

КАЛУГИНА ОЛЬГА НИКОЛАЕВНА

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

Специальность: 01.04.07 – Физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Тверь - 2016

Работа выполнена на кафедрах «Технической физики и инновационных технологий» и прикладной физики федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Тверской государственной университет».

Научный руководитель доктор физико-математических наук,
профессор **Малышкина Ольга
Витальевна.**

**Официальные
оппоненты:**

Измайлов Владимир Васильевич, доктор технических наук, профессор, ФГБОУ ВО «Тверской государственной технической университет», профессор кафедры физики.

Киселев Дмитрий Александрович, Ph.D., кандидат физико-математических наук, ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», старший научный сотрудник кафедры полупроводников и диэлектриков

Ведущая организация Общество с Ограниченной Ответственностью «Нефтегазгеофизика»

Защита состоится 27 мая 2016г. в 12³⁰ час. на заседании диссертационного совета Д 212.263.09 при Тверском государственном университете по адресу: 170002, г. Тверь, Садовый пер., 35, ауд. 226.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке ТвГУ по адресу: 170000, г. Тверь, ул. Володарского, 44а и в сети Интернет на сайте ТвГУ <http://dissertations.tversu.ru/>

Автореферат разослан _____ 2016 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета

Барabanова Е.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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 границами 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 [A-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 пьезоэффект 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» (МФГФП). 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.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении дана общая характеристика работы, обоснована актуальность темы, определена цель исследований, поставлены задачи работы. Показана научная новизна и практическая значимость полученных результатов. Сформулированы основные научные положения, выносимые на защиту. Приведены сведения об апробации работы, публикациях по теме диссертации, личном вкладе автора, структуре и объеме работы.

Первая глава посвящена обзору литературы и постановке задачи исследований. Подробно рассмотрены математические подходы и физические аспекты решения уравнения теплопроводности. Отмечается, что кроме общепринятого подхода к решению задачи определения тепловых полей в твердых телах, разработанном Фурье и в котором основными параметрами являются теплофизические характеристики вещества, возможен другой подход, разработанный Риманом, являющийся актуальным при рассмотрении волновых процессов теплопроводности [1]. В данном подходе характеристикой распространения тепла в веществе является скорость температурной волны и ее дисперсия.

Таким образом, в отличие от уравнения теплопроводности Фурье, которое предполагает мгновенное распространение тепла в веществе [2], этот подход учитывает конечность скорости распространения температурных волн.

Подробно рассмотрены работы, посвященные существующим в настоящее время методам исследования коэффициента температуропроводности. Описано получение и физические свойства пленок на основе керамики цирконата–титаната свинца, исследуемых в диссертации. На основе анализа литературных данных сформулирована постановка задачи исследований.

Вторая глава посвящена описанию методики и постановке эксперимента, подробно изложены развиваемые автором методы обработки и анализа результатов.

В начале главы коротко рассмотрены основы динамического метода изучения пироэлектрических свойств. Проведено сравнение двух подходов к исследованию пироэлектрического эффекта динамическим методом. LIM-метод (Laser Intensity Modulation Method), предложенный в начале 1980х годов профессором S. Lang из университета г. Бер-Шева Израиль [3], в основе которого лежит анализ частотных зависимостей пиротока с использованием синусоидальной модуляции теплового потока. TSW метод (Thermal Square Wave Method at single-frequency) в основе которого лежит анализ временной зависимости пироотклика в условиях прямоугольной модуляции теплового потока. Данный метод разработан в ТвГУ в 2006 году [4] и развивается в настоящей работе [А-1].

Приводится подробное описание экспериментальной установки и способу фиксации пироотклика. Измерения пиротока 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 ОР297 для исследования массивных образцов, и с коэффициентом 25 В/мкА и полосой пропускания до 20 кГц на базе AD822 для исследования тонкопленочных материалов.

Описан общий подход к расчету формы пироотклика $I(t)$, наблюдаемой в динамическом методе исследования пироэффекта при использовании прямоугольной модуляции теплового потока. Зависимость пиротока от времени (его форма) рассчитывается по формуле:

$$I(t) = \frac{S}{d} \int_0^d \gamma(x) \frac{\partial \Theta(t, x)}{\partial t} dx \quad (1)$$

где $\gamma(x)$ – пироккоэффициент 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 особое внимание уделено описанию теплового поля в образце, в котором распространяется температурная волна. Показана зависимость характера распределения температуры в образце от частоты модуляции теплового потока, являющегося источником нагрева его поверхности. В тоже время показано, что формула для расчета формы пиротклика, полученная на основе граничных условий, предлагаемых в работе [5], не учитывает зависимость глубины проникновения температурной волны в образец от частоты модуляции теплового потока.

На примере эталонного кристалла танталата лития (ТЛ) (теплоемкость единицы объема которого $c = 3,2 \cdot 10^6$ Дж/(м³·К) и коэффициент температуропроводности – $\alpha = 7,6 \cdot 10^{-7}$ м²/с, $d = 1$ мм), имеющего однородное распределение поляризации, экспериментально продемонстрирована зависимость формы пиротклика от частоты модуляции теплового потока (рис.1). Установлено, что в эксперименте прямоугольную форму имеет пиротклик (рис. 1,в), наблюдаемый на частотах, соответствующих проникновению температурной волны в образец на глубину менее 1/3 его толщины.

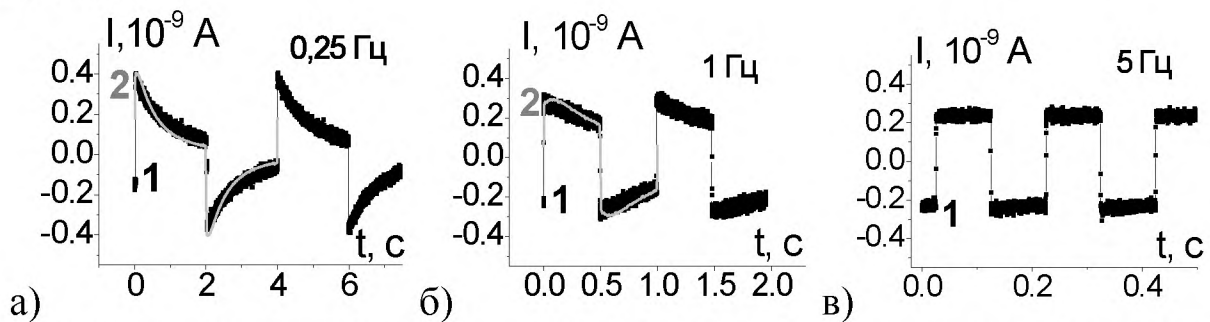


Рис. 1. Экспериментально наблюдаемый (кривые 1) и рассчитанный (кривые 2) пиротклик ТЛ.

С учетом формулы для глубины проникновения температурной волны в вещество (l) [2, 6]

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

где f – частота модуляции теплового потока, показано, что прямоугольную форму пиротклик будет иметь для частот

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

На основании полученных результатов сделан вывод о том, что, фиксируя форму пироотклика однородно поляризованного образца сегнетоэлектрического материала на разных частотах, можно оценить величину коэффициента тепловой диффузии по формуле

$$\alpha \approx \left(\frac{d}{3}\right)^2 \pi f. \quad (4)$$

Показано, что при расчете пироотклика, когда условие (3) не выполняется, необходимо учитывать переход тепла в металлическую подложку, на которой расположен образец, и решать систему из двух уравнений теплопроводности:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \Theta_1}{\partial t} &= \alpha_1 \frac{\partial^2 \Theta_1}{\partial x^2} & \text{при } x &= [0, d] \\ \frac{\partial \Theta_2}{\partial t} &= \alpha_2 \frac{\partial^2 \Theta_2}{\partial x^2} & \text{при } x &= [d, D] \end{aligned}, \quad (5)$$

где α_1 - коэффициент температуропроводности сегнетоэлектрика, α_2 - металлической подложки. В данном случае кроме граничных условий II рода [7] при которых задается только интенсивность теплового потока извне в тело, также необходимо использовать граничные условия IV рода [7], соответствующие, переходу тепла через контакт двух материалов с различными тепловыми характеристиками:

$$\begin{aligned} -k_1 \frac{\partial \Theta_1}{\partial x} \Big|_{x=0} &= W(t) \\ k_1 \frac{\partial \Theta_1}{\partial x} \Big|_{x=d} &= k_2 \frac{\partial \Theta_2}{\partial x} \Big|_{x=d} \\ \Theta_1 \Big|_{x=d} &= \Theta_2 \Big|_{x=d} \\ \frac{\partial \Theta_2}{\partial x} \Big|_{x=D} &= 0 \end{aligned} \quad (6)$$

Здесь k_1 - коэффициент теплопроводности сегнетоэлектрика, k_2 - подложки; толщина подложки $h = D - d$, причем $h \gg d$, что позволяет считать $h \rightarrow \infty$, $W(t)$ - зависимость мощности падающего на образец прямоугольно модулированного теплового потока от времени, которая, согласно [5], представляется в виде ряда Фурье. В результате решения (1) с учетом (5) и (6) для пироотклика однородно поляризованного образца, поверхность которого нагревается тепловым потоком, модулированным в форме меандра, было получено следующее выражение:

$$I(t) = \frac{\beta_o W_o S \gamma}{c_1 d} \sum_{n=1}^{\infty} \left\{ \frac{\sin(n\omega\tau/2)}{n\omega\tau/2} \exp(in\omega t) \left[\frac{sh(\varphi_{n1}d) \left[1 + \frac{k_2 \varphi_{n2}}{k_1 \varphi_{n1}} th(\varphi_{n1}d) \right]}{\left[th(\varphi_{n1}d) + \frac{k_2 \varphi_{n2}}{k_1 \varphi_{n1}} \right]} - [ch(\varphi_{n1}d) - 1] \right] \right\} \quad (7)$$

где $\varphi_{nj} = (1+i)\sqrt{n\omega/2\alpha_j}$, ($j = 1, 2$). Формы пироотклика ТЛ, рассчитанные по формуле (7) (рис.1 а,б, кривые 2), полностью совпали с экспериментально наблюдаемыми (рис.1 а,б, кривые 2).

В работе подробно рассмотрены двухслойные системы. Такие системы имеют место при анализе пироотклика тонкопленочных материалов, нанесенных на подложку, или когда на сегнетоэлектрике расположен несегнетоэлектрический материал. Для анализа состояния поляризации в таких структурах, необходимо рассматривать распространение тепла в системе пленка – подложка. В данном случае, как и ранее, для нахождения распределения температуры в пленке (или подложке) была решена система (5) с учетом граничных условий (6). Отличие состоит в том, что в данном случае условие $h \rightarrow \infty$ может быть неприменимо.

Пироотклик пленки получаем в предположении однородной поляризации:

$$I_{film} = \frac{\beta_0 W_0 S \gamma_{film}}{c_1 d} \operatorname{Re} \left[\sum_{n=1}^{\infty} \left\{ \frac{\sin(n\omega\tau/2)}{n\omega\tau/2} \exp(in\omega t) \left[sh(\varphi_{n1}d) \left[1 + \frac{k_2 \varphi_{n2}}{k_1 \varphi_{n1}} th(\varphi_{n1}d) th(\varphi_{n2}h) \right] - \right. \right. \right. \quad (8)$$

$$\left. \left. \left. - [ch(\varphi_{n1}d) - 1] \times \left[th(\varphi_{n1}d) + \frac{k_2 \varphi_{n2}}{k_1 \varphi_{n1}} th(\varphi_{n2}h) \right] \right] \times \left[th(\varphi_{n1}d) + \frac{k_2 \varphi_{n2}}{k_1 \varphi_{n1}} th(\varphi_{n2}h) \right]^{-1} \right\} \right].$$

Здесь $c_1 = k_1/\alpha_1$ – теплоемкость единицы объема. Индекс 1 соответствует пленке, 2 – подложке.

Для случая, когда несегнетоэлектрическая пленка расположена на подложке из однородно поляризованного сегнетоэлектрического материала уравнение (1) решаем с учетом

$$\gamma(x) = \begin{cases} 0 & , \quad x \in [0; d] \\ \gamma_{fer} & , \quad x \in [d; d+h] \end{cases} \quad (9)$$

получаем для пиротока сегнетоэлектрической подложки:

$$I_{substr} = \frac{S\beta_0 W_0 \gamma_{fer}}{c_2(d+h)} \operatorname{Re} \left\{ \sum_{n=1}^{\infty} \left\{ \frac{\sin(n\omega\tau/2)}{n\omega\tau/2} \exp(in\omega t) \times \right. \right. \quad (10)$$

$$\left. \left. \left. \times \frac{\sinh[\varphi_2 h]}{\cosh(\varphi_{n1}d) \times \sinh(\varphi_{n2}h) + \frac{k_1 \varphi_{n1}}{k_2 \varphi_{n2}} \sinh(\varphi_{n1}d) \times \cosh(\varphi_{n2}h)} \right\} \right\}.$$

При использовании в расчетах уравнения (10) необходимо учитывать, что граничные условия (6) подразумевают прохождение температурной волны в сегнетоэлектрическую подложку не более чем на 1/3 ее толщины.

Анализ формы и величины пироотклика ТЛ в зависимости от значений коэффициентов теплопроводности и тепловой диффузии материала, через который проходит температурная волна, проведенный по формуле

(10), показал (рис. 2), что его значение (при прочих равных условиях) тем больше, чем меньше значение коэффициента теплопроводности. При уменьшении значения коэффициента тепловой диффузии имеет место обратная зависимость – величина пироотклика также уменьшается. В то же 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 отмечено пунктиром). Величина «завала» также зависит и от толщины материала, через который проходит температурная волна, расположенного на сегнетоэлектрике.

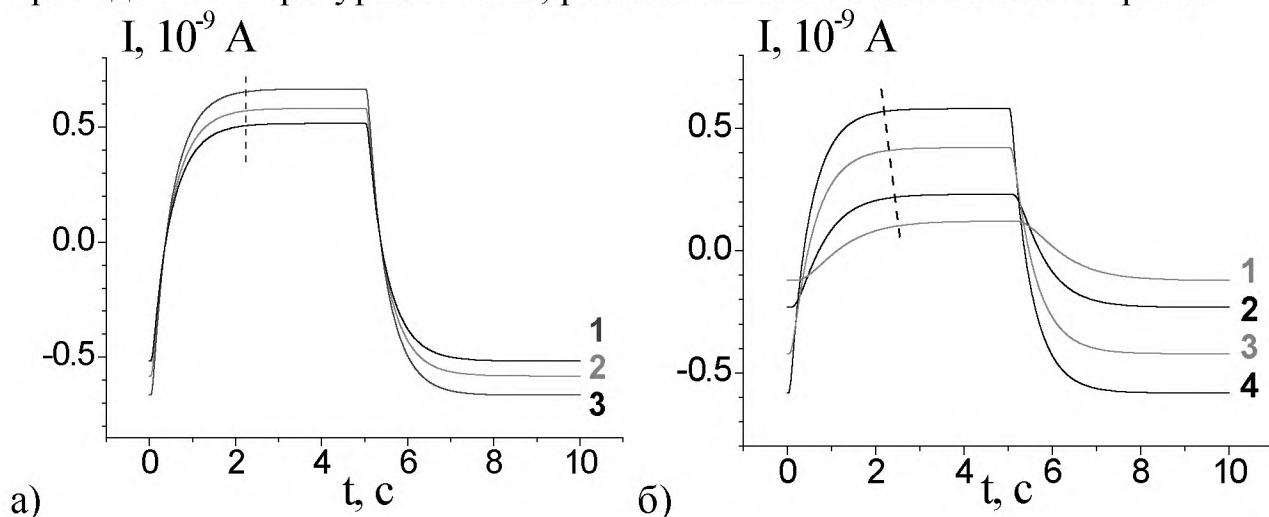


Рис. 2. Расчетные формы пироотклика ТЛ при постоянном значении а) коэффициента тепловой диффузии ($30 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2/\text{К}$) и значениях коэффициента теплопроводности: 1 – $70 \text{ Вт}/\text{м} \cdot \text{К}$, 2 – $60 \text{ Вт}/\text{м} \cdot \text{К}$, 3 – $50 \text{ Вт}/\text{м} \cdot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

Таким образом, показано, что 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 – значения коэффициентов теплопроводности и температуропроводности.

Оценку коэффициента температуропроводности однородно поляризованных сегнетоэлектрических пленок, расположенных на подложке, можно проводить, рассчитывая их пироотклик по формуле (8).

В работе также рассмотрен биморф – образец, состоящий из двух частей, имеющих противоположное направление спонтанной поляризации. Его пироэлектрический коэффициент как функция координаты (рис. 3) представляется следующим образом:

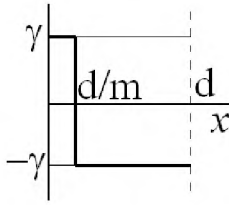


Рис. 3. Распределение пироккоэффициента в биморфе

$$\gamma(x) = \begin{cases} \gamma & , \quad x \in [0; d/m] \\ -\gamma & , \quad x \in [d/m; d] \end{cases} \quad (11)$$

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

Решая (1) с учетом (5), (6) и (11) имеем для случая $d \ll h$ (т.е. в предположении $h \rightarrow \infty$, где h – толщина металлической подложки, на которой расположен биморф):

$$I(t) = \frac{\beta_0 W_0 S \gamma}{c_1 d} \operatorname{Re} \left[\sum_{n=1}^{\infty} \left\{ \frac{\sin(n\omega\tau/2)}{n\omega\tau/2} \exp(in\omega t) \left[\left[2 \sinh\left(\frac{\varphi_1 d}{m}\right) - \sinh(\varphi_1 d) \right] \left[1 + \frac{k_2 \varphi_2}{k_1 \varphi_1} \tanh(\varphi_1 d) \right] - \right. \right. \right. \\ \left. \left. \left. - \left[2 \cosh\left(\frac{\varphi_1 d}{m}\right) - \cosh(\varphi_1 d) - 1 \right] \times \left[\tanh(\varphi_1 d) + \frac{k_2 \varphi_2}{k_1 \varphi_1} \right] \times \left[\tanh(\varphi_1 d) + \frac{k_2 \varphi_2}{k_1 \varphi_1} \right]^{-1} \right\} \right] \quad (12)$$

Как было показано авторами [8], пиротклик 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». Пиротклик этой системы имел форму пленочного отклика (рис. 4). Частота модуляции теплового потока, используемая в эксперименте, подбиралась с учетом формулы (2) таким образом, что бы глубина прохождения температурной волны в образец была порядка толщины образца ($l \approx d$):

$$f \approx \frac{\alpha}{d^2 \pi} \quad (13)$$

Расчет пиротклика биморфа по формуле (12) 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. 5). На рисунке 6 представлен экспериментальный и расчетный пиротклик системы состоящей из двух поляризованных во встречном направлении слоев керамики ЦТС толщиной 70 и 170 мкм каждый ($d=240$ мкм). Как видно из представленного пиротклика, в данном случае действительно, при воздействии модулированным тепловым потоком со стороны слоя $d=70$ мкм, наблюдается «пичёк» (рис. 6,а), с обратной стороны имеет место обычный пленочный отклик (рис. 6,б).

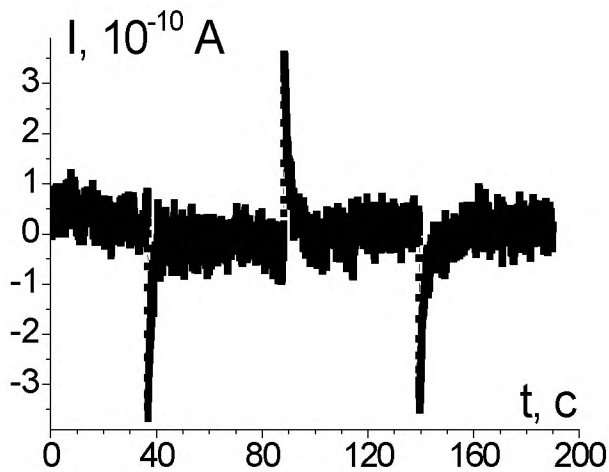


Рис. 4. Экспериментально наблюдаемый пироотклик биморфа толщиной $d = 2$ мм, $m = 2$, $f = 0,01$ Гц

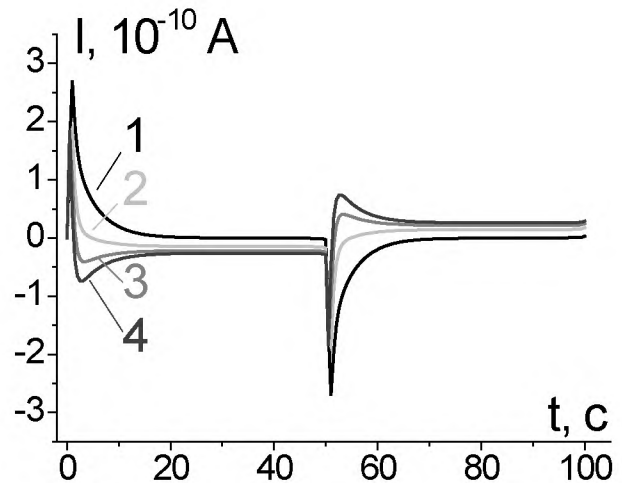


Рис. 5. Рассчитанные по формуле (12) формы пироотклика для биморфов толщиной $d = 2$ мм, $f = 0.01$ Гц для $d_{\text{слоя}} = d/2$ (кривая 1), $d/3$ (кривая 2), $d/4$ (кривая 3) и $d/5$ (кривая 4).

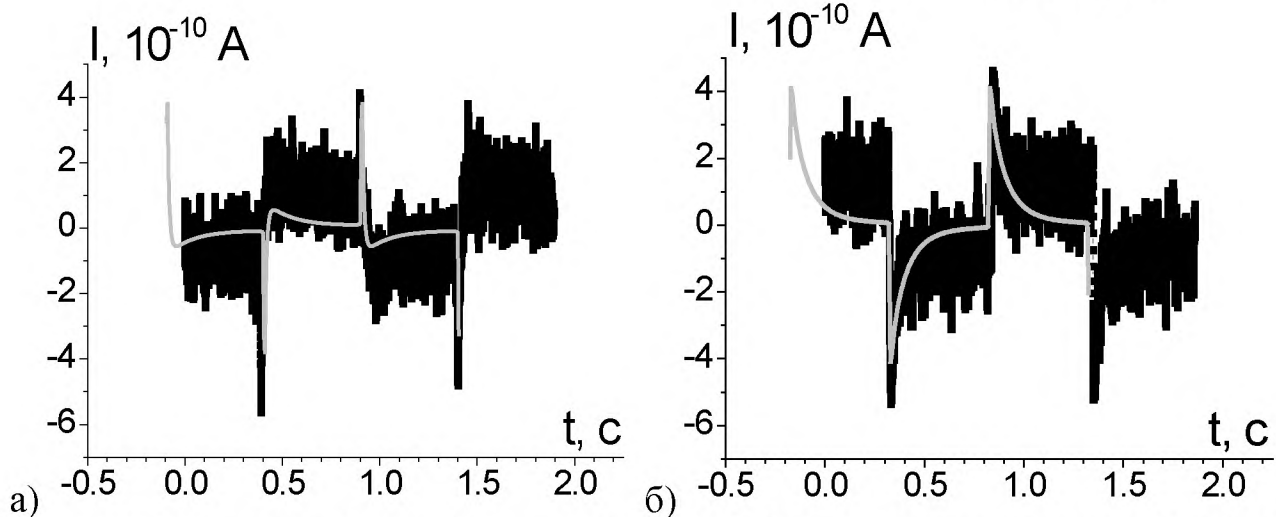


Рис. 6. Пироотклик биморфа толщиной $d = 240$ мкм (толщина слоев 70 и 170 мкм), $f = 1$ Гц. а – эксперимент, б – расчет.

Уменьшение величины пироотклика при прохождении температурной волны на глубину более $1/3$ толщины образца, можно объяснить следующим образом. Согласно [2] длина температурной волны в веществе равна

$$\lambda = 2\sqrt{\alpha\pi/f} . \quad (14)$$

Это в 2π раза больше ее глубины проникновения, рассчитываемой по формуле (2). 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, т.е. при $l > 1/3d$ (при уменьшении частоты модуляции теплового потока) происходит резкое уменьшение инте-

гального пироотклика за счет вклада от непироэлектрической подложки. Это объясняет и тот факт, что в эксперименте прямоугольную форму имеет пироотклик, наблюдаемый на частотах, при которых глубина проникновения температурной волны в вещество меньше 1/3 толщины образца.

В третьей главе излагаются экспериментальные результаты по определению коэффициента температуропроводности образцов сегнетоэлектрических керамик на основе цирконата титаната свинца (ЦТС) различных толщин, изготовленных по разным технологиям. Показана возможность применения пироэлектрического TSW метода к определению тепловых характеристик несегнетоэлектрических материалов.

Исследованы образцы ЦТС толщиной 150, 240 и 550 мкм (изготовленных по технологии литья тонких пленок в ООО «ЭЛПА»), 1 мм (изготовленный по стандартной технологии) 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) (рис. 7). Значения коэффициента температуропроводности, для которых расчетные формы пирооткликов совпали с экспериментальными, приведены в таблице 1.

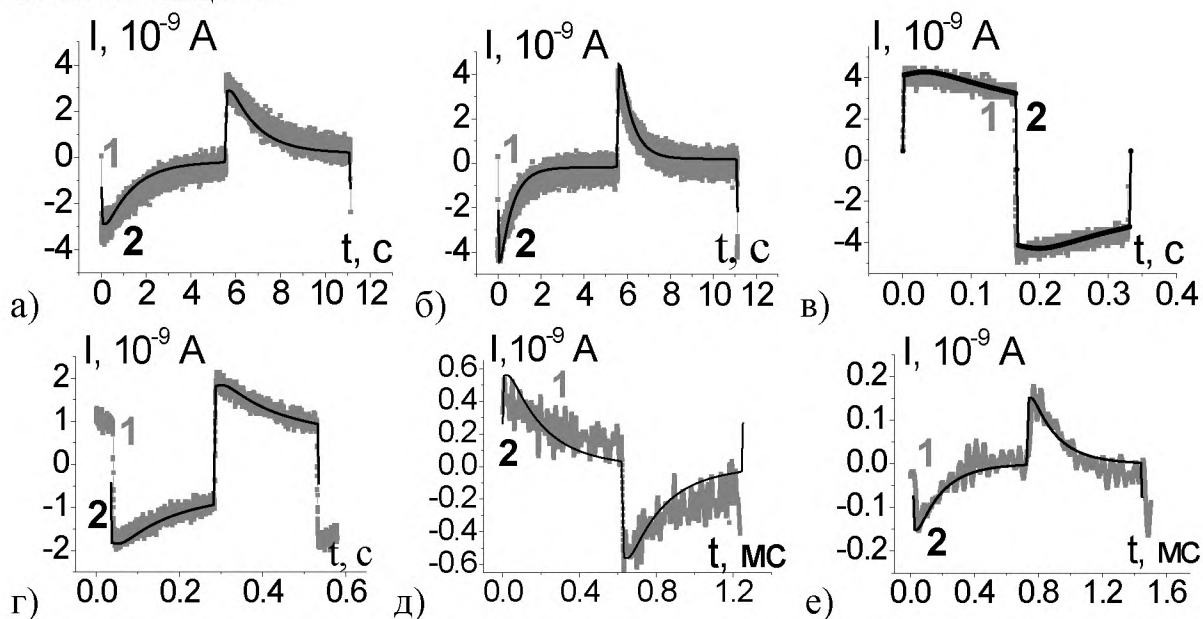


Рис. 7. Экспериментальные (1) и расчетные (2) формы пироотклика образцов ЦТС толщиной 1 мм (а), 550 (б), 240 (в), 150 (г) мкм и пленок толщиной 2 (д) и 0,4 (е) мкм на кремниевой подложке. Частота модуляции теплового потока:

а, б – $f=0,09$, в – 3, г – 2, д – 800 и е – 700 Гц

Таблица 1.

Коэффициенты температуропроводности образцов ЦТС различных толщин

Толщина	1 мм	550 мкм	240 мкм	150 мкм	2 мкм	0,4 мкм
$\alpha, 10^{-7} \text{ м}^2/\text{с}$	3,3	2,0	1,0	0,7	0,08	0,004

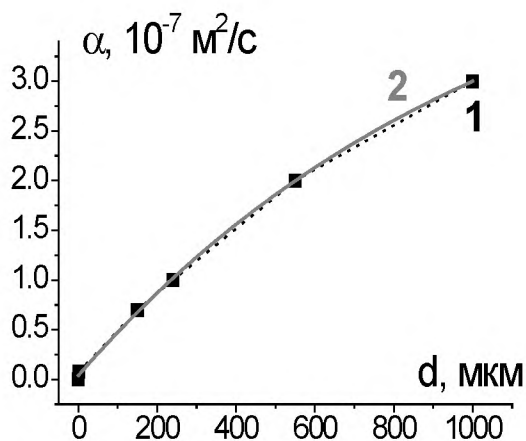


Рис. 8. Зависимость коэффициента температуропроводности керамических структур на основе ЦТС от толщины (кривая 1) и ее экстраполяция экспоненциальной зависимостью

Согласно проведенным экспериментам по прохождению температурной волны через керамические образцы ЦТС различных толщин, имеет место уменьшение коэффициента температуропроводности от толщины образцов (рис. 8, кривая 1), особенно сильно эта зависимость проявляется в пленочных материалах. Наблюдаемая зависимость имеет экспоненциальный характер (рис.8, кривая 2).

В работе рассмотрены две возможные причины зависимости коэффициента температуропроводности от толщины образцов керамики ЦТС. Так, 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:

$$k = c_V \frac{1}{3} v_s^2 \frac{1}{\nu}. \quad (15)$$

Здесь c_V – теплоемкость единицы объема, v_s - скорость звука в веществе, ν - частота рассеяния фононов. Причем удельная теплоемкость есть физическая характеристика материала в целом. Таким образом, теплопроводность и, следовательно, температуропроводность, равная

$$\alpha = \frac{k}{c_V} = \frac{1}{3} v_s^2 \frac{1}{\nu}, \quad (16)$$

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.

Следует отметить, что увеличение частоты рассеяния фононов может осуществляться не только за счет уменьшения толщины исследуемых объектов, но и за счет увеличения плотности структурных дефектов, резко уменьшающих длину свободного пробега фононов. Данное предположение подтвердили исследования боковых поверхностей керамических структур с использованием растрового электронного микроскопа (рис. 9).

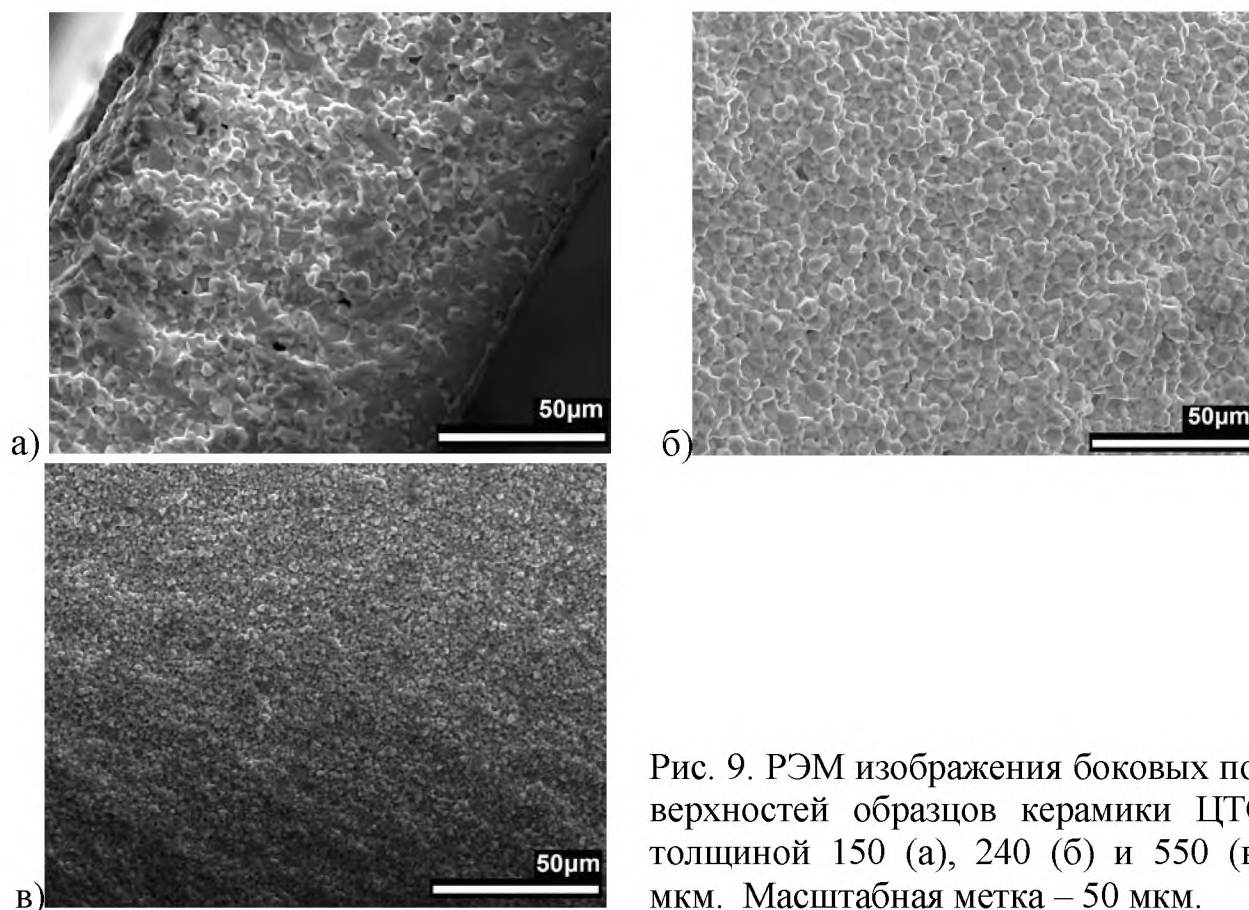


Рис. 9. РЭМ изображения боковых поверхностей образцов керамики ЦТС толщиной 150 (а), 240 (б) и 550 (в) мкм. Масштабная метка – 50 мкм.

Обнаруженное уменьшение размера зерен с увеличением толщины образца ЦТС означает увеличение площади соприкосновения соседних зерен, и, как следствие, уменьшение воздушных зазоров, что в свою очередь является причиной увеличения теплопроводности, а значит и 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.

Заключение и основные 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 пироэлектрических измерений.

На основании полученных результатов были сделаны следующие выводы:

1. На примере анализа форм пироотклика кристалла танталата лития, показана определяющая роль граничных условий, используемых при ре-

шении 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 пироотклик 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 пироотклика при измерениях TSW методом сохраняет прямоугольную форму, d – толщина образца.
4. Методом математического моделирования показано, что в двухслойной системе несегнетоэлектрик – сегнетоэлектрик форма пироотклика 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 пироотклика, 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 пироотклика 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 пироотклик 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 те-

плопроводности (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 сегнетоэлектрических 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. O. V. Malyshkina, A. A. Movchikova, O. N. Kalugina, A. V. Daineko Determination of Thermal Diffusivity Coefficient of Thin Films by Thermal Square Wave Method // *Ferroelectrics*, 2011 V.424:1, P.28-35
- A-3. А. А. Мовчикова, О. В. Малышкина, О. Н. Калугина. 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. O.V. Malyshkina, A.A. Movchikova, M.S. Shashkov, O.N. Kalugina, Yu.A. Malyshkin, V. A. Golovnin, A. V. Daineko. Analysis of the pyroelectric response of sandwich-type piezoelectric ceramics with inhomogeneous polarization distribution // *Ferroelectrics*, 2012. V. 439. P.95-101.
- A-5. О.В. Малышкина, О.Н. Калугина, М.Ю. Гавалян, И.А. Каплунов. 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. О.В.Малышкина, А.А.Мовчикова, Н.Б.Прокофьева, О.Н.Калугина Физические и математические условия применения прямоугольной тепловой волны для исследования пироэффекта // *Вестник ТвГУ. Серия "Физика"*. 2009. Выпуск 7. С. 48–62.
- A-7. О.В. Малышкина, А.А. Мовчикова, О. Н. Калугина, Б. Б. Педько, В.А. Головнин, А.В. Дайнеко, В. А. Марченко. Исследование пьезокерамических пленок ЦТС методом прямоугольной тепловой волны // *Вестник ТвГУ. Серия "Физика"*. 2010. Выпуск 9. С. 38–51.

Цитируемая литература:

1. А.Г. Шашков, В.А. Бубнов, С.Ю. Яновский. Волновые явления теплопроводности. Системно-структурный подход. УРСС, М. (2004). 290
2. 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.
3. 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.
4. Малышкина О.В., Мовчикова А.А. Расчет координатных зависимостей эффективного значения пьезокоэффициента в условии прямоугольной модуляции теплового потока с использованием цифровых методов обработки сигнала. // ФТТ, 2006, т.48, №6, С.965-966
5. Zajosz H. Thermally-Generated electric fields and the linear transient pyroelectric response. / H, Zajosz, A. Grylka. // Infrared Phys. - 1983 - V.23 - pp. 271-276.
6. Ландау Л.Д. Механика сплошных сред. / Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. - М.: Техничко-теор. Лит., 1953. - 788 с.
7. А.И. Пехович, В.М. Жидких. Расчеты теплового режима твердых тел. Энергия. Л. (1976). 352 с.
8. Богомолов А.А., Малышкина О.В. Поверхностный слой в кристаллах ДТГС. // Изв. РАН, сер.физ. - 1993. - №3. - С.199-203

Технический редактор А.В. Жильцов
Подписано в печать 24.03.2016. Формат 60 × 84 ¹/₁₆.
Усл. печ. л. 1,2. Тираж 100 экз. Заказ №110.
Тверской государственной университет
Редакционно-издательское управление
Адрес: Россия, 170100, г. Тверь, ул. Желябова, 33.
Тел. РИУ: (4822) 35-60-63.