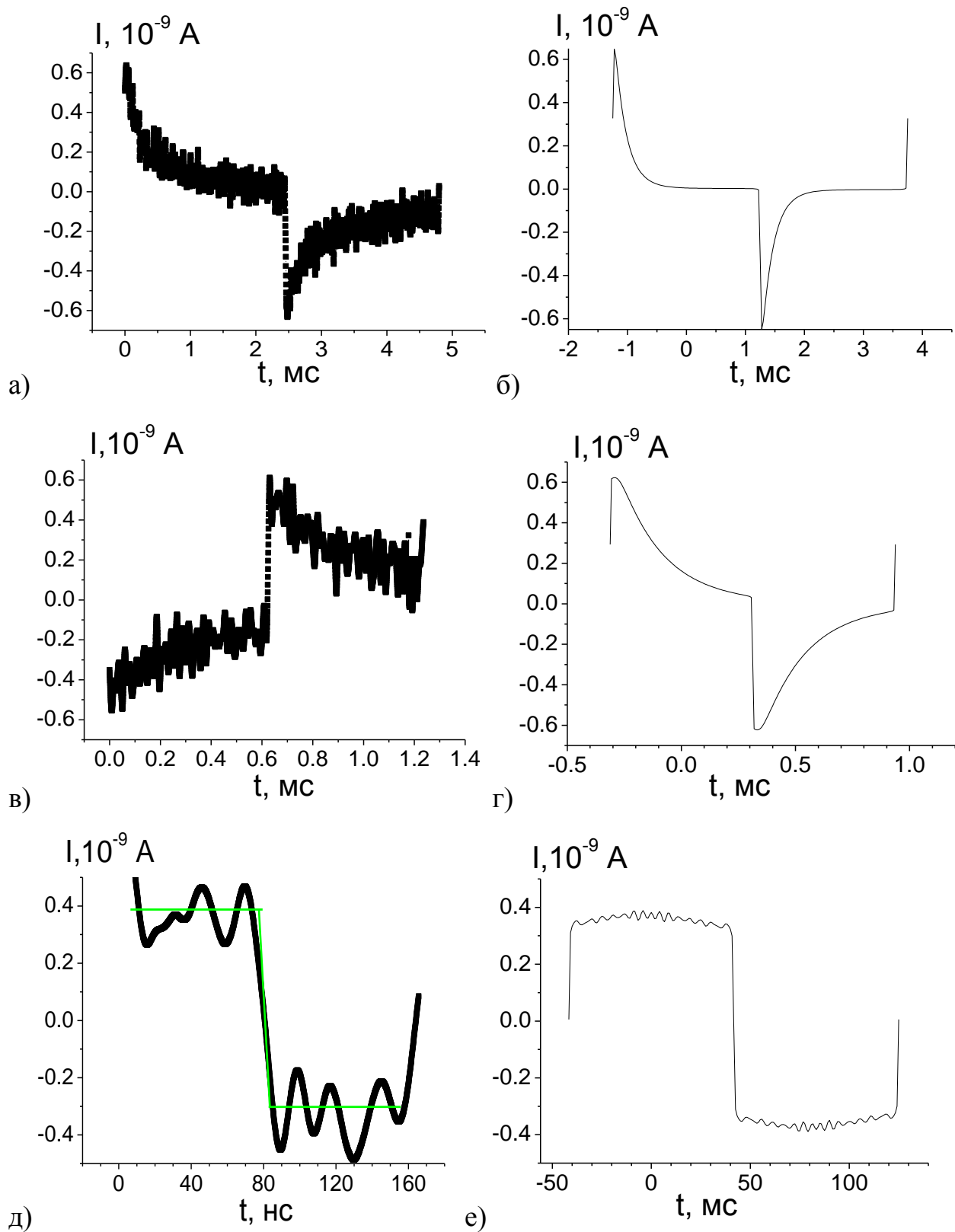


Рис. 3.9. Экспериментальные (а, в, д) и расчетные (б, г, е) формы пироотклика пленки ЦТС ($d = 2$ мкм) на кремниевой подложке. $f = 200$ (а, б), 800 (в, г) и 6000 (д, е) Гц. Расчет проведен при $\alpha = 0,08 \cdot 10^{-7} \text{ м}^2/\text{с}$.

Согласно проведенным экспериментом прохождения температурных волн через керамические образцы ЦТС различных толщин, имеет место уменьшение коэффициента температуропроводности с уменьшением толщины (рис. 3.10) пленочных материалов.

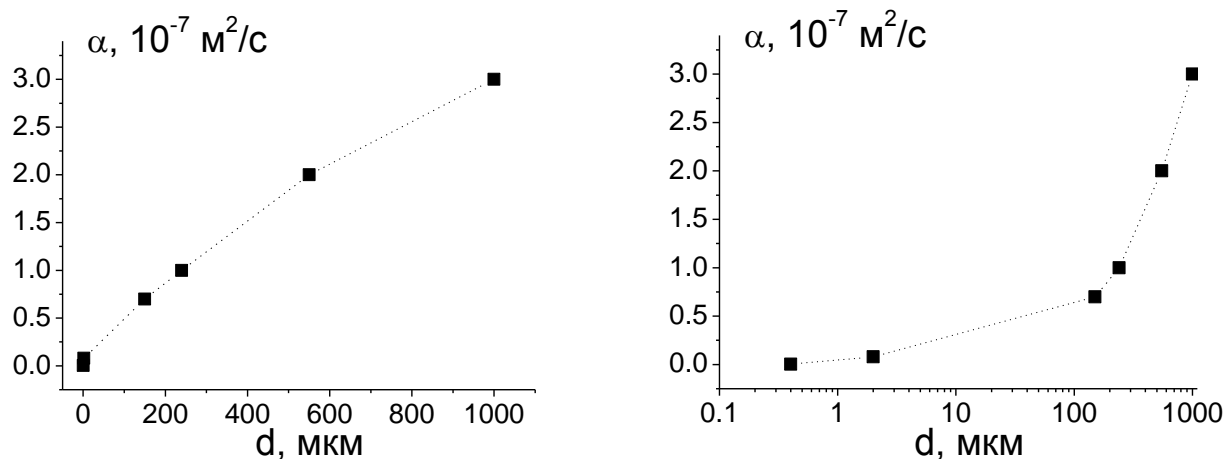


Рис. 3.10. Зависимость коэффициента температуропроводности керамических структур на основе ЦТС от толщины (в линейном и логарифмическом масштабах)

Проведение регрессионного анализа полученной зависимости $\alpha(d)$ в программе ORIGIN, показало, что в исследуемом толщинном диапазоне наблюдаемая зависимость может быть в равной степени описана как экспоненциальной зависимостью (рис. 3.11а) по формуле (3.1), так и полиномом второй степени (рис. 3.11б) по формуле (3.2).

$$\alpha(d) := 4.91507 - 4.87563e^{\frac{-d}{1070.27886}} \quad (3.1)$$

$$\alpha(d) := 0.04583 + 0.004348 \cdot d - 1.38887 \cdot 10^{-6} \cdot d^2 \quad (3.2)$$

В тоже время расчет по данным формулам в продолжение исследуемого диапазона толщин показал, что только экспоненциальная регрессия адекватно экстраполирует наблюдаемую в эксперименте зависимость коэффициента температуропроводности от толщины исследуемых образцов керамики

(рис.3.12). Согласно данным расчетом с увеличением толщины образцов зависимость коэффициента температуропроводности от толщины должна становиться незначительной.

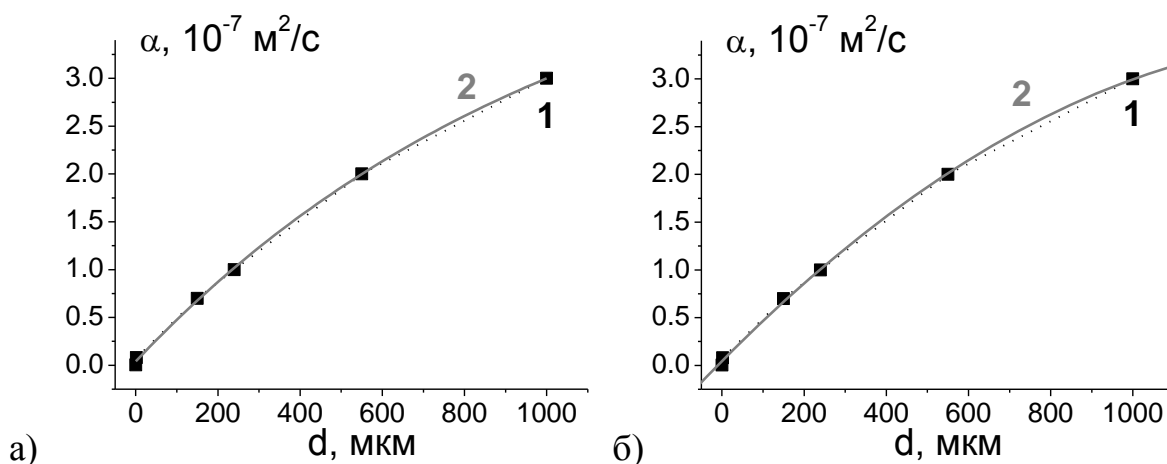


Рис. 3.11. Зависимость коэффициента температуропроводности керамических структур на основе ЦТС от толщины (кривые 1) и их экстраполяция с использование уравнений (3.1) – (а) и (3.2) – (б).

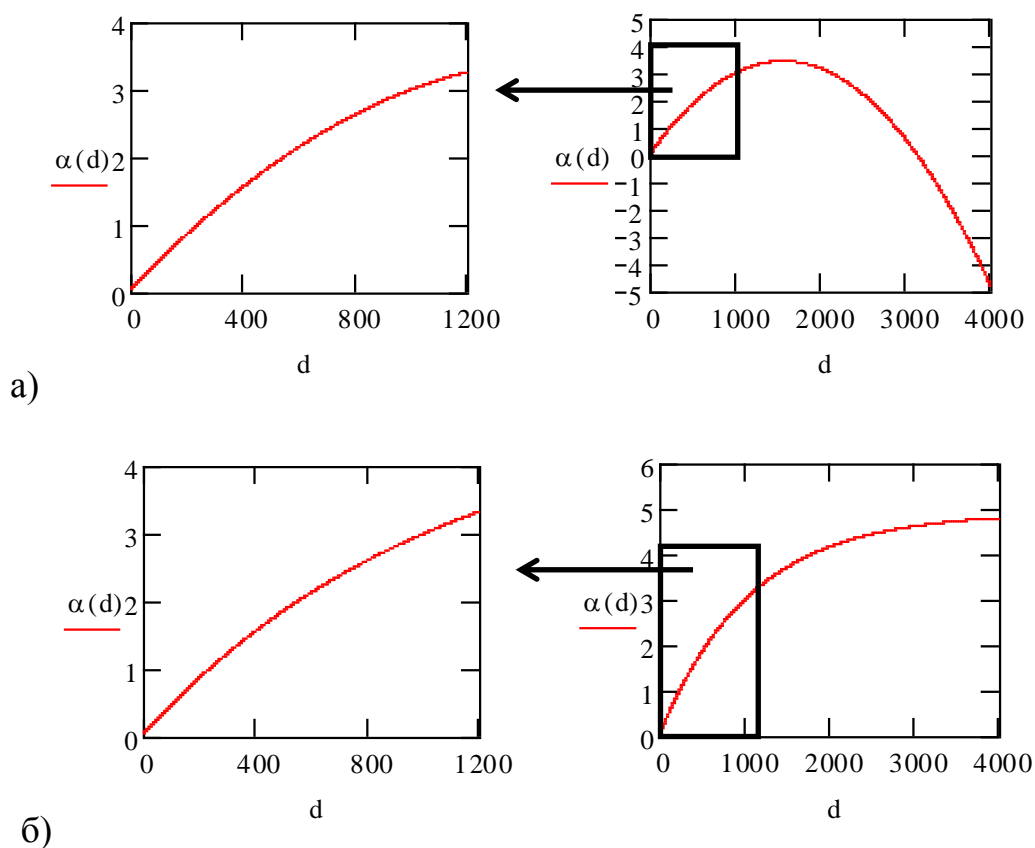


Рис. 3.12. Экстраполяция зависимости коэффициента температуропроводности от толщины с использование уравнений (3.2) – (а) и (3.1) – (б).

Рассмотрим возможные причины такого поведения коэффициента температуропроводности в зависимости от толщины образцов керамики ЦТС. Тепловые характеристики материала связаны между собой следующим соотношением [8]

$$\alpha = k / \rho \cdot c, \quad (3.3)$$

где α – коэффициент тепловой диффузии ($\text{м}^2/\text{с}$), k – теплопроводность ($\text{Вт}/\text{м}\cdot\text{К}$), ρ – плотность ($\text{кг}/\text{м}^3$), c – удельная теплоемкость ($\text{Дж}/\text{кг}\cdot\text{К}$).

Поскольку удельная теплоемкость есть физическая характеристика материала в целом, то из (3.3) следует, что при уменьшении толщины объектов, теплопроводность, как и температуропроводность должна зависеть от толщины исследуемой структуры. Данный вопрос особенно актуален при рассмотрении тонкопленочных материалов.

Согласно общей теории элементарных возбуждений (фононов), теплопроводность конденсированного вещества есть сумма электронной и фононной теплопроводности, в то же время электронная теплопроводность дает основной вклад только в теплопроводность металлов, тогда как у диэлектриков определяющей является фононная составляющая теплопроводности:

$$k = c_V \frac{1}{3} v_s^2 \frac{1}{\nu}. \quad (3.4)$$

Здесь c_V – теплоемкость единицы объема, v_s – скорость звука в веществе, ν – частота рассеяния фононов. Таким образом, теплопроводность и, следовательно, температуропроводность, равная согласно (3.3) и (3.4)

$$\alpha = \frac{k}{c_V} = \frac{1}{3} v_s^2 \frac{1}{\nu}, \quad (3.5)$$

зависят от рассеяния фононов. Поскольку число свободных колебаний в веществе (т.е. фононов), а значит и вероятность их рассеяния, определяется числом атомов в образце, и, следовательно, геометрическими размерами образца, то естественно предположить, что теплопроводность и

температуропроводность также зависят от размеров исследуемого образца, и в первую очередь от его толщины.

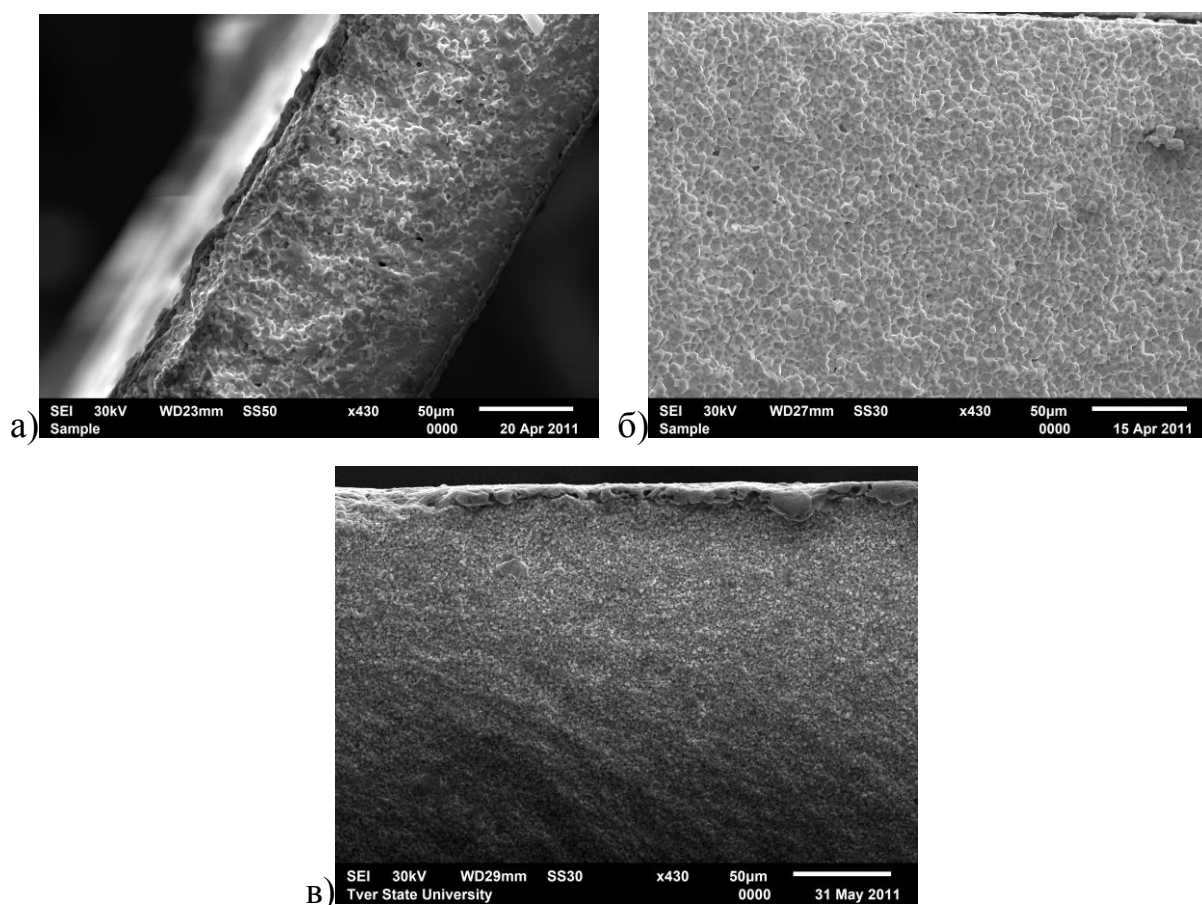


Рис. 3.13. РЭМ изображения боковых поверхностей образцов керамики ЦТС толщиной 150 (а), 240 (б) и 650 (в) мкм. Масштабная метка – 50 мкм.

В то же время, поскольку наблюдаемые изменения величины коэффициента тепловой диффузии составляют несколько порядков, естественно предположить, что увеличение частоты рассеяния фононов осуществляется не только за счет уменьшения толщины исследуемых объектов, но и за счет увеличения плотности структурных дефектов, резко уменьшающих длину свободного пробега фононов. Исследование боковых поверхностей керамических гетероструктур с использованием многоцелевого растрового электронного микроскопа GEOL6010LV (рис. 3.13) показали, что размер зерен, образующих пленку уменьшается с увеличением ее толщины. Уменьшение размера зерен означает увеличение площади соприкосновения

соседних зерен, и, как следствие, уменьшение воздушных зазоров, что в свою очередь является причиной увеличения теплопроводности, а значит, согласно уравнению (3.3), коэффициента тепловой диффузии. В этом случае величину коэффициента температуропроводности, определяемую методом математического моделирования с использованием классического уравнения теплопроводности, можно считать эффективной величиной, характеризующей распространение тепла в структурно неоднородных средах.

3.2. Определение коэффициента тепловой диффузии несегнетоэлектрических материалов

Апробация метода по определению коэффициента температуропроводности несегнетоэлектрических материалов проводилась на необожженной пленке ЦТС (толщиной 20 мкм и площадью 25 мм²), нанесенной на кристалл танталата лития (LiTaO₃, толщиной 440 мкм и площадью 100 мм²), с нижним сплошным Ni/Cr электродом (толщиной 100 нм). Верхние серебряные электроды (диаметром ≈1 мм, толщина 1 мкм) находились на поверхности пленки на расстоянии 1 мм друг от друга. Неотожженная пленка ЦТС не обладает спонтанной поляризацией, т.е. ее можно рассматривать, как диэлектрическую несегнетоэлектрическую пленку. Частота модуляции выбиралась, таким образом, чтобы пироотклик с танталата лития без пленки был прямоугольным, т.е. чтобы выполнялось условие (2.12).

Формы пироэлектрического сигнала с кристалла танталата лития, на поверхность которого нанесена необожженная пленка ЦТС, рассчитанные по формуле (2.28) и полученные экспериментально, представлены на рисунке 3.14 (кривые 2). Расчетная кривая совпала с экспериментально наблюдаемо при значении коэффициента температуропроводности $\alpha = 1,5 \cdot 10^{-7} \text{ м}^2/\text{с}$.

Для сравнения, на этом же рисунке (кривые 1) представлены экспериментально наблюдаемая и расчетная формы пироотклика танталата лития без пленки ЦТС. Наблюдаемое уменьшение средней величины амплитуды пиротока кристалла танталата лития с пленкой по сравнению с

пиротоком кристалла без пленки, можно объяснить поглощением части падающего излучения пленкой.

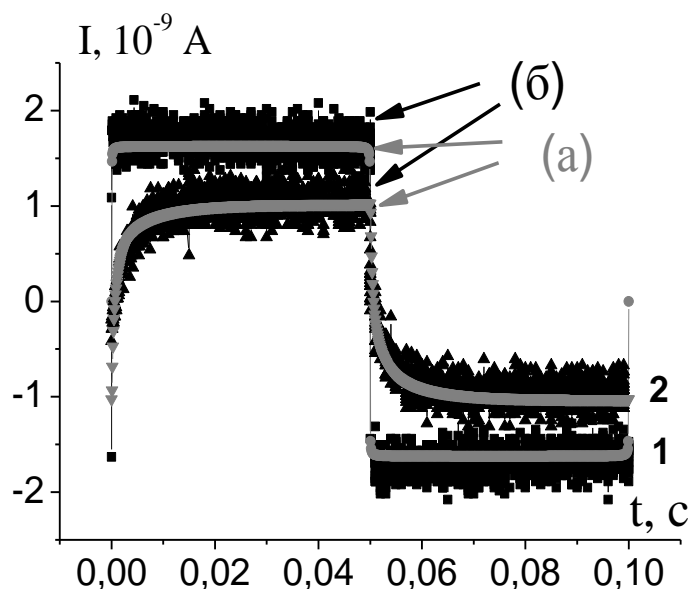


Рис. 3.14. Сравнение расчетных (а) и экспериментальных (б) форм пиротклика LiTaO_3 без пленки (кривая 1) и с пленкой ЦТС (кривая 2).

При нанесении полученного значения коэффициента температуропроводности необожженной пленки ЦТС на график зависимости $\alpha(d)$ для сформированных керамик ЦТС (рис. 3.15 (звездочка)), оно находится значительно выше кривой. Т.е. по порядку величины соответствует коэффициенту температуропроводности пленок ЦТС толщиной порядка 300 – 400 мкм. На рисунке 3.16 приведено изображение структуры поверхности необожженной пленки ЦТС полученное на растровом электронном микроскопе. Из сравнения рисунков 3.13 и 3.16 видно, что по плотности компоновке зерен и по их размеру необожженная пленка сравнима с образцом керамики толщиной 600 мкм. Размер ее зерен значительно меньше, чем у образцов толщиной 150 и 240 мкм.

Таким образом, мы имеем дополнительное подтверждение высказанной выше гипотезе о том, что именно увеличение размера зерен и их более «рыхлая» упаковка служит причиной уменьшения коэффициента температуропроводности тонкопленочных образцов керамики ЦТС.

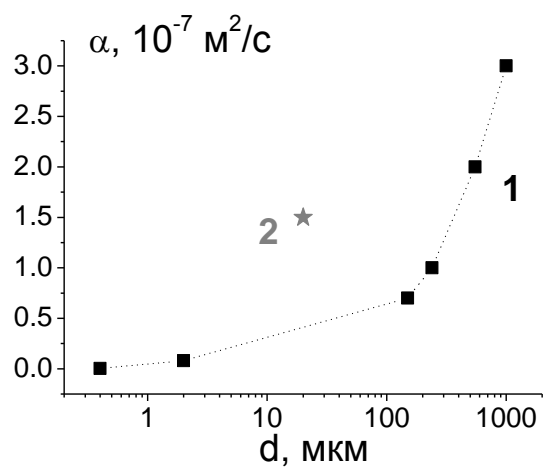


Рис. 3.15. Зависимость коэффициента температуропроводности керамических структур на основе ЦТС от толщины (кривая 1) и его значение для необожженного образца (2).

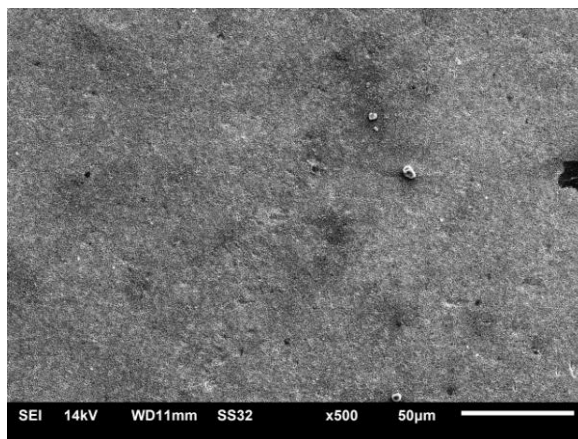


Рис. 3.16. РЭМ изображения поверхности необожженного образца керамики ЦТС. Масштабная метка – 50 мкм.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ И ВЫВОДЫ

В результате проведенного анализа прохождения температурных волн через слоистые структуры с различными термодинамическими характеристиками установлены закономерности прохождения температурной волны через слоистые структуры и разработан новый подход к определению тепловых характеристик материалов на основе пирозлектрических измерений.

На основании полученных результатов были сделаны следующие выводы:

1. На примере анализа форм пиротклика кристалла танталата лития, показана определяющая роль граничных условий, используемых при решении уравнения теплопроводности для температурной волны, распространяющейся в слоистой структуре, и необходимость при их задании учитывать реальные физические условия эксперимента.
2. Экспериментально установлено, что при измерениях в динамическом режиме пиротклик повторяет форму прямоугольных тепловых импульсов, только при условии проникновения температурной волны на глубину не более $1/3$ толщины образца.
3. Предложена количественная оценка значения коэффициента температуропроводности однородно поляризованного образца сегнетоэлектрического материала по формуле: $\alpha \approx \left(\frac{d}{3}\right)^2 \pi f$. Здесь f – минимальная частота, при которой форма пиротклика при измерениях TSW методом сохраняет прямоугольную форму, d – толщина образца.
4. Методом математического моделирования показано, что в двухслойной системе несегнетоэлектрик – сегнетоэлектрик форма пиротклика при измерениях TSW методом в начальный момент полупериода определяется толщиной и значением коэффициента температуропроводности несегнетоэлектрического слоя, через который проходит температурная волна. Изменение коэффициента теплопроводности влияет на величину пиротклика, не изменяя его формы. При постоянном отношении толщин слоя и сегнетоэлектрика пироток прямо пропорционален коэффициенту

температуропроводности и обратно пропорционален коэффициенту теплопроводности. При постоянных тепловых характеристиках увеличение толщины слоя приводит к уменьшению амплитуды пиротока и увеличению «скоса» сигнала в начале импульса.

5. Разработан метод оценки значений коэффициента температуропроводности образцов однородно поляризованных сегнетоэлектрических материалов, расположенных на подложке и тепловых характеристик несегнетоэлектрического материала, расположенного на сегнетоэлектрическом кристалле путем сравнения расчетных форм пиротклика с наблюдаемыми в эксперименте TSW методом.
6. Выявлены особенности прохождения температурной волны через двухслойную сегнетоэлектрическую систему с противоположным направлением поляризации в слоях – биморф. Экспериментально и с использованием математического моделирования показано, что нижний слой дает вклад в пиротклик только когда отношение толщины верхнего и нижнего слоев не более чем 1:2.
7. Установлено уменьшение (по экспоненциальному закону) коэффициента температуропроводности пленок на основе керамики цирконата-титаната свинца. Рассмотрены две причины, приводящие к данной зависимости. Первая – обратная пропорциональность коэффициента теплопроводности (и, как следствие коэффициента температуропроводности) частоте рассеяния фононов на колебаниях атомов решетки. Вторая – неоднородность структуры, проявляющаяся в увеличении размера зерен с уменьшением толщины образца.
8. Впервые TSW метод был применен для определения значений коэффициентов температуропроводности и теплопроводности несегнетоэлектрических материалов.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ДИССЕРТАЦИИ ОПУБЛИКОВАНЫ

в журналах из списка ВАК:

- A-1. Malyshkina O.V., Movchikova A.A., Grechishkin R.M., **Kalugina O.N.** Use of the Thermal Square Wave Method to Analyze Polarization State in Ferroelectric Materials // *Ferroelectrics*, 2010. V.400. P.63-75.
- A-2. Malyshkina O. V., Movchikova A. A., **Kalugina O. N.**, Daineko A. V. Determination of Thermal Diffusivity Coefficient of Thin Films by Thermal Square Wave Method // *Ferroelectrics*, 2011 V.424:1, P.28-35
- A-3. Мовчи́кова А. А., Малы́шкина О. В., **Калу́гина О. Н.** Новый метод определения коэффициента тепловой диффузии тонких пленок с использованием сегнетоэлектрических кристаллов // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*. 2012. № 1. С. 37–41.
- A-4. Malyshkina O.V., Movchikova A.A., Shashkov M.S., **Kalugina O.N.**, Malyshkin Yu.A., Golovnin V. A., Daineko A. V. Analysis of the pyroelectric response of sandwich-type piezoelectric ceramics with inhomogeneous polarization distribution // *Ferroelectrics*, 2012. V. 439. P.95-101.
- A-5. Малы́шкина О.В., **Калу́гина О.Н.**, Гаваля́н М.Ю., Ка́плунов И.А. Применение TSW-метода для анализа тепловых характеристик германия. // *Физика твердого тела*, 2015, том 57, вып. 11. С. 2102–2105

в других рецензируемых изданиях и трудах конференций:

- A-6. Малы́шкина О.В, Мовчи́кова А.А., Проко́фьева Н.Б., **Калу́гина О.Н.** Физические и математические условия применения прямоугольной тепловой волны для исследования пирозффекта // *Вестник ТвГУ. Серия "Физика"*. 2009. Выпуск 7. С. 48–62.
- A-7. Малы́шкина О.В., Мовчи́кова А.А., **Калу́гина О. Н.**, Педько Б. Б., Головнин В.А., Дайнеко А.В., Марченко В. А.. Исследование пьезокерамических пленок ЦТС методом прямоугольной тепловой волны // *Вестник ТвГУ. Серия "Физика"*. 2010. Выпуск 9. С. 38–51.

Список литературы

1. Назимов, П.С. Об интегрировании дифференциальных уравнений / П.С. Назимов - М.: МГУ, 1880. - 208 с.
2. Левин, В.И. Дифференциальные уравнения математической физики / В.И. Левин, Ю.Г. Гросберг - М. Гос. Изд-во Техничко-теоретической литературы, Л.: 1951- 575 с.
3. Смирнов, М.М. Дифференциальные уравнения в частных производных второго порядка / М.М.Смирнов - Минск: Из-во БГУ им. Ленина - 1974 - 232 с.
4. Кошляков, Н.С. Уравнения в частных производных математической физики/ Н.С. Кошляков , Э.Б. Глинер, М.М. Смирнов – М. : Высшая школа- 1970- 710с.
5. Соболев, С.Л. Уравнения математической физики / С.Л. Соболев - М.: Наука -1966- 443с.
6. Тихонов, А.Н. Уравнения математической физики (5-е изд.) / А.Н. Тихонов, А.А. Самарский - М.: Наука-1977- 744с.
7. Пехович, А.И. Расчеты теплового режима твердых тел / А.И. Пехович, В.М. Жидких - Энергия. Л. (1976)- 352с.
8. Карслоу, Г. Теплопроводность твердых тел / Г. Карслоу, Д. Егер. – М.: Наука-1964 – 488 с.
9. Телегин, А.С. Тепло-массоперенос / А.С. Телегин, В.С. Швыдкий, Ю.Г. Ярошенко - М.: Академкнига- 2002 - 455 с.
10. Теплотехника. / В.Н. Луканин, М.Г. Шатров, Г.М. Камфер, С.Г. Несаев, И.Е. Иванов, Л.М. Матюхин, К.А. Морозов - М.: Высш. шк., 2005. - 671 с.
11. Баутин, С.П. Аналитическая тепловая волна/ С.П. Баутин - М. : Физматлит 2003- 87 с.
12. Шашков, А.Г. Волновые явления теплопроводности. Системно-структурный подход/ А.Г. Шашков, В.А. Бубнов, С.Ю. Яновский - М.: УРСС- (2004)- 290 с.

13. Сергеев, О.А. Метрологические основы теплофизических измерений / О.А. Сергеев. – М. : Наука, 1972. – 735 с.
14. Платонов, Е.С. Теплофизические измерения в монотонном режиме / Е.С. Платонов. – М. : Наука, 1973. – 538 с.
15. Lang, S.B. Theoretical analysis of the pulse technique for measuring thermal diffusivity utilizing a pyroelectric detector / S.B. Lang // *Ferroelectrics*. - 1976. - V.11. – P. 315.
16. Yeack, C.E. Measurement of thermal diffusivity using a pyroelectric detector / C.E. Yeack, R.L. Melcher, S.S. Jha // *J. Appl. Phys.* – 1982. – V.53,N.6. – P. 3947-3949.
17. www.Linseis.com
18. Kittel, C. Interpretation of the thermal conductivity of glasses / C. Kittel // *Phys. Rev.* – 1949. – 75. – P. 972-974.
19. Love, W.F. Low-temperature thermal Brillouin scattering in fused silica and borosilicate glass / W.F. Love / *Phys. Rev. Lett.* – 1973. –V.31. – P. 822-825.
20. Debye, P. Vorträge über die kinetische Theorie der Materie und der Elektrizität / P. Debye. - Berlin: Teubner, 1914 – P. 19-60.
21. Hofmeister, A.M. Mantle values of thermal conductivity and the geotherm from phonon lifetimes / A.M. Hofmeister // *Science*. – 1999. – V.283. – P. 1699-1706.
22. Giesting, P.A. Thermal conductivity of disordered garnets from infrared spectroscopy/ P.A. Giesting, A.M. Hofmeister // *Phys. Rev. B*. – 2002. – V.65 – P. 144305.
23. Far infrared dispersion in BaTiO₃, SrTiO₃, and TiO₂/ W.G. Spitzer, R.C. Miller, D.A. Kleinman, L.E. Howarth // *Phys. Rev.* – 1962. –V.126. – P. 1710-1721.
24. Glassy properties of the relaxor ferroelectric strontium barium niobate at low temperatures / G. Mattausch, T. Felsner, E. Hegenbarth, B. Kluge, S. Sahling // *Phase Transitions*. – 1996. – 59. – P. 189-223.

25. Балоян, Б.М. НАНОМАТЕРИАЛЫ: Классификация, особенности свойств, применение и технологии получения/ Б.М. Балоян, А.Г. Колмаков, М.И. Алымов, А.М. Кротов - Дубна: МУПОиЧ - 2007.
26. Фейнман, Р.Ф. Внизу полным-полно места: приглашение в новый мир физики / Р.Ф. Фейнман // Российский химический журнал – 2002- Т.XLVI - №5 - С.4–6.
27. Gleiter, H. Nanostructured materials: basic concepts and microstructure/ H. Gleiter // Acta mater. - 2000- V.48 - P.1–29.
28. Алымов, М.И. Методы получения и физико-механические свойства объемных нанокристаллических материалов/ М.И. Алымов, В.А. Зеленский - М.: МИФИ- 2005- 52 с.
29. Новые материалы / Под ред. Ю.С. Карабасова - М.:МИСИС, 2002 - 736 с.
30. Наноматериалы и нанотехнологии /Алферов Ж.И., Копьев П.С., Сурис Р.А. и др. // Нано- и микросистемная техника – 2003- №8- С.3–13.
31. Развитие в России работ в области нанотехнологий /Алфимов С.М., Быков В.А., Гребенников Е.П. и др. //Нано- и микросистемная техника -2004- №8- С.2–8.
32. Gleiter, H. Nanocrystalline structures — on approach to new materials? / H. Gleiter , P. Marquardt // Ztschr. Metallkunde - 1984 - V. 75 - №4- P. 263–267.
33. May o M. J. Processing of nanocrystalline ceramics from ultrafine particles/ o M. J. May // Int. Mater. Rev. – 1996- V.41- №1- P. 85–115.
34. Гусев, А. И. Эффекты нанокристаллического состояния в компактных металлах и соединениях./ А.И. Гусев // УФН- 1998- Т. 168- №1- С.55-83.
35. Groza, I. R. Sintering of nanocrystalline powders / I.R. Groza // Int. J. Powder Metallurgy – 1999- V-35- №7- P. 59–67.
36. Порошковая металлургия: Материалы, технология, свойства, области применения // Справочник / Под ред. И. М. Федорченко. Киев: Наукова думка- 1985- 624 с.
37. Gleiter, H. Materials with ultra-fine grain size/ H. Gleiter // Deformation of

- Poly-crystals: Mechanisms and Microstructures / Eds. N. Hansen, A. Horsewell, T. Leffers and H. Lilholt. Roskilde, Denmark: Ris. Nat. Laboratory-1981- P. 15–21 .
38. Birringer, R. Nanocrystalline materials: a first report/ R. Birringer , U. Herr , H. Gleiter // Trans. Japan.: Inst. Met. Suppl. – 1986- V. 27- P. 43–52.
39. Gleiter, H. Nanocrystalline materials/H.Gleiter//Progr.Mater.Sci. 1989-V.33- №4-P.223.
40. АЛЫМОВ, М.И. Механические свойства нанокристаллических материалов/ М.И. АЛЫМОВ- М.: МИФИ- 2004-с. 32
41. Сигов, А.С. Сегнетоэлектрические тонкие пленки в микроэлектронике / А.С. Сигов// Соровский образовательный журнал – 1996- №10- С. 83–91.
42. Yoon, J.G. Fabrication and characterization of ferroelectric oxide thin films / J.G. Yoon, T.K. Song // Handbook of Thin Film Materials: Ferroelectric and Dielectric Thin Films- 2002- P. 309–367.
43. Thin Film pyroelectric array as a detector for an infrared gas spectrometer / B. Willing, M. Kohli, P. Muralt, O. Oehler // Infrared Physics and Technology. 1998-V.39- N.7- P. 443–449.
44. Muralt, P. Ferroelectric thin films for micro-sensors and actuators: a review/P. Muralt // J. Micromechanics and Microengineering. 2000-V.10-N.2- P.136–146.
45. Piezoelectric microactuator devices / R. Maeda, J.J. Tsaur, S.H. Lee, M. Ichiki // J. Electroceramics-2004- V.12- N.1- P.89–100.
46. PZT thin films for piezoelectric microactuator applications / H. Kueppers [et. al] // Sensors and Actuators: A. Physical- 2002- V.97- P. 680–684.
47. Development and characterization of membranes actuated by PZT thin film for MEMS applications / Zinck C. et. Al. // Sensors and Actuators: A. Physical. 2004- V.115-N.2–3- P. 483–489.
48. Fazan, P.C. Trends in the development of ULSI DRAM capacitors/ P.C. Fazan // Integrated Ferroelectrics- 1994- V.4-N.3- P. 247–256.
49. Scott, J.F. Status report on ferroelectric memory materials/ J.F. Scott // Integrated Ferroelectrics- 1998- V.20-N.1- P.15–23.

50. Scott, J.F. Ferroelectric Memories / J.F. Scott , Paz de Araujo // Science- 1989- V. 246-N.4936- P. 1400–1405.
51. Pulsed laser deposition of high quality LiNbO₃ films on sapphire substrate // A. Marsh, S. Harkness, F. Qian, R. Singh // Appl.Phys.Lett. 1993.- V.62.- N.9. - P.952–960
52. Development of PZT sputtering method for mass-production // T. Masuda [et. al] // Applied Surface Science. -2001. -V.169–170. -P.539–543.
53. Сигов, А.С. Сегнетоэлектрические тонкие пленки в микроэлектронике /А.С. Сигов // Соровский образовательный журнал. 1996.- №10.-С. 83–91
54. Dutoit, N.E. Design considerations for MEMS-scale piezoelectric mechanical vibration energy harvesters / N.E. Dutoit, B.L.Wardle, S.G. Kim // Integrated Ferroelectrics. -2005. -V.71,-N.1. -P.121–160.
55. MEMS power generator with transverse mode thin film PZT / Y.B. Jeon, R. Sood, J. Jeong , S.G. Kim // Sensors and Actuators: A. Physical. -2005. -V.122. -P. 16–22.
56. Electron emission from ferroelectrics/ G. Rosenman , D. Shur , Y.E. Krasik , A. Dunaevsky // J. App. Phys.- 2000.- V.88- P. 6109–6115.
57. Electron emission from Pb_{0.88}La_{0.08}(Zr_{0.65}Ti_{0.35})O₃ ferroelectric ceramics/ Liu L. et. Al // Ceramics International. -2007. - V.34. - P. 685–689.
58. Compositionally graded Pb(Zr,Ti)O₃ thin films with different crystallographic orientations / B. Vilquin , G. Poullain , R. Bouregba ,H. Murray // Thin Solid Films. - 2003.- V.436. - N.2.- P.157–161
59. Jiankang, L. Preparation and study on compositionally graded Pb(Zr,Ti)O₃ ferroelectric thin films/ L. Jiankang , Y. Xi // Int. Ferroelectrics.- 2005.- V.76.- P.117–127.
60. Zheng, Y. Controlling dielectric and pyroelectric properties of compositionally graded ferroelectric rods by an applied pressure/ Y. Zheng , C.H. Woo, B. Wang // J. App. Phys. -2007. -V.101. -P. 116 -103.
61. Large piezoelectric strains from polarization graded ferroelectrics / S. Zhong, Z.G. Ban, S.P. Alpay, J.V. Mantese//App. Phys. Lett. -2006.-V.89-.P. 142-913.

62. Effect of lattice-misfit strain on the process-induced imprint behavior in epitaxial $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ thin films / Wu. Wenbin et. Al. // *Appl.Phys.Lett.*- 2004.- V.85,- N.9.- P. 1583–1585.
63. . Orientation control of rhomboedral PZT thin films on Pt/Ti/SiO₂/Si substrates / B. Vilquin et. Al // *Eur. Phys. J.AP.*- 2001.- V.15-. P. 153–165.
64. Growth and characterization of radio-frequency magnetron sputtered lead zirconate titanate thin films deposited on (111) Pt electrodes/ B. Ea-Kim et. Al. // *J.Vac.Scie.& Techn. A.* -1998.- V.16-. N.5-. P.2876–2888.
65. Crystallization behavior and domain structure in textured $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ thin films by different annealing processes/ W. Huang et. Al. // *Thin Solid Films.*- 2006. -V.500.- N.1–2.- P.138–143.
66. Особенности формирования кристаллической структуры цирконата-титаната свинца в системах Si-SiO₂-Ti(TiO₂)-Pt-Pb(Zr, Ti_{i-x})O₃ / К.А. Воротилов, О.М. Жигалина, В.А. Васильев, А.С. Сигов // *ФТТ.*- 2009.- Т.51,-В.7. -С.1268–1271.
67. Особенности поведения конденсаторных структур на основе пленок цирконата-титаната свинца с избытком оксида свинца / В.П. Афанасьев и др. // *Письма в ЖТФ.* -2001. -Т.27.- В.11. -С. 56–63.
68. Электронная микроскопия структуры композиций пленок титаната бария—стронция на подложках Pt—Ti—SiO₂—Si после лазерного отжига / О.М. Жигалина и др. // *ФТТ.* -2009. -Т.51.- В.7.- С. 1398–1399.
69. Vidyarthi, V.S. Multi-target sputtering technology of $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ thin films for electron devices: PhD thesis /V.S. Vidyarthi // TUD. Dresden.: -TUDpress,- 2008.-P. 192
70. Алымов, М.И. Методы получения и физико-механические свойства объемных нанокристаллических материалов/ М.И. Алымов, В.А. Зеленский // М.: МИФИ,- 2005.-С. 52
71. In situ deposition of epitaxial $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ thin films by pulsed laser ablation / J.S. Horwitz, K.S. Grabowski, D.B. Chrisey, R.E. Leuchtner // *App. Phys. Let.* - 1991.- V.59,-N.13.- P.1565–1571.

72. Shimizu, M. MOCVD of ferroelectric $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ and $(\text{Pb,Lu})(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ thin films for memory device applications/ M. Shimizu, T. Shiosaki // Proc. of Ferroelectric Thin Films IV: Symposium. - Boston, Massachusetts, USA.- V.361.- P. 295–305.
73. Shiosaki, T. Metalorganic chemical vapor deposition of ferroelectric $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ thin films/ T. Shiosaki, M. Shimizu //Integrated Ferroelectrics. 1995. -V.9,-N.1.- P. 13.
74. Valashek, J. Piezo-electric and allied phenomena in Rochelle salt / J. Valashek // Second. Series. 1920. -V.XVII.- N.4.- P.475–481.
75. Growth and properties of PbTiO_3 thin films by photoenhanced chemical vapor deposition/ T. Katayama, et.al. //Jap.J.of Appl. Physics. 1991.- V.30-.P.9B.
76. Petuskey, W.T. Chemical aspects of Pb-Zr-Ti oxide thin film by PE-MOCVD below 500 °C / W.T. Petuskey, D.A. Richardson, S.K. Dey // Integrated Ferroelectrics. 1992. -V.2,- N.1.- P. 269–295.
77. Kingon, A.I. critical review of physical vapor deposition techniques for the synthesis of ferroelectric thin films / A.I. Kingon, O.A. Auciello // Proc. of the Eighth IEEE International Symposium on Applications of Ferroelectrics. 1992.- P.320–331.
78. Multi-target reactive sputtering – a promising technology for large-area $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ thin film deposition/G. Suchaneck et. Al. // J.European Ceramic Society. 2007. -V.27.- P.3789–3792.
79. Симон, Г. Прикладная техника обработки поверхности металлических материалов./ Г. Симон, М. Тома - Челябинск: Metallurgy. 1991. -368с.
80. Mendiola, J. Ferroelectric Thin Films of Modified lead Titanate/ J. Mendiola, M.L. Calzada // Handbook of Thin Film Materials: Ferroelectric and Dielectric Thin Films; edited by H.S. Nalwa.- 2002.- P. 369–397.
81. Гаврилова, Н.Д. Исследование температурных зависимостей пьезоэлектрических коэффициентов кристаллов статическим методом./ Н.Д. Гаврилова // Кристаллография. - 1965. - т.10, N3. - С.346-350.

- 82.Новик, В.К. Пироэлектрические преобразователи. / В.К. Новик, Н.Д. Гаврилова, Н.Б. Фельдман. - М.: "Советское радио", -1979. - 176 с.
- 83.Гаврилова, Н.Д. Пироэлектричество. / Н.Д. Гаврилова, М.Н. Данилычева, В.К. Новик – М.: Знание, -1989. – 66 с.
- 84.Косоротов, В. Ф. Пироэлектрический эффект и его практические применение / В.Ф. Косоротов, Л.С. Кременчугский, В.Б. Самойлов, Л.В. Щедрина. - К.: Наукова думка,- 1989. - 224 с.
- 85.Лайнс, М. Сегнетоэлектрики и родственные им материалы: Пер. с англ. / М. Лайнс, Гласс А. - М.: Мир, 1981.-736 с.
- 86.Буш, А.А, Пироэлектрический эффект и его применения. Учебное пособие/ А.А. Буш - ГОУ ВПО «Московский государственный институт радиотехники, электроники и автоматики (технический университет)» М.- 2005. -212 с
- 87.Головнин, В.А. Физические основы, методы исследования и практическое применение пьезоматериалов: монография. / В.А. Головнин, И.А. Каплунов, Б.Б. Педько, О.В. Малышкина, А.А. Мовчикова. - М: ТЕХНОСФЕРА, -2013. - 272 с.
- 88.Glass, A.M. Investigation of electrical properties of $Sr_{1-x}Ba_xNb_2O_6$ with special referense to pyroelectric detection / A. M. Glass. // J.Appl.Phys. – 1969. – V.40. - №12. – P.4699-4713.
- 89.Chynoweth, A.G. Dynamic method for measuring the pyroelectric effect with special reference to barium titanate. / A.G. Chynoweth // J. Appl. Phys. - 1956. - V.27. - P.76-84.
- 90.Chynoweth, A.G. Surface space - charge layers in barium titanate. / A.G. Chynoweth // Phys. Rev. - 1956. - V.102. - N3. - P.705-714.
- 91.Glass, A.M. "Dielectric, thermal, and pyroelectric properties of ferroelectric $LiTaO_3$ " / A.M. Glass // Phys. Rev. Vol. - 1968. - V.172.- N. 2. - P. 564-571.
- 92.Кременчугский, Л.С. Сегнетоэлектрические приемники излучения./ Л.С. Кременчугский - К.: Наукова думка., -1972. - 234 с.

- 93.Lang, S.B. Sourcebook of pyroelectricity. / S.B. Lang -New York; London; Paris: Gordon and Brech Sci. -Publishers. - 1974. - p.562.
- 94.Малышкина, О.В. Расчет координатных зависимостей эффективного значения пирокoeffициента в условии прямоугольной модуляции теплового потока с использованием цифровых методов обработки сигнала. / О.В. Малышкина, А.А. Мовчикова // ФТТ, - 2006, - т.48, - №6, - С.965-966
- 95.Zajos, H.I. Elementary theory of nonlinear pyroelectric response in monoaxial ferroelectrics with second order phase transition./ H.I. Zajos // Ferroelectrics. - 1984. - V.56. - P.265-281.
- 96.Богомолов, А.А. Нелинейные пироэлектрические явления в кристаллах ТГС. / А.А. Богомолов, Т.А. Дабижа // Сегнетоэлектрики и пьезоэлектрики. -Калинин.: Изд-во КГУ. - 1986. - С.30-35.
- 97.Bogomolov, A.A. Nonlinear pyroeffect in unipolar DTGS crystals. /A.A. Bogomolov, O.V. Malyshkina and T.A. Dabizha // Ferroelectrics.-1996. - vol.186. - P.1-4.
- 98.Пироэлектрические свойства кристаллов ДТГС при наличии температурного градиента./ А.А. Богомолов ,Т.А. Дабижа , О.В. Малышкина ,А.В. Солнышкин // Изв. РАН. Сер. физ.- 1996.- Т.60.- №10.- с.186-189.
- 99.Малышкина, О.В. Влияние градиента температуры на распределение поляризации в приповерхностном слое кристаллов ТГС / О.В. Малышкина // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2009. - №6. - С.106-112.
100. Ackerman, W. Beobachtung uber pyroelectricital in inhor abhangigkeit von der Temperature./ W. Ackerman // Ann. Phys. - 1915. - V.46. - P.197-200.
101. Лихачев, В.Д. Практические схемы на операционных усилителях./ В.Д. Лихачев - М.: Радио и связь, 1981. - 345 с.
102. Ламб, Г. Гидродинамика./ Г. Ламб - М: Гостехиздат, - 1947.-928 С
103. Ландау, Л.Д. Механика сплошных сред. / Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. - М.: Техничко-теор. Лит., 1953. - 788 с.

104. Жаров, С.Ю. Электрические поля термического происхождения в одноосных сегнетоэлектрических кристаллах при воздействии периодических импульсов теплового излучения./ С.Ю. Жаров, О.В. Наземец // Сегнетоэлектрики и пьезоэлектрики. - Калинин.: Изд-во КГУ. - 1987. - С.111-115.
105. Малышкина, О.В.. Расширение частотного диапазона преобразователей ток-напряжение для пироэлектрических измерений. / О.В. Малышкина, С.О. Сегеда, А.В. Малышкин. // Вестник ТвГУ.- Серия "Физика". -2013.- Выпуск 21. - С. 61–68.
106. Ploss, B. Thermal wave probing of pyroelectric distribution in the surface region of ferroelectric materials: A new method for analysis / B. Ploss, R. Emmerich, S. Bauer // J. Applied. Physics. – 1992. – V.72. – P. 5363.
107. Lang, S.B. A Technique for determination the polarization distribution in thin polymer electrets using periodic heating / S.B. Lang, D.K. Das Gupta // Ferroelectrics. – 1981. – V.39. – P. 1249-1252.
108. Lang, S.B. A New Technique for Determination of the Spatial Distribution of Polarization in Polymer Electrets / S.B. Lang, D.K. Das Gupta // Ferroelectrics. – 1984. - V.60. P. 23-36.
109. Lang, S.B. Laser-intensity-modulation method: A technique for determination of spatial distributions of polarization and space charge in polymer electrets / S.B. Lang, D.K. Das-Gupta // J. Appl. Phys. – 1986. – V.59. – P. 2151.
110. Lang, S.B. New theoretical analysis for the Laser Intensity Modulation Method (LIMM) / S.B. Lang // Ferroelectrics. - 1990. – V.106. - P. 269-274.
111. Bauer, S. Current practice in space charge and polarization profile measurements using thermal techniques / S. Bauer, S Bauer-Gogonea // IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul. – 2003. – V.10,N.5. - P. 883-902.
112. Lang, S.B. Laser intensity modulation method (LIMM): review of the fundamentals and a new method for data analysis / S.B. Lang // IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul. – 2004. – V.11,N.1. - P. 883-902.

113. Бездетный, Н.М. Исследование распределения поляризации в сегнетоэлектриках методом динамического пироэффекта / Н.М. Бездетный, А.Х. Зейналлы, В.Е. Хуторский // Изв. Академии Наук СССР, серия физика. – 1984. – Т.48. – С. 200-203.
114. High frequency L IMM - a powerful tool for ferroelectric thin film characterization / T. Sandner, G. Suchanek, R. Koehler, A. Suchanek, G. Gerlach // Integrated Ferroelectrics. – 2002. - V.46. – P. 243-257.
115. Lang, S.B. Fredholm integral equation of the laser intensity modulation method (L IMM): Solution with the polynomial regularization and L-curve methods / S.B. Lang // J. Mat. Sci. – 2006. - V.41. – P. 147-153.
116. Biryukov, S. Laser intensity modulation method: The interpolation procedure for determination of spacial distribution of polarization / S Biryukov, A. Sotnikov, M. Weihnacht // Ferroelectrics. – 1996. - V.185. – P. 281-284.
117. Bauer, S. A Method for the measurement of the thermal, dielectric and pyroelectric properties of thin pyroelectric films and their application for integrated heat sensors./ S. Bauer, B. Ploss // J. Appl. Phys. – 1990. – V.68. – P.6361-6367.
118. Малышкина, О.В. Частотная зависимость пиротока в кристаллах дейтерированного триглицинсульфата в районе фазового перехода / О.В. Малышкина // Сегнетоэлектрики и пьезоэлектрики. – Тверь : Изд-во ТГУ, 1993. - С.132-138.
119. Поляризованность поверхностных слоев в сегнетоэлектрике-полупроводнике $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ / А.А. Богомолов, О.В. Малышкина, А.В. Солнышкин, М.М. Майор // Сегнетоэлектрики и пьезоэлектрики. – Тверь : Изд-во ТвГУ. - 1995. - С.15-23.
120. Малышкина, О.В. Исследование пироэлектрических свойств поверхностного слоя кристаллов германата свинца / О.В. Малышкина // Сегнетоэлектрики и пьезоэлектрики. – Тверь : Изд-во ТвГУ. - 1995. - С. 79-84.

121. Malyshkina, O.V. Surface layers of TGS class ferroelectrics and $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ and SbSJ ferroelectrics-semiconductors in the phase transition region / O.V. Malyshkina, A.A. Bogomolov, M.M. Major // *Ferroelectrics*.-1996. - V.182. - P. 11-18.
122. Состояние поляризации в поверхностном слое униполярного кристалла / Ю.Н. Захаров [и др.] // *Полупроводники-сегнетоэлектрики*. - Ростов н/Д.: РГУ, 1973. - С. 132-137.
123. Малышкина, О.В. Новый метод определения координатных зависимостей пиротока в сегнетоэлектрических материалах./ О.В. Малышкина, А.А. Мовчикова ,G. Suchaneck // *ФТТ*, - 2007-, т.49,- №11,- С.2045-2048
124. Малышкина, О.В. Метод тепловых волн как способ определения профиля поляризации в сегнетоэлектрических материалах/ О.В. Малышкина, А.А. Мовчикова // *ФТТ*, - 2009,- Т.51,- №7,- С.1307-1309.
125. Малышкина, О.В. Пространственное распределение поляризации и пирозлектрический эффект в сегнетоактивных материалах: дис. ...докт. физ.-мат. наук: 01.04.07 / О.В. Малышкина ; Воронежский. гос. ун-т. – Воронеж : ВГУ, 2009. – 260 с.
126. Малышкина, О.В. Применение метода TSW для исследования профиля поляризации в пленочных сегнетоэлектриках./ О.В. Малышкина // *ФТТ*. – 2010. – Т. 52, №4. – С.704-708.
127. Zajosz, HI. Thermally-Generated electric fields and the linear transient pyroelectric response. / Hi, Zajosz, A. Grylka. // *Infrared Phys.* - 1983 - V.23 - pp. 271-276.
128. Богомолов, А.А. Поверхностный слой в кристаллах ДТГС./ А.А. Богомолов , О.В. Малышкина // *Изв. РАН, сер.физ.* - 1993. - N3. - С.199-203.
129. Bogomolov, A.A. Effect of polarization distribution during heat flux modulation on the pyroelectric current frequency dependence./ A.A. Bogomolov, O.V. Malyshkina, A.Yu Timonina. // *Proceedings of the Eleventh IEEE*

- International Symposium on Applications of Ferroelectrics, Montreux Switzerland. -1999. – P. 191-194.
130. Тихонов, А.Н. Методы решения некорректных задач / А.Н. Тихонов, В.Я. Арсенин - М.: Наука, 1986 – 345 с.
131. Biryukov, S. Laser intensity modulation method: The interpolation procedure for determination of spacial distribution of polarization / S Biryukov, A. Sotnikov, M. Weihnacht // Ferroelectrics. – 1996. - V.185. – P. 281-284.
132. Landweber, L. An iteration formula for Fredholm integral equations of the first kind/ L. Landweber // Am. J. Math. – 1951. - V.73. – P. 615-624.
133. Mellinger, A. Unbiased iterative reconstruction of polarization and space charge profiles from thermal-wave experiments /A. Mellinger // Meas. Sci. Technol. – 2004. - V.15. – P.1347-1353
134. Logan, R.M. Analysis of thermal spread in a pyroelectric imaging system / R.M. Logan , T.P. McLean // Infrared Physics. – 1973. – V.3. – P. 15-20.
135. Мовчи́кова, А.А.. Исследование пирозлектрических характеристик сегнетоактивных материалов методом тепловых волн: дис. ...канд. физ.-мат. наук: 01.04.07 / А.А. Мовчи́кова - Воронежский. гос. ун-т. –Воронеж : ВГУ, 2008. – 140 с.
136. Корн, Г. Справочник по математике./ Г. Корн , Т. Корн – М: Наука,- 1973. - 831 с.
137. Сергиенко, А.Б. Цифровая обработка сигналов./ А.Б. Сергиенко- СПб. Питер. -2007,- 750 с.
138. Смит, Р. Полупроводники./ Р. Смит. - Мир. М.- 1982.- 558 с.
139. Соболев, С.Л. Локально-неравновесные модели процессов переноса / С.Л. Соболев. //Успехи физических наук. -1997 -Т.167.- С. 1095–1106.
140. Жузе, В.П. Температуропроводность в области непрерывных фазовых переходов./ В.П. Жузе, Ш.Р. Новрузов , А.И. Шелых // Физика твердого тела. – 1969, т.11, №5, с.1287–1296.