

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

*на правах рукописи*

Шишков Глеб Сергеевич

## **Особенности распространения температурной волны в твердом теле**

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 – 2020 г.

# **Содержание**

<b>Содержание.....</b>	<b>2</b>
<b>ВВЕДЕНИЕ.....</b>	<b>3</b>
<b>ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ.....</b>	<b>9</b>
<b>1.1 Теплопроводность твердых тел .....</b>	<b>9</b>
1.1.1 Классический подход к изучению теплопроводности твёрдых тел ..	9
1.1.2 Основные носители тепловой энергии .....	15
1.1.3 Тепловые свойства наноматериалов .....	23
1.1.4 Волновой подход к изучению явления теплопроводности.....	28
<b>1.2. Исследование тепловых характеристик твердотельных материалов пироэлектрическим методом.....</b>	<b>30</b>
1.2.1. Распространение тепла в веществе при периодическом изменении температуры поверхности .....	30
1.2.2. Метод динамического пироэффекта .....	34
1.2.3. Определение коэффициентов температуропроводности и теплопроводности методом динамического пироэффекта .....	39
<b>ГЛАВА 2. РАСПРОСТРАНЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ВОЛНЫ В ТВЕРДОМ ТЕЛЕ.....</b>	<b>46</b>
<b>2.1. Распространение температурной волны в веществе в зависимости от способа модуляции .....</b>	<b>46</b>
<b>2.2. Зависимость распространения температурной волны от тепловых свойств вещества .....</b>	<b>50</b>
<b>ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ ДИНАМИЧЕСКОЙ ТЕМПЕРАТУРОПРОВОДНОСТИ И ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ .....</b>	<b>55</b>
<b>3.1. Апробация метода на сплавах стали и меди. ....</b>	<b>55</b>
<b>3.2 Исследование тепловых характеристик графита .....</b>	<b>60</b>
<b>3.3. Уточнение граничных условий при прохождении температурной волны через систему двух слоев .....</b>	<b>65</b>
<b>3.4. Распространение температурных волн через трехслойную систему .....</b>	<b>69</b>
<b>3.5. Влияние магнитного поля на прохождение температурной волны через графит и феррит бария .....</b>	<b>78</b>
3.5.1. Исследование образцов графита.....	80
3.5.2. Исследование керамики феррита бария.....	82
<b>ЗАКЛЮЧЕНИЕ И ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ.....</b>	<b>85</b>
<b>СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ .....</b>	<b>88</b>

# **ВВЕДЕНИЕ**

## **Актуальность**

При периодическом нагреве поверхности твердого тела происходит распространение температурных волн вглубь вещества. Существенную роль играет глубина проникновения теплового потока (или температурной волны) в вещество, независящая от природы нагрева поверхности – внешнее электромагнитное излучение (оптическое, инфракрасное) или непосредственный контакт с нагреваемым телом (в стационарном или динамическом режимах).

Актуальность исследования в данном направлении обусловлена несколькими причинами. Так, работа любого технического устройства, рабочим телом которого служит кристалл или гетероструктура, происходит в нестационарных термодинамических условиях, поэтому современные тенденции в развитии микро- и нано системной техники требуют новых, нестандартных подходов к отводу тепла. С другой стороны, воздействие оптического и инфракрасного излучения на вещество приводит к дополнительному эффекту – нагреву поверхности с дальнейшим распространением температурной волны вглубь материала, который не может не оказывать влияние на его локальные свойства.

Для понимания процессов переноса тепла в различных структурах, необходимо четко представлять механизмы распространения температурных волн в веществе. Решение этого вопроса не является очевидным, поскольку существующие на настоящий момент подходы к распространению тепла разработаны для однородных полуограниченных тел. В этом аспекте проблемы особое научное значение имеет выявление и анализ особенностей прохождения температурных волн через тела конечных размеров, а также формирования в них тепловых полей.

Другой не решенный вопрос состоит в рассмотрении особенностей прохождения тепла в средах с разным механизмом теплопроводности. 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. В полупроводниках, при статическом распространении тепла, также преобладает фононная теплопроводность, но в динамическом режиме при распространении в образце температурной волны, неосновные носители заряда в легированных полупроводниках под воздействием нестационарного градиента температуры могут давать существенный вклад в суммарную теплопроводность. В металлах, согласно классической теории распространения тепла, основной является электронная теплопроводность, но и в этом случае в условии распространения в веществе температурной волны нельзя полностью пренебрегать фононной подсистемой.

В тоже время информация о какой-либо возможной связи направленного движения фононов с распространением температурных волн в твердом теле в литературе отсутствует.

**Целью работы** являлось установление закономерностей распространения температурной волны в твердом теле.

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

1. проведение анализа прохождения температурных волн через структуры с различными термодинамическими характеристиками с использованием методов математического моделирования, в зависимости от способа модуляции теплового потока (прямоугольная или синусоидальная), с помощью которого осуществляется нагрев поверхности образца;
2. решить и провести апробацию задачи прохождения температурной волны через систему трех слоев: несегнетоэлектрический материал – сегнетоэлектрик – металл;

3. экспериментально изучить зависимость коэффициентов температуропроводности и теплопроводности материалов от режима нагрева поверхности – динамический или статический.

### **Научная новизна.**

Впервые экспериментально показано, что в динамическом режиме прохождения теплового потока через вещество количество тепла, достигшее тыльной поверхности обратно пропорционально коэффициенту теплопроводности материала.

На основе сравнения экспериментальных результатов и математического моделирования показано, что преобладание фононной теплопроводности приводит к уменьшению коэффициента температуропроводности материала, измеренного в динамическом режиме, по сравнению со статическим режимом.

Впервые показано, что в динамическом режиме прохождения тепла через образец, теплопроводность и температуропроводность керамики феррита бария, находящейся в состоянии остаточной намагниченности после воздействия импульсным полем 100 кЭ, зависят от направления намагничивания.

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

С использованием математического моделирования доказано, что распространение температурной волны в веществе не зависит от формы модулированного теплового потока (прямоугольная или синусоидальная), с помощью которого осуществляется нагрев поверхности образца.

### **Теоретическая и практическая значимость**

Введены понятия динамической и статической теплопроводности и температуропроводности материала.

Установлено различие в механизмах температуропроводности при динамическом и статическом прохождении тепла через материал.

На основе анализа градиента температуры, вызванного воздействием модулированного теплового потока на поверхность образца, введено понятие «критической» частоты, т.е. частоты, соответствующей глубине проникновения температурной волны на  $1/3$  толщины образца, когда длина температурной волны равна толщине образца. Выработана рекомендация: при количественном определении пиротока в динамическом режиме с использованием частот ниже «критической», необходимо вносить соответствующие корректирующие поправки по величине мощности источника теплового потока.

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

### **Методология и методы исследования**

Проведенные исследования базировались на методологии прямоугольной тепловой волны, в основе которой лежит динамический метод (TSW метод – Thermal Square Wave Method at single-frequency) измерения пирокоэффициента. Суть метода состоит в том, что при исследовании пироэлектрических свойств динамическим методом в образце происходит распространение температурной волны, в результате определение коэффициентов температуропроводности и теплопроводности напрямую связано с решением уравнения теплопроводности (значение коэффициентов находится по экспериментальным данным с применением методов математического моделирования).

### **Положения, выносимые на защиту**

- Тепловые характеристики материала в условии динамического нагрева (т.е. при распространении температурной волны через вещество) отличаются от статических.

- При использовании динамического пироэффекта (TSW метода) для анализа прохождения температурной волны через материал с малым значением коэффициента теплопроводности, необходимо решать задачу прохождения температурной волны через систему трех слоев: несегнетоэлектрический материал – сегнетоэлектрик – металл.
- Характер распространения температурной волны в веществе определяется не формой модулированного теплового потока, а частотой его модуляции, которая также влияет и на величину стационарного градиента, вызванного воздействием на поверхность образца модулированным тепловым потоком.

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

**Апробация результатов.** Международный междисциплинарный симпозиум «Физика поверхностных явлений, межфазных границ и фазовые переходы» (ФПЯ и ФП) 2015 (Россия); 13th Russia/CIS/Baltic/Japan Symposium on Ferroelectricity International Workshop on Relaxor Ferroelectrics 2016, Matsue (Япония); 21 Международный симпозиум «Порядок, беспорядок и свойства оксидов» (Ростов-на-Дону), 2018.

**Основное содержание работы** опубликовано в 6 печатных работах, из которых 3 статьи в журналах, индексируемых в базах данных WoS и Scopus, 2 свидетельства о государственной регистрации программы для ЭВМ.

**Личный вклад автора.** Настоящая работа выполнялась на кафедрах «Технической физики и инновационных технологий» и прикладной физики Тверского государственного университета. Диссидентом совместно с научным руководителем проводились выбор темы, планирование работы, постановка задач и обсуждение полученных результатов. При личном

участии автора выполнены пироэлектрические измерения, проведены расчеты, обработаны полученные результаты.

Работа по теме диссертации проводилась в соответствии с тематическими планами НИР и в рамках выполнения базовой части государственного задания Минобрнауки РФ.

**Структура и объем работы.** Диссертационная работа состоит из введения, трех глав, заключения и списка литературы. Работа содержит 97 страниц основного текста, 33 рисунков, 8 таблиц, список литературы из 90 наименований.

# ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

## 1.1 Теплопроводность твердых тел

### 1.1.1 Классический подход к изучению теплопроводности твёрдых тел

Любое твердое тело может проводить тепло, и это явление называется теплопроводностью [1 – 5].

Перенос тепловой энергии в теле при нагреве материала, происходящий от более горячих участков к более холодным и осуществляется за счёт свободных носителей зарядов (электронов) и фононов, зависит как от теплопроводности материала ( $k$ ), так и от его удельной теплоемкости ( $C$ ). От первого коэффициента зависит скорость поступления тепла в материал и его выхода из материала, от второго — скорость увеличения температуры материала после поступления в него тепла. Физической величиной, характеризующей скорость изменения температуры в единице объема вещества при неравновесных тепловых процессах, называется коэффициент тепловой диффузии, данный термин был введен британским физиком Кельвином и чаще встречается в зарубежной литературе. В отечественной же литературе он чаще упоминается как коэффициент температуропроводности, названный так другим британским физиком Д. Максвеллом. И именно этот коэффициент объединяет оба показателя и характеризует только нестационарные процессы, т.к. он прямо пропорционален скорости изменения температуры ( $\Delta T / \Delta \tau$ ). Численно коэффициент температуропроводности равен отношению коэффициенту теплопроводности к удельной объемной теплоемкости

$$\alpha = \frac{k}{C_v} \quad (1.1)$$

Теплоёмкость единицы объёма ( $C_v$ ) можно выразить следующим образом

$$C_v = C \cdot \rho \quad (1.2)$$

где  $C$  — удельная теплоемкость, а  $\rho$  — плотность. Исходя из этого уравнения коэффициент теплопроводности примет следующий вид

$$\alpha = \frac{k}{C} \cdot \rho \quad (1.3)$$

На данный момент общепринятой теорией переноса тепла в макроскопических системах в отсутствие микроскопического движения является закон Фурье для теплопроводности. В основе данного закона лежит пропорциональность вектора плотности теплового потока ( $W$ ) и вектора, направленного вдоль нормали к изотермической поверхности в сторону возрастания температуры и численно равному градиенту температуры:

$$W = -k \cdot \text{grad}T \quad (1.4)$$

Для любой точки твердого тела при условии, что в ней отсутствует источник тепла, согласно работе Карслоу [1], справедливо следующее выражение, при использовании которого не требуется, чтобы тело было однородным или изотропным

$$\rho \cdot C \cdot \frac{\partial T}{\partial t} + \left( \frac{\partial f_x}{\partial x} + \frac{\partial f_y}{\partial y} + \frac{\partial f_z}{\partial z} \right) = 0 \quad (1.5)$$

$f_x, f_y, f_z$  – это составляющие вектора теплового потока.

Т.к.  $\left( \frac{\partial f_x}{\partial x} + \frac{\partial f_y}{\partial y} + \frac{\partial f_z}{\partial z} \right)$  является градиентом теплового потока, то в большинстве случаев уравнение переноса тепла в отечественной и зарубежной литературе представляют следующим образом

$$\rho \cdot C \cdot \frac{\partial T}{\partial t} = -\text{grad}W \quad (1.6)$$

Для однородного изотропного тела уравнение (1.5) примет следующий вид

$$\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} = \frac{1}{\alpha} \cdot \frac{\partial T}{\partial t} \quad (1.7)$$

Левую часть выражения можно записать как квадрат градиента и формула примет вид

$$\text{grad}^2 T = \frac{1}{\alpha} \cdot \frac{\partial T}{\partial t} \quad (1.8)$$

Так же данное выражение можно получить из уравнения (1.6), используя для него закон Фурье (1.5) и коэффициент температуропроводности (1.3).

Это уравнение так же известно, как уравнение теплопроводности. Если температура со временем не изменяется, то это уравнение превращается в уравнение Лапласа.

$$\text{grad}^2 T = \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} = 0 \quad (1.9)$$

Для рассмотрения уравнения нестационарной теплопроводности, которое содержит производную первого порядка по времени и производные второго порядка по пространственным координатам, необходимо, что бы были заданы начальные и краевые условия (условия однозначности), которым должна соответствовать температура.

Можно выделить следующие виды краевых условий: геометрические — характеризующие форму и размеры тела, в котором протекает процесс переноса тепловой энергии; физические — характеризующие физические свойства тела; временные — характеризующие распределение температуры тела в начальный момент времени; граничные — характеризующие взаимодействие тела с окружающей средой.

В задачах теплопроводности начальное условие отражает всю предшествующую тепловую историю тела, т.е. дальнейший отсчет времени ведется от этого момента [1, 2]. 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 [2]. Возможно два варианта.

1. Граничные условия таковы, что с течением времени температура в теле стремится к постоянной величине или испытывает периодические колебания, тогда с увеличением времени ошибка результатов расчета уменьшается по

абсолютной величине. Как показано авторами [1], 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. Границные 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 [1, 2]:

1 рода – известна температура на поверхности тела в любой момент времени

2 рода – температура на поверхности тела неизвестна, но задан тепловой поток ( $W$ ), проходящий через единичную площадь в любой момент времени. В случае если ( $W = 0$ ), то это условие непроницаемости границы отражает отсутствие переноса тепла (теплоизолированная граница). Согласно основному закону теплопроводности выражение теплового потока ( $W$ ) можно записать следующим образом

$$W = -k \cdot \frac{\partial T}{\partial x} \Big|_{x=+0} \quad (1.10)$$

3 рода – задана температура окружающей среды  $T_0$  и закон теплоотдачи между поверхностью тела и окружающей средой — закон Ньютона - Рихмана. Это условие применяется в случае теплообмена с окружающей средой. Если тепловой поток, проходящий через единичную поверхность, пропорционален разности температур между поверхностью и омывающей ее средой, то он равен

$$H(T - T_0), \quad (1.11)$$

где  $T_0$  – температура окружающей среды,  $H$  – константа, коэффициент теплообмена, обратно пропорциональный поверхностному термическому сопротивлению ( $R$ ). Граничные условия в данном случае можно записать в следующем виде

$$H(T - T_0) = -k \frac{\partial T}{\partial x} \Big|_{x=+0} . \quad (1.12)$$

4 рода – данные условия отражают теплообмен между телами с различными теплофизическими свойствами. Предполагается, что между телами осуществляется идеальный контакт и на границе раздела двух сред тепловой поток непрерывен, т.е.

$$k_1 \frac{\partial T_1}{\partial x} = k_2 \frac{\partial T_2}{\partial x} \quad (1.13)$$

Так же, если представить, что на границе раздела двух сред температура соприкасающихся поверхностей обеих тел одинакова, то получим следующее соотношение в добавление к уравнению (1.13)

$$T_1 = T_2 \quad (1.14)$$

В тоже время, как отмечено в работе [1], граничное условие IV рода предполагает плотный контакт двух тел (например, в спаях). Для остальных случаев автором предложено заменить условие (1.13) на следующее:

$$-k_1 \frac{\partial T_1}{\partial x} = H(T_1 - T_2), \quad (1.15)$$

где  $H$  – коэффициент поверхностной теплопередачи, т. е. считается, что тепловой поток равен разнице температур между соприкасающимися поверхностями.

Эксперимент, показывающий изменение прохождения тепла через границу раздела двух сред в зависимости от изменения контактного давления между двумя образцами был поставлен авторами [6].

На рис.1.1 показана схема вакуумной камеры, в которой помещены два металлических образца. Верхний образец нагревался небольшим термоэлементом, а нижний имеет постоянную температуру корпуса вакуумной камеры. Затем верхний образец приводится в контакт с нижним образцом, а термопара, дифференциально связанная между двумя образцами, позволяет измерить скорость падения температуры верхнего образца.

Теоретически теплопроводность контактного зазора рассчитывалась авторами по следующей формуле:

$$k = \frac{C}{At} \cdot \frac{\log(\Delta T_1)}{\Delta T_2} \quad (1.16)$$

где С – теплоёмкость верхнего образца, А – площадь контакта, т – время необходимое на вычисление разницы температур для снижения от  $\Delta T_1$  до  $\Delta T_2$ . Это логарифмическое снижение было подтверждено экспериментально. Давление, оказываемое на нижний образец верхним, контролируется путем соответствующей регулировки в сильфоне, показанном на рисунке 1.1.

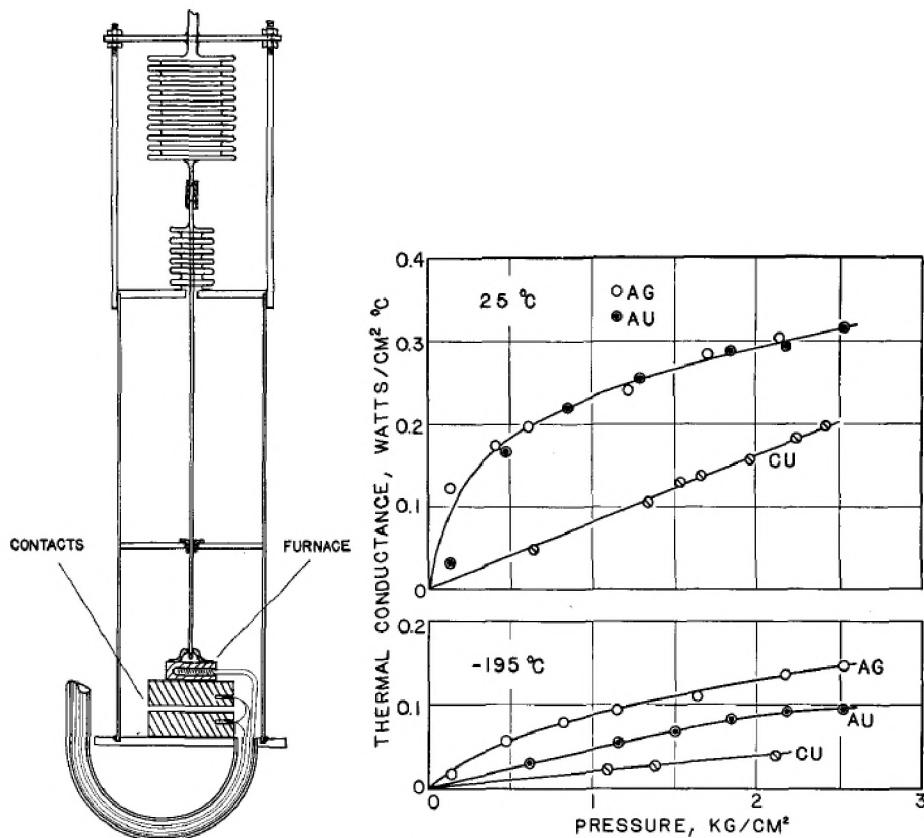


Рис.1.1. Схематичное изображение экспериментального аппарата и графические результаты исследований [6]

На рисунке показаны результаты для золота, серебра и меди в зависимости от контактного давления при комнатной температуре ( $25^{\circ}\text{C}$ ) и температуре кипения азота ( $-195^{\circ}\text{C}$ ). Поскольку качество и плоскостность соприкасаемых поверхностей существенно влияли на результаты, каждая поверхность была отполирована. Очень чистые поверхности были необходимы, т.к. малейший след смазки приводил к повышению проводимости при

комнатной температуре и к значительному снижению проводимости при низких температурах, когда смазка становилась твердой.

Из рисунка 1.1 видно, что только с медью проводимость изменяется линейно при изменении давления между образцами. Во всех случаях, когда давление, оказываемое верхним образцом на нижний, равняется нулю, передача тепла осуществляется только излучением. Это было подтверждено экспериментально, поскольку было обнаружено, что теплопроводность была примерно такой же, когда поверхности «просто касались» или разделялись на несколько миллиметров. Данная проводимость излучением составляет менее  $10^{-3}$  Вт/см<sup>3</sup>К. Эксперимент так же показал, что теплопроводность серебра меньше подвержена изменению при понижении температуры.

### 1.1.2 Основные носители тепловой энергии

Основные носители энергии, рассматриваемые в классическом подходе изучения теплофизики - это атомы, электроны, ионы, молекулы, а также коллективные степени свободы (фононы, электроны, магноны). Их состояние может характеризоваться либо набором классических величин, и тогда динамика носителей описывается ньютоновской физикой, либо задается волновой функцией и описывается квантовой механикой [5].

Теплопроводность, которая обусловлена движением носителей заряда, называют электронной теплопроводностью ( $k_e$ ). А теплопроводность, обусловленную колебаниями кристаллической решетки, называют фононной теплопроводностью ( $k_{ph}$ ).

Таким образом, можно сказать, что полная теплопроводность твердого тела — это сумма всех видов теплопроводности, т.е.

$$k = k_e + k_{ph} \quad (1.17)$$

Для металлов [5] величина коэффициента теплопроводности обуславливается колебаниями кристаллической решетки твердого тела ( $k_{ph}$ ),

контактной теплопроводностью между зернами металла ( $k_k$ ) и тепловыми колебаниями свободных электронов ( $k_e$ ), т.е. выражается суммой величин

$$k = k_{ph} + k_k + k_e. \quad (1.17a)$$

Опытным путём установлено, что для металлов  $k_e \gg k_{ph}$ . В качестве примера, в таблице 1.1 приведены значения тепловых характеристик для различных материалов [2].

Таблица 1.1

Материал	$t, {}^\circ C$	$\lambda$		$\alpha \cdot 10^3, m^2/ч$
		$\frac{ккал}{кг \cdot ч \cdot град}$	$\frac{вт}{м \cdot град}$	
Стекло	20	0,64	0,745	1,60
Бронза	0-100	55	64	75
Алюминий	0	180	209	313
	100	183	213	306
	300	194	225	302
	500	202	235	296
Медь	0	338	393	405
	400	314	365	360
	1000	275	320	292
Сталь марки 35 (закаленная)	0	34,4	40,0	40
	500	34,9	40,6	28
Сталь марки 45 (закаленная)	0	27,5	32	32
	500	32,7	38	27
Серебро	0	353	410	610
	300	311	361	512
	500	315	366	507

В работе [7] проведен анализ прохождения фононов через среды с пространственной модуляцией акустических свойств. В частности показано, что наличие пустот, таких как поры или пустоты между зернами в керамических средах приводят к уменьшению теплопроводности.

Авторы [8] в своей статье показали, что в магнитных материалах в общую теплопроводность может вносить вклад магнитная теплопроводность:

$$k = k_e + k_{ph} + k_m \quad (1.18)$$

где  $(k_m)$  – магнонная составляющая теплопроводности, для оценки которой можно воспользоваться выражением кинетической теории для теплопроводности магнонов, аналогичному выражению Дебая

$$k_m = \frac{1}{3} \Delta C v_m t_m \quad (1.19)$$

где  $\Delta C$  – скачок теплоемкости с магнитным вкладом, наблюдаемый при изменении температуры образца,  $v_m$  и  $t_m$  – скорость распределения продольных магнонов и их время релаксации, соответственно. Как показал эксперимент и расчеты авторов, вклад магнонов в изменение теплопроводности мanganитов под воздействием магнитного поля ничтожно мал, а ход этого процесса обуславливается особенностью рассеивания фононов.

### ***Электроны как основные носители тепловой энергии в проводниках***

В классической физике [9–11], при рассмотрении механизма передачи тепла в газах, за основу берут представление о том, что носителями энергии являются молекулы. В случае металлов, электроны, являющиеся основными носителями энергии, рассматриваются как электронный газ, а в случае диэлектриков, где основной вклад в передачу теплоты вносят фононы, фононный газ [5].

Согласно закону Видемана-Франца, который связывает коэффициент электронной теплопроводности и удельную электропроводность ( $\sigma$ ). Отношение этих показателей можно выразить следующим видом

$$\frac{k_e}{\sigma} = c \quad (1.20)$$

где  $c$  – постоянная, которая одинакова практически для всех металлов.

В 1881г. Датский ученый Л. Лоренц определил и экспериментально доказал, что отношение электронной теплопроводности к удельной электропроводности пропорционально абсолютной температуре, т.е.

$$\frac{k_e}{\sigma} = LT \quad (1.21)$$

где  $L$  – универсальная постоянная (число Лоренца), которая одинакова практически для всех металлов, при температуре равной комнатной или выше.

Согласно теории металлов Зоммерфельда, в которой предполагается, что рассеяние свободных электронов изотропно,

$$L = \frac{\pi^2}{3} \cdot \frac{\kappa}{e} = 2.45 \cdot 10^{-8} \text{ Вт} \cdot \text{Ом} \cdot K^{-2}$$

где  $\kappa$  – постоянная Больцмана, которая определяет связь между температурой и энергией,  $e$  – заряд электрона.

Так же закон Видемана-Франца применим для полупроводников, однако число Лоренца в этом случае напрямую зависит от вида рассеяния носителей заряда. Так, например, при упругом рассеянии число Лоренца определяется следующим образом

$$L = \left(r + \frac{5}{2}\right) \cdot \left(\frac{\kappa}{e}\right)^2 \quad (1.22)$$

где  $r$  – показатель степенной зависимости времени свободного пробега от энергии носителей.

На основании всего вышеизложенного, можно определить вклад электронной теплопроводности следующим образом

$$k_e = L \cdot T \cdot \sigma \quad (1.23)$$

### ***Фононы как основные носители тепловой энергии в диэлектриках***

В твердых неметаллических телах тепловая энергия передается посредством колебания кристаллической решетки. Энергия тепловых колебаний передается от одного узла решетки к другому, т.к. если при данной температуре один из узлов колеблется с определенной амплитудой, то будучи связанным с соседними узлами решетки, он будет воздействовать на них, увеличивая амплитуду соседних частиц. Тепловые колебания могут быть представлены в виде распространяющихся по телу набора гармонических упругих волн, имеющих разные частоты, и которые, будучи проквантованными, могут быть описаны как газ квазичастиц — фононов, свободно перемещающихся по кристаллу. Фонон – это элементарная частица, которую ввел советский ученый И. Тамм. Эта частица представляет собой

неделимую порцию колебательного движения кристаллической решетки. Визуально это можно представить, как волну смещений из состояния равновесия атомов, распространяющуюся в кристалле.

Фонон, в отличие от обычных частиц, может существовать лишь в некоторой среде, которая пребывает в состоянии теплового возбуждения. Нельзя вообразить фонон, который распространялся бы в вакууме, поскольку он описывает квантовый характер тепловых колебаний решетки и навечно замкнут в кристалле. Корпускулярный аспект малых колебаний атомов решетки кристалла приводит к понятию фонона, и распространение упругих тепловых волн в кристалле можно рассматривать как перенесение фононов.

Теория тепловых волн в кристалле была разработана Дебаем. Квантовый характер тепловых волн, т.е. их дискретность проявляется при температуре, которая называется характеристическая температура Дебая

$$T_D = \frac{hV_D}{\kappa}, \quad (1.24)$$

где  $h$  – постоянная Планка,  $V_D$  - максимальная частота тепловых колебаний частиц,  $\kappa$  - постоянная Больцмана. Данную величину называют энергией Дебая. Для большинства твёрдых тел температура Дебая  $\sim 100$  К. Поэтому почти все твёрдые тела в обычных условиях не проявляют квантовых особенностей. Температура Дебая – одна из важнейших характеристик кристалла. В то же время, есть материалы с более высокой температурой Дебая. В таблице 1.2 в качестве примера приведены значения температуры Дебая для ряда материалов.

В физике твёрдого тела при описании фононов широко используется понятие фононного газа, т. е. большого числа независимых квазичастиц, находящихся в объёме твёрдого тела. При поглощении тепловой энергии твёрдым телом растёт интенсивность колебаний атомов. Внутренняя энергия твёрдого тела складывается из энергии основного состояния решётки и энергии фононов.

Таблица 1.2.

Температура Дебая для некоторых материалов [12]

материал	$T_D$
Медь	344,5 К
Алюминий	249 К
Серебро	225 К
Тантал	240К
Германий	230 К
Свинец	88 К
$\alpha$ -Железо	464 К
$\gamma$ -Железо	320 К

По теории Дебая, в гармоническом приближении возбуждённое состояние решётки можно представить как идеальный газ фононов, свободно движущихся в объёме кристалла. В определённом интервале температур фононный газ подобен идеальному газу и поэтому коэффициент фононной теплопроводности можно выразить следующей формулой:

$$k_{ph} = \frac{1}{3} C_v v_s l_{ph} \quad (1.25)$$

Здесь  $v_s$  – скорость звука (скорость фононов),  $l_{ph}$  – средняя длина свободного пробега фононов, которую авторы [13] определили двумя независимыми методами исходя из экспериментального измерения теплопроводности ( $k$ ):  $l_{ph} = 3k / C_p v_s$  или температуропроводности ( $\alpha$ ):  $l_{ph} = 3\alpha / v_s$ . Результаты в обоих случаях были идентичны.

#### *Взаимодействие фононов с акустической волной*

В кристаллах, содержащих по одному атому в элементарных ячейках, могут наблюдаться только низкочастотные (акустические) колебания. Если элементарная ячейка содержит более двух атомов, то возможно возникновение высокочастотных (оптических) колебаний. Такие колебания возникают из-за различия расстояний между атомами с одинаковой массой, либо из-за разницы масс атомов, составляющих решётку. При небольших волновых векторах оптические колебания характеризуются такими движениями атомов, при

которых центр тяжести элементарной ячейки остается неподвижным, т.е. если представить волну оптических оптической ветви колебаний бесконечно длинной, то будет видно, что ячейки смещаются в противоположные стороны (колеблются в противофазе).

Если же представить волну акустической ветви колебаний, то можно увидеть, что атомы двигаются синхронно и в любой момент времени их отклонения от положения равновесия одинаковы.

Экспериментально было установлено, что минимальная частота колебаний для кристалла размера приблизительно в  $1 \text{ см}^3$ , составляет  $10^5 \text{ Гц}$ , что на восемь порядков меньше максимальной частоты.

При повышении температуры первыми возбуждаются низкочастотные колебания, причем уже при температуре  $10^{-6} \text{ К}$ . При абсолютном нуле атомы совершают только так называемые нулевые колебания.

Исследования по прохождению акустических фононов через вещество позволяет анализировать механизмы рассеяния и расположение межзеренных границ в керамических материалах и тем самым определять качество оптических керамик [14–20].

### *Взаимодействие фононов с магнитным полем*

В 2015 году, группой учёных из Университета штата Огайо был поставлен эксперимент, который доказал, что у элементарных частиц (фононов), отвечающих за передачу тепла в твёрдых телах, имеются магнитные свойства [13].

Суть эксперимента состояла в измерении количества тепла, проходящего одинаковое расстояние в образцах, изготовленных из одного материала, но имеющих разное поперечное сечение и периодически помещаемых в сильное магнитное поле.

Образец был изготовлен из антимонида индия в форме камертона общей высотой 23мм и шириной зубцов 4мм и 1мм. В каждый зубец было установлено по два термодатчика с одинаковыми расстояниями между собой и

равноудаленными от верхней поверхности образца, на которой располагались нагреватели (рис. 1.2).

Предварительно образец был охлаждён до температуры близкой к абсолютному нулю ( $\approx 5$  К). Сделано это было для того, чтобы движение атомов замедлились и движение фононов могло стать обнаружимым. В ходе эксперимента было обнаружено, что при включении магнитного поля 7 Тл, зубец образца антимонида индия с большим поперечным сечением пропускал тепла на 12% меньше, нежели зубец с меньшим сечением (рис. 1.3). Измерения прохода тепла через образец выполнялось только при условии равенства показателей датчиков температуры, расположенных ближе к нагревателям, т.е.  $\Delta T = 0$ .

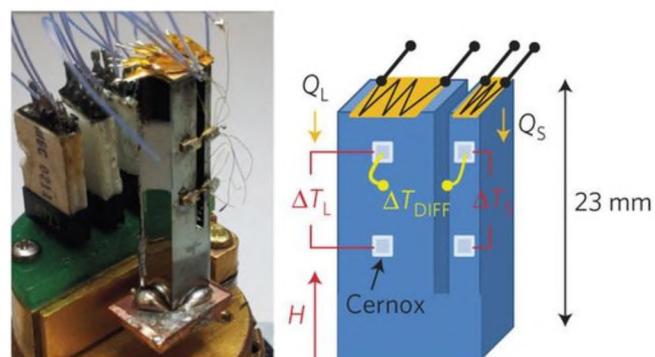


Рис. 1.2. Общий вид и схема экспериментальной установки по определению влияния магнитного поля на тепловые характеристики тверды тел [13]

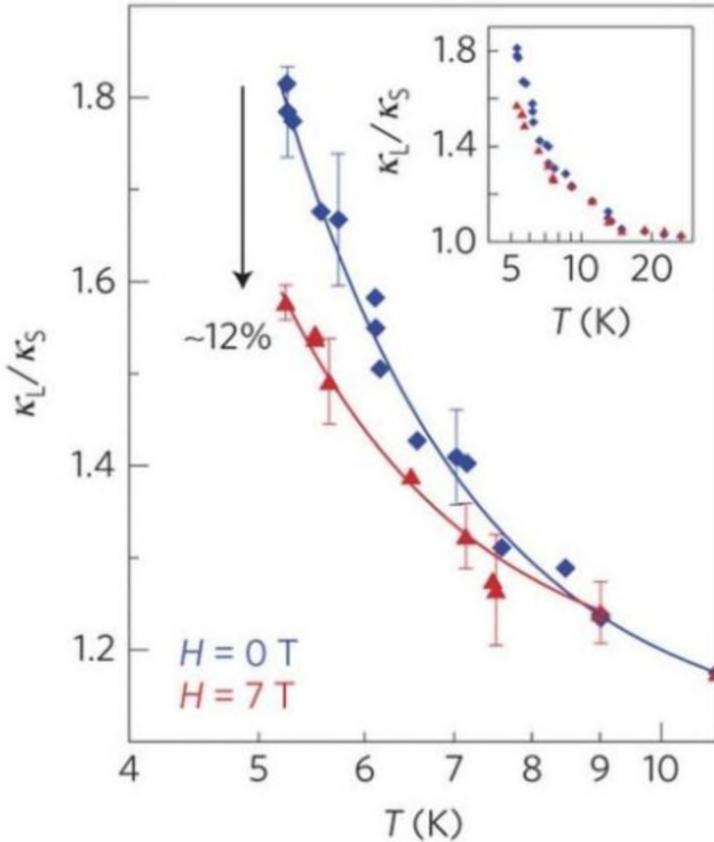


Рис. 1.3. Температурная зависимость в нулевом и продольном магнитных полях [13].

### 1.1.3 Термальные свойства наноматериалов

Наноматериалы по своим свойствам, как правило, отличаются от аналогичных им материалов в массивном состоянии. Свойства вещества при переходе в нанометровый диапазон измерений могут сильно изменяться, возможно даже появление новых эффектов, не свойственных массивным телам. Например, у наноматериалов можно наблюдать изменение магнитных, электрических и теплопроводных свойств [5, 21–29]. Для материалов совсем небольших размеров можно заметить уменьшение температуры плавления. Связано это с тем, что размер наночастиц соизмерим с радиусом действия сил межатомного взаимодействия и их взаимодействие между собой и окружающей средой иное, нежели у макротел.

Для тепловых свойств характерны размерные зависимости, проявляющиеся с уменьшением величины линейной протяженности материала. Такие характеристики вещества, как значения теплоемкости и теплопроводности зависят от динамики решетки, которая претерпевает существенные изменения из-за ряда особенностей наносостояния. Это происходит, в первую очередь, в силу существования значительного числа атомов вблизи поверхности наноматериала. Из общих соображений следует, что наличие большого количества атомов на поверхностях раздела должно оказывать значительное влияние на фононный спектр и связанные с ним термические свойства (теплоемкость, тепловое расширение, температура плавления, решеточная составляющая теплопроводности и др.) [30–36].

Согласно опытным данным, полученным при исследовании неупругого рассеяния нейtronов, и теоретическим расчетам, функции распределения, колебательных частот  $g(v)$  обычных материалов и нанообъектов заметно отличаются. В фононном спектре наноматериалов появляются дополнительные, как низкочастотные, так и высокочастотные, моды. Изменение динамики кристаллической решетки при переходе от макроскопических монокристаллов к нанокристаллам таково, что происходит увеличение амплитуды колебаний атомов, а фононный спектр в целом как бы смягчается.

Многими исследователями было обнаружено повышение теплоемкости для наноматериалов [5]. Большие различия в значениях теплоемкости, по сравнению с обычными крупнокристаллическими образцами, характерны для образцов, получение которых связано с деформационными искажениями (Pd, C<sup>+</sup> Ru). Для селена и сплава Ni-P эти различия невелики, поскольку кристаллизация из аморфного состояния не сопровождается формированием значительных деформационных дефектов. В области низких температур картина имеет более сложный характер, поскольку, например, электронная теплоемкость наноматериалов может претерпевать значительные изменения в связи с отмеченной ранее возможной деформацией электронного спектра.

Основной вклад в энергию теплового движения вносит решетка кристаллического вещества, роль же электронов весьма мала. Тепловое движение атомов решетки заключается в их колебаниях около положения равновесия. В ограниченных по размеру кристаллах могут возникать волны, длина которых не превышает удвоенный диаметр частицы. Вследствие этого колебательный спектр наноматериалов, в отличие от крупнокристаллических, со стороны низких частот ограничен некоторым минимальным значением частоты колебаний кристаллической решетки. Эта величина зависит в общем случае от природы вещества, формы и размеров частицы.

Если сделать допущение о том, что максимальная частота колебаний кристаллической решетки в наноматериалах совпадает с максимальной частотой колебаний решетки массивного кристалла, то теплоемкость наночастицы в общем случае можно записать как:

$$C(r) = b_1 VT^3 + b_2 ST^2 + b_3 LT \quad (1.26)$$

где  $V$  – объем наночастицы,  $S$  – площадь поверхности наночастицы,  $L$  – общая длина ребер наночастицы,  $b_1, b_2, b_3$  – некоторые коэффициенты,  $T$  – абсолютная температура.

Первое слагаемое в уравнении (1.26) представляет собой вклад в теплоемкость крупнокристаллического твердого тела, а в случае нановещества присутствуют также вклады второго и третьего слагаемых, обусловленные большой поверхностью. Следовательно, теплоемкость наноматериала в общем случае всегда больше теплоемкости крупнокристаллического вещества.

В соответствии с квантовой механикой, носители энергии обладают корпускулярно-волновыми, или дуальными, свойствами. Для макротел волновые свойства носителей зачастую не важны, и предполагается, что носителями энергии являются частицы. Но для наномасштабов волновые эффекты важны и в некоторых случаях являются доминирующими. Для того, чтобы определить когда стоит учитывать волновые свойства носителей, существуют следующие пространственные и временные масштабы: средние

длины свободного пробега, длины фазовой когерентности, характерные длины волн носителей и тепловые длины волн.

Среднее расстояние, которое проходят носители энергии до их столкновений (пример – фонон-фононные столкновения в диэлектриках, электрон-фононное столкновение в полупроводниках и металлах) имеет определение средней длины свободного пробега, а среднее время между этими столкновениями – время релаксации. Вычисление средней длины свободного пробега является сложной задачей и поэтому часто пользуются простыми соображениями кинетической теории или экспериментальными данными. Для различных носителей энергии теплопроводность может быть представлена в следующих видах:

Для газов

$$k = \frac{1}{3} C v^2 \tau = \frac{1}{3} C v l \quad (1.27)$$

Для электронов

$$k_e = \frac{\pi^2 n_e k_B^2 T}{m_e v_F} l \quad (1.28)$$

Для фононов

$$k_{ph} = \frac{1}{3} \int_0^{\omega_{max}} c_\omega v_\omega^2 \tau_\omega d\omega = \frac{l}{3} \int_0^{\omega_{max}} c_\omega v_\omega d\omega \quad (1.29)$$

где  $C$  – удельная теплоемкость,  $\tau$  – время релаксации,  $v$  – скорость носителей,  $m_e$  – масса электронов,  $l$  - длина свободного пробега носителей,  $n_e$  – электронная плотность,  $v_F$  – скорость Ферми.

## *Теплопроводность кристаллической решетки в наноматериалах.*

Решеточная теплопроводность обусловлена переносом тепла путем распространения колебаний кристаллической решетки – фононов – под воздействием приложенного градиента температуры. В данной модели колебания атомов в решетке носят коллективный характер. Эти коллективные колебания можно уподобить «газу фононов», при этом каждый из фононов свободно распространяется в объеме, занимаемом телом. Таким образом, понятие фононов возникает как способ квантового описания процесса колебания решетки.

В материале тепло рассеивается несколькими способами:

- 1) рассеяние фононов на фонах;
- 2) рассеяние фононов на границах зерен;
- 3) рассеяние фононов на дислокациях и точечных дефектах.

Вклад различных факторов в теплопроводность наноматериалов отличен от крупнокристаллических аналогов. Это обусловлено, в частности, особенностямиnanoструктуры. Например, в равновесном состоянии в наноматериалах практически отсутствуют дислокации. Нанокристаллы свободны также от вакансий. Следовательно, на этих дефектах не будет происходить рассеяния фононов. Что касается примесных атомов, то они не распределены равномерно в объеме наночастицы, а находятся в основном на ее поверхности, и рассеяние на них фононов не может быть определяющим. Таким образом, можно сделать вывод, что в наноматериалах должно преобладать рассеяние фононов на фонах и на границах структурных элементов. Соответственно изменяется вид уравнения для решёточной теплопроводности.

Учёт изменения вклада различных факторов приводит к следующему выражению для наноматериалов:

$$k_{\text{реш}} = A_{HM} T^3 + \frac{B_{HM} T^2 S}{V} + \frac{C_{HM} T L}{V}, \quad (1.30)$$

где  $A_{\text{нм}}$ ,  $B_{\text{нм}}$ ,  $C_{\text{нм}}$  – некоторые коэффициенты,  $V$ ,  $S$ ,  $L$  – объём, площадь поверхности и общая длина рёбер наночастицы, соответственно.

Анализ уравнения (1.30) показывает, что при низких абсолютных температурах с уменьшением размера частицы увеличивается вклад второго и третьего слагаемых. Следовательно, в наноматериалах решёточная теплопроводность должна повышаться. К такому же эффекту приводит понижение температуры, поскольку при этом средняя длина свободного пробега фононов растёт. Однако как только длина свободного пробега фононов становится больше линейных размеров кристалла, преобладающим механизмом оказывается рассеяние фононов на границах. При этом слагаемые в выражении (1.30) становятся пропорциональными радиусу частицы. По этой причине теплопроводность при уменьшении размера частицы должна падать.

#### **1.1.4 Волновой подход к изучению явления теплопроводности.**

Согласно классическому уравнению теплопроводности Фурье (1.4) тепло распространяется мгновенно, т.е. с бесконечной скоростью. На этот парадокс стали обращать внимание в середине 20-го века [37]. Для преодоления данной проблемы была предложена гипотеза волнового характера распространения тепла [37, 38]. Так, если в классическом подходе для решения уравнения Фурье используется линейный параболический оператор теплопроводности, а коэффициенты теплопроводности и температуропроводности являются константами, описывающими свойства среды, то в волновом подходе количественными характеристиками, описывающими процесс распространения тепла, являются скорость тепловой волны и ее дисперсия (релаксация теплового потока). Во втором подходе используется уравнение теплопроводности гиперболического типа, содержащее вторую производную от искомой функции времени. Если в первом, классическом, подходе ключевую роль играет наличие градиента температуры, то второй подход значительно ближе к фононному описанию.

В 1944 году Пешков [39] ввел для описания тепловых волн термин «второй звук», по аналогии с обычными акустическими волнами. В настоящее время этот термин используется в западной литературе [40–45], тогда как в Российской используется термин волновые процессы теплопроводности [38]. Аналитическому решению уравнения теплопроводности гиперболического типа посвящено достаточно много работ [38, 40–52], в то же время при устраниении одних парадоксов теории теплопроводности, возникают другие.

В связи с этим волновым подходом в большей степени занимаются теоретики, тогда как для решения прикладных задач теплотехники остается актуальным «классическое» уравнение Фурье [3, 4]. Так, авторами [4] при рассмотрении температурных волн скорость распространения волны определяется из классического подхода, как отношение длины волны к периоду колебаний. Здесь необходимо отметить, что температурные волны, рассматриваемые авторами [1, 3, 4] не имеют никакого отношения к волновым процессам, описываемым уравнением теплопроводности гиперболического типа [38]. Они возникают в материале за счет того, что тепловой поток, падающий на поверхность тела (граничное условие (1.10)) задается периодической функцией времени. В работах [53–56] авторами наглядно продемонстрировано, что использование классического подхода при моделировании температурных волн в твердом теле, дает хорошее согласие с экспериментом.

## **1.2. Исследование тепловых характеристик твердотельных материалов пироэлектрическим методом.**

### **1.2.1. Распространение тепла в веществе при периодическом изменении температуры поверхности**

При отсутствии внутри твердого тела источников тепла изменение его температуры может происходить только за счет внешних источников, действующих на одну из поверхностей. Если действие 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 [1, 57]:

$$W(t) = W_0 + W_{\sim} \exp(i\omega t), \quad (1.31)$$

где  $\omega$  – циклическая частота, а  $W_{\sim}$  – амплитуда модуляции теплового потока,  $W_0$  - мощность лазерного луча,  $i$  – мнимая единица,  $t$  – время. Т.е. формально волна представляется комплексной функцией, но физический смысл имеет только действительная часть [1, 3, 57], поэтому при расчетах необходимо брать действительную компоненту. Прямоугольную тепловую волну, падающую на образец, математически удобно представить в виде ряда Фурье [1, 58]:

$$W(t) = W_0 \frac{\tau}{\tau_m} \left( 1 + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\sin(n\omega\tau/2)}{n\omega\tau/2} \exp(in\omega t) \right), \quad (1.32)$$

где  $W(t)$  – зависимость мощности падающей на поверхность образца тепловой волны от времени,  $\tau_m$  – период модуляции теплового потока,  $\tau$  – длительность светового промежутка ( $\tau = \tau_m/2$ ),  $\omega = 2\pi/\tau_m$  циклическая частота.

В любом случае, распределение температуры в образце находится из решения общего уравнения теплопроводности (1.8), с учетом граничных условий. В предположении, что в теле осуществляется распространение

плоского температурного фронта, т.е. в одномерном случае, уравнение (1.8) принимает вид:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \alpha \frac{\partial^2 T}{\partial x^2}, \quad (1.33)$$

с учетом граничных условий

$$\begin{aligned} -k \frac{\partial T}{\partial x} \Big|_{x=0+} &= W(t) \\ \frac{\partial T}{\partial x} \Big|_{x=d+} &= 0 \end{aligned}, \quad (1.34)$$

для распределения температуры при синусоидальной и прямоугольной модуляции теплового потока в образце толщиной  $d$  соответственно имеем:

$$T_{\sim}(x, t) = \frac{W_{\sim}}{k} \frac{\exp(-\varphi \cdot x)}{\varphi} \exp(i\omega t) [1], \quad (1.35)$$

$$T(x, t) = \frac{2Wo}{k} \left( \frac{\tau}{\tau_m} \right) \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\sin(n\omega\tau/2)}{n\omega\tau/2} \exp(in\omega t) \frac{ch[\varphi_n(d-x)]}{\varphi_n sh(\varphi_n d)} + \frac{Wo}{k} \left( \frac{\tau}{\tau_m} \right) \left[ \frac{(d-x)^2}{2d} \right] [56], \quad (1.36)$$

где  $W_o$  – плотность теплового потока, поглощаемая поверхностью образца,  $k$  – коэффициент теплопроводности,  $x$  – координата,  $t$  – текущее время,  $\varphi_n = (1+i)(n\omega/2\alpha)^{1/2}$ ,  $\alpha$  – коэффициент тепловой диффузии. Колебания температуры образца рассмотрены для установившегося режима (решение соответствующего дифференциального уравнения при условии  $t \rightarrow \infty$ ), т.е. происходят относительно некоторой средней стационарной температуры ( $T_{\text{ст}}$ ), как показано на рисунке 1.4. Здесь необходимо отметить, что уравнения (1.35) и (1.36) определяют не абсолютную температуру тела, а изменение температуры относительно  $T_{\text{ст}}$ . Причем в уравнении (1.36) второе слагаемое учитывает стационарное изменение температуры относительно температуры окружающей среды.

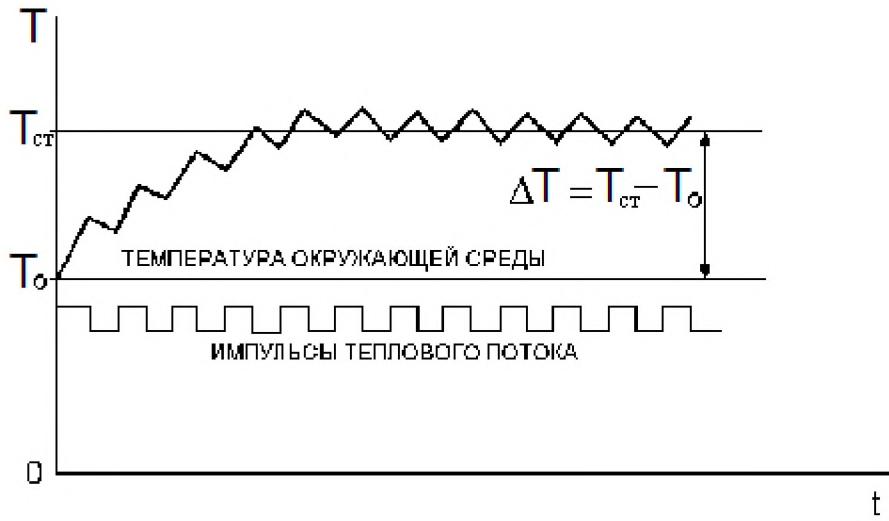


Рис.1.4. Схематическое изображение зависимости температуры образца от времени при воздействии на него прямоугольно модулированным тепловым потоком

Согласно уравнениям (1.35) и (1.36), 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 [1, 57]. Степень затухания этой волны определяется экспоненциальным множителем, поэтому глубина проникновения зависит от того, какую часть от начального значения должна принимать конечная амплитуда [57, 4]. В физических расчетах за такой критерий обычно принимают основание натурального логарифма [1, 3, 4, 57]; тогда за глубину проникновения температурной волны в кристалл ( $l$ ) принимается величина, на которой среднее изменение температуры в  $e$  раз меньше амплитудного значения:

$$l = (\alpha / \pi f)^{1/2}. \quad (1.37)$$

В технике в роли такого критерия выступает величина 0,01 (т.е. 1% от начального амплитудного значения) [3, 4]. В ряде случаев, например при анализе пироэлектрического отклика, актуален только прогреваемый слой, тогда за глубину проникновения температурной волны в кристалл ( $l_{np}$ )

принимается величина, характеризующая толщину равномерно прогреваемого однородного слоя в стационарно периодическом состоянии [3]:

$$l_{np} = (\alpha / 2\pi f)^{1/2}. \quad (1.38)$$

Как показано авторами [56], равенство нулю теплового потока (граничное условие (1.34)) при  $x = d+$  означает, что температурная волна не выходит за пределы образца, т.е. уравнения (1.35) и (1.36) получены для условия  $l < d$ .

При воздействии модулированного теплового потока в образце существуют как стационарное, так и нестационарное изменения температуры [56]. В случае прямоугольной модуляции теплового потока, стационарное изменение температуры определяется средним по периоду изменением температуры в образце (второе слагаемое в (1.36)):

$$\langle T(x) \rangle = \frac{1}{\tau_m} \int_0^{\tau_m} T(x, t) dt = \frac{W_o}{4kd} [d - x]^2. \quad (1.39)$$

Для учета переменной составляющей (первое слагаемое уравнения (1.36)) интеграл берется только по полупериоду (с пределами интегрирования от  $-\tau/2$  до  $\tau/2$  [59]):

$$\langle T(x) \rangle = \frac{1}{\tau} \int_{-\tau/2}^{\tau/2} T(x, t) dt = \frac{4W_o}{k\tau_m} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\sin^2(n\omega\tau/2)}{n\omega\tau/2} \cdot \frac{\exp(-\varphi_n x)}{\varphi_n n\omega}. \quad (1.40)$$

Анализ формул (1.39) и (1.40) показывает, что при облучении кристалла модулированным тепловым потоком в образце должен существует постоянный градиент температуры, направленный из глубины к поверхности и зависящий только от мощности падающего излучения. Тогда как переменная составляющая температурной волны, зависит не только от мощности теплового потока, но и от частоты [56].

На практике характер изменения температуры образца можно проиллюстрировать при помощи пироотклика сегнетоэлектрического

материала, который по определению пропорционален скорости изменения температуры [60, 61]:

$$I(t) = \frac{S}{h} \gamma \int_0^h \frac{\partial T(t, x)}{\partial t} dx, \quad (1.41)$$

где  $\gamma$  – пироэффективент сегнетоэлектрика,  $h$  – его толщина,  $S$  – площадь электродов,  $T(t, x)$  – распределение температуры, которое находится из решения уравнения теплопроводности (1.33) с учетом граничных условий,  $x$  – координата (в направлении, перпендикулярном поверхности, на которую воздействует тепловой поток). При воздействии на поверхность образца сегнетоэлектрика модулированного теплового потока:  $I_{\text{пиро}} = I_{\text{стаци}} + I_{\text{дин}}$ , где  $I_{\text{стаци}}$  – пироэлектрический отклик материала на квазистатическое изменение температуры,  $I_{\text{дин}}$  – на периодическое изменение. Рисунок 1.5 демонстрирует пироотклик кристалла танталата лития в момент включения модулированного теплового потока (частотой 10 Гц). Запись осуществлялась с использованием АЦП.

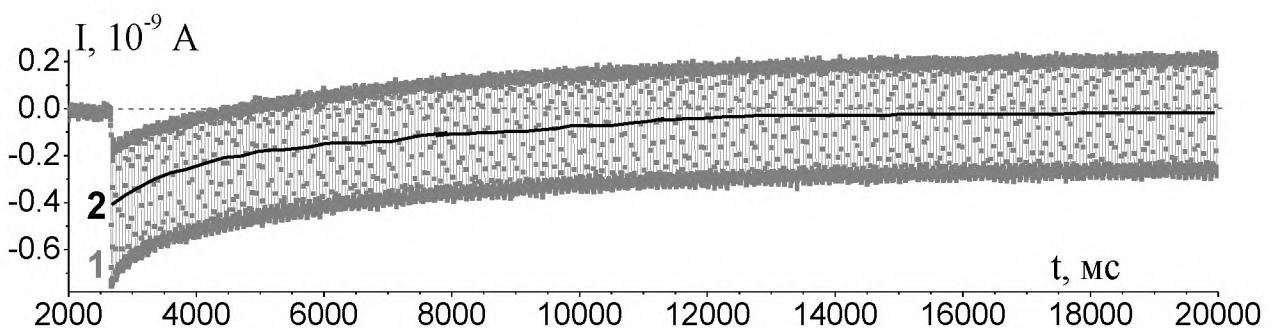


Рис. 1.5. Пироотклик кристалла танталата лития, наблюдаемый при включении модулированного источника тепла. 1 – общий пироотклик, 2 – квазистатическая составляющая.

### 1.2.2. Метод динамического пироэффекта

Как отмечалось в предыдущем параграфе, изменение температуры образца можно фиксировать в эксперименте с использованием

пироэлектрических свойств сегнетоэлектрических материалов. В общем случае под пироэлектрическим эффектом понимают изменение спонтанной поляризации полярного диэлектрика (сегнетоэлектрика) при изменении его температуры. Количественные методы исследования пироэлектрического эффекта сводятся к измерению заряда, возникающего на обкладках сегнетоэлектрического конденсатора (или электрического тока, протекающего во внешней цепи), при изменении температуры образца [60, 61]. В зависимости от способа изменения температуры различают статический, квазистатический и динамический методы [61]. В динамическом методе температура поверхности образца изменяется по периодическому закону. В качестве источника тепла чаще всего используется лампа накаливания, лазер или ИК-диод. В настоящее время наиболее распространенными являются синусоидальная и прямоугольная модуляция теплового потока [62 - 69].

## **Эксперимент**

Блок-схема установки, используемая в нашей работе для проведения экспериментов по пироэлектрическим измерениям в динамическом режиме, представлена на рисунке 1.6,а. Измерения пиротока осуществляются в режиме короткого замыкания с использованием преобразователя ток-напряжение на базе операционного усилителя (ОУ). В качестве усилителя использовался преобразователь ток-напряжение на базе микросхемы операционного усилителя OP297 с коэффициентом 250 В/мкА и полосой пропускания до 1 кГц. Источником тепла являлся полупроводниковый лазер с длиной волны 640 нм. Для избегания вклада в пироотклик внешних электромагнитных наводок, образец помещался в специальный держатель (рис. 1.6,б) Модулирование теплового потока, действующего на поверхность образца, осуществлялось в форме меандра с помощью генератора сигналов специальной формы Г6-28. Запись пиросигнала

проводилась с использованием 12-ти битного аналого-цифрового преобразователя (АЦП) с частотой дискретизации 1000 Гц.

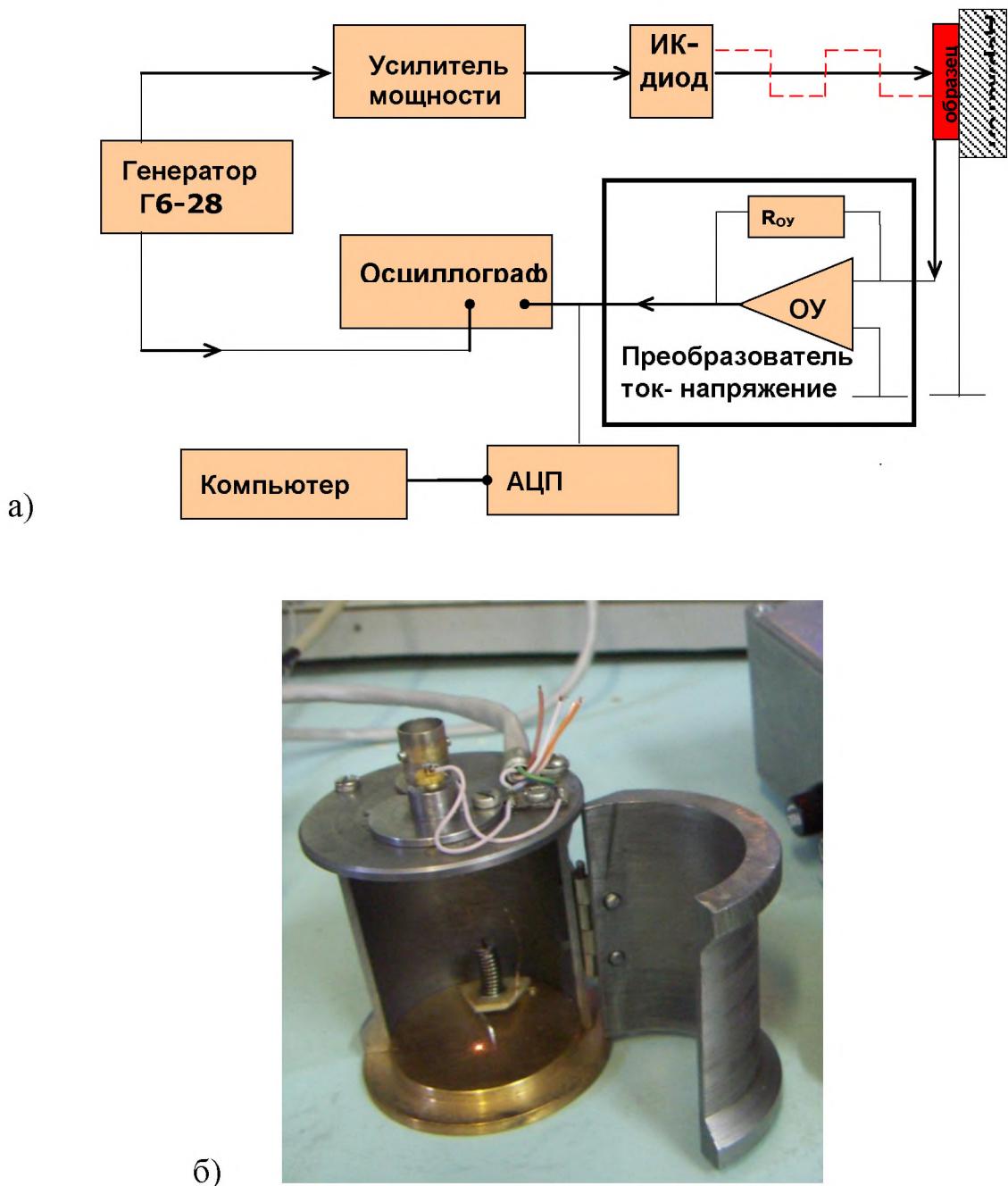


Рис. 1.6. Блок-схема установки (а) и держатель образца (б) для исследования пироэлектрического эффекта динамическим методом [61]

### ***Моделирование***

Для проведения анализа экспериментальных результатов по динамическому пироотклику на настоящее время разработан математический аппарат, позволяющий проводить математическое моделирование

пироотклика [55, 57, 61]. Форма пироотклика, т.е. зависимость пиротока от времени, рассчитывается по формуле (1.41). Т.е. в данном случае имеет место одномерная задача.

Как было показано в работе [70], если глубина проникновения температурной волны в материал ( $l$ ) не превышает  $1/3$  его толщины ( $d$ ), то для расчета пироотклика можно использовать формулу (1.36) для распределения температуры в образце сегнетоэлектрика. В случае  $l > d$ , необходимо учитывать переход температурной волны в подложку и находить распределение температуры  $T(t, x)$  с учетом прохождения тепла через многослойную систему с разными тепловыми характеристиками слоев.

Задача прохождения температурной волны через систему, состоящую из двух слоев решена авторами [63, 70]. Для нахождения распределения температуры в данной системе, необходимо решить систему из двух уравнений теплопроводности:

$$\frac{\partial T_1}{\partial t} = \alpha_1 \frac{\partial^2 T_1}{\partial x^2} \quad \text{при } x = [0, d] \\ \frac{\partial T_2}{\partial t} = \alpha_2 \frac{\partial^2 T_2}{\partial x^2} \quad \text{при } x = [d, D]$$
(1.42)

где  $\alpha_1$  – коэффициент температуропроводности материала 1-ого слоя,  $\alpha_2$  – 2-ого,  $D$  – общая толщина системы. Здесь, кроме граничных условий II рода (1.10), также используются граничные условия IV рода (1.13) и (1.14), соответствующие переходу тепла через контакт двух материалов с различными тепловыми характеристиками. В общем случае используемые граничные условия имеют вид:

$$\begin{aligned}
-k_1 \frac{\partial T_1}{\partial x} \Big|_{x=0} &= W(t) \\
k_1 \frac{\partial T_1}{\partial x} \Big|_{x=d} &= k_2 \frac{\partial T_2}{\partial x} \Big|_{x=d}, \\
T_1 \Big|_{x=d} &= T_2 \Big|_{x=d} \\
\frac{\partial T_2}{\partial x} \Big|_{x=D} &= 0
\end{aligned} \tag{1.43}$$

где  $k_1$  и  $k_2$  – коэффициенты теплопроводности материалов первого и второго слоев,  $d$  – толщина образца первого материала,  $h = D - d$  – толщина второго образца.

В результате автором [70] получены следующие уравнения для распределения температуры в первом и втором образцах соответственно:

$$\begin{aligned}
T_1(x, t, \omega) = 2W \frac{\tau}{\tau_m} \sum_{n=1}^{\infty} \left\{ \frac{\sin(n\omega\tau/2)}{n\omega\tau/2} \exp(in\omega t) \times \left[ \left[ \frac{k_2\varphi_2}{k_1\varphi_1} \operatorname{th}(\varphi_1 d) \operatorname{th}(\varphi_2 h) + 1 \right] \operatorname{ch}(\varphi_1 x) - \right. \right. \\
\left. \left. - \left[ \operatorname{th}(\varphi_1 d) + \frac{k_2\varphi_2}{k_1\varphi_1} \operatorname{th}(\varphi_2 h) \right] \operatorname{sh}(\varphi_1 x) \right] \times \left[ k_1\varphi_1 \left[ \operatorname{th}(\varphi_1 d) + \frac{k_2\varphi_2}{k_1\varphi_1} \operatorname{th}(\varphi_2 h) \right] \right]^{-1} \right\} \tag{1.44}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
T_2(x, t, \omega) = 2W \frac{\tau}{\tau_m} \sum_{n=1}^{\infty} \left\{ \frac{\sin(n\omega\tau/2)}{n\omega\tau/2} \exp(in\omega t) \times \right. \\
\left. \times \frac{\cosh[\varphi_2(d+h-x)]}{k_2\varphi_2 \cosh(\varphi_1 d) \times \sinh(\varphi_2 h) + k_1\varphi_1 \sinh(\varphi_1 d) \times \cosh(\varphi_2 h)} \right\}. \tag{1.45}
\end{aligned}$$

Здесь  $\varphi_{nj} = (1+i)\sqrt{n\omega/2\alpha_j}$ , где  $j = 1, 2$ ;  $\alpha_j$  – коэффициент температуропроводности,  $k_j$  – коэффициент теплопроводности соответствующего слоя.

Для случая, когда первый образец – однородно поляризованный сегнетоэлектрик, второй металлическая подложка, подставляя (1.44) в (1.41) имеем для пироотклика [70]:

$$I(t) = \frac{\beta_o W_o S \gamma}{c_1 d} \sum_{n=1}^{\infty} \left\{ \frac{\sin(n\omega\tau/2)}{n\omega\tau/2} \exp(in\omega t) [1 - \exp(\varphi_1 d)] \right\}. \tag{1.46}$$

Здесь  $\varphi_1 = (1+i)\sqrt{n\omega/2\alpha_1}$ , где  $\alpha_1$  – коэффициент температуропроводности,  $k_1$  – коэффициент теплопроводности,  $c_1$  – теплоемкость единицы объема сегнетоэлектрика.

### 1.2.3. Определение коэффициентов температуропроводности и теплопроводности методом динамического пироэффекта

Методика определения коэффициента тепловой диффузии с использованием пироэлектрического детектора была впервые предложена С. Ленгом [71]. В данном методе верхняя поверхность исследуемого материала, расположенного на пироэлектрическом детекторе, освещается синусоидально модулированным тепловым потоком (данный метод получил название метода модуляции лазерного излучения – The Laser Intensity Modulation Method – LIMM) [65–69]. Тепловая волна, проходя через исследуемый образец, распространяется в детекторе. Изменение температуры в пироэлектрическом кристалле детектора вызывает изменение поляризации, что приводит к протеканию пироэлектрического тока во внешней цепи. С помощью синхронного усилителя (Lock-In amplifier) регистрируется амплитуда пироэлектрического тока, идущего с детектора, и разность фаз между падающим на исследуемый образец тепловым потоком и пиротоком. С использованием методов математического моделирования, производится расчет частотной зависимости пиротока и разности фаз между падающей на образец синусоидально модулированной тепловой волной и пирооткликом. Коэффициент тепловой диффузии исследуемого образца подбирают таким образом, чтобы рассчитанная кривая частотной зависимости разности фаз совпадала с экспериментальной [71].

Авторами [54, 72] было предложено использовать для определения коэффициента температуропроводности метод прямоугольной тепловой волны (TSWM – Thermal Square Wave Method at single-frequency), когда

поверхность образца нагревается прямоугольно модулированным тепловым потоком. В отличии от LIMM метода, позволяющего исследовать только тонкопленочные материалы, данный метод позволяет проводить оценку коэффициентов тепловой диффузии (температуропроводности) и теплопроводности объемных несегнетоэлектрических материалов, расположенных на сегнетоэлектрическом кристалле [54, 72, 73]. По сравнению с LIMM методом, TSWM имеет более простой математический аппарат. Это обусловлено тем, что, согласно [74], в условии прямоугольной модуляции теплового потока, отсутствует сдвиг фаз между тепловым потоком и средним изменением температуры (рис. 1.7), а, следовательно, и пирооткликом.

Поскольку понятие тонкопленочный и объемный материал достаточно условно, проведем следующее уточнение. Под тонкопленочным материалом в данном случае понимается то, что толщина пленки не более  $1/10$  толщины пироэлектрического детектора. Такое ограничение обусловлено используемым в LIM методе математического аппарата [67–69, 75–77], в частности оно обусловлено поведением сканирующей функции [67].

В случае TSW метода толщина исследуемого материала ограничивается только условием прохождения температурной волны через материал (формула (1.37)) и ее выходом в пироэлектрический детектор. Здесь более важно соотношение толщины образца сегнетоэлектрика, используемого в эксперименте и глубины проникновения в него температурной волны (т.е. частоты модуляции теплового потока). Так, согласно [70] при использовании в пироэлектрических исследованиях прямоугольно модулированного теплового потока, пироотклик однородно поляризованного сегнетоактивного материала повторяет его форму, если глубина проникновения температурной волны в образец ( $l$ ) меньше одной трети толщины образца ( $h$ )

$$l < \frac{1}{3}h, \quad (1.47)$$

в противном случае наблюдается так называемый «пленочный» отклик [56].

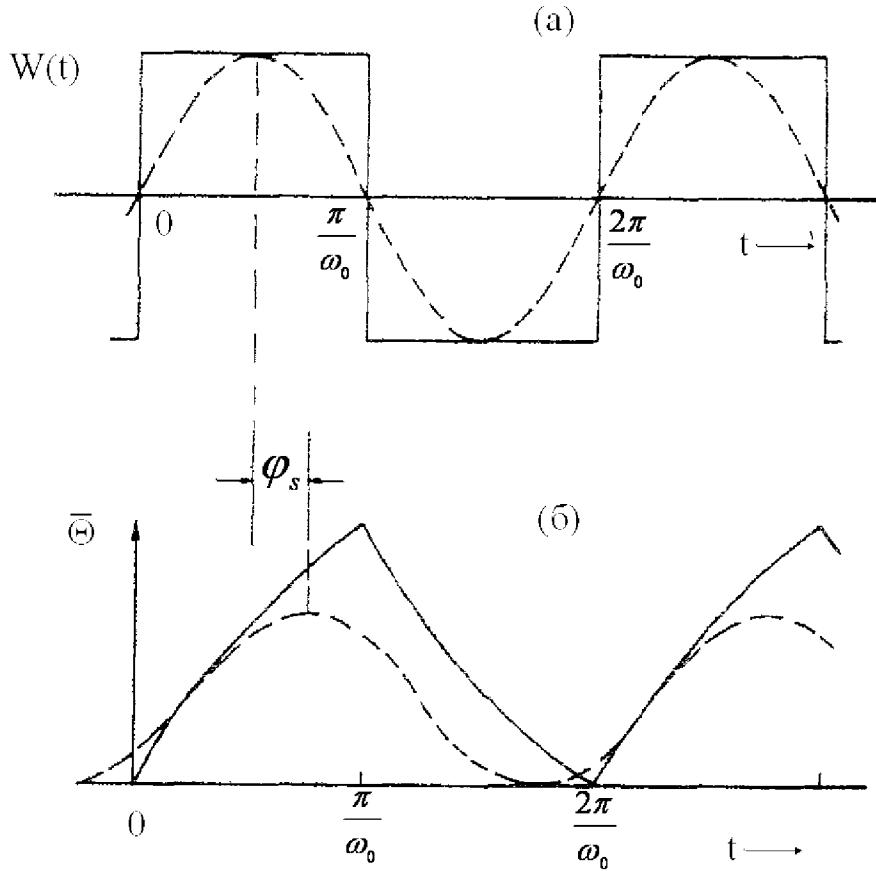


Рис. 1.7. (а) Синусоидальная и прямоугольная времененная модуляция формы импульса для падающего излучения. (б) Соответствующая форма модуляции средней температуры. В случае синусоидальной модуляции показан сдвиг фаз  $\phi$  [74].

Авторы [78] отмечают, что пироотклик повторяет форму тепловых импульсов, когда частота модуляции теплового потока ( $\omega = 2\pi f$ ) много больше обратного времени термической релаксации ( $\tau_r$ ) [79]:

$$\frac{1}{\tau_r} \equiv \omega = \frac{2\alpha}{l^2}, \quad (1.48)$$

где  $\alpha$  – коэффициент тепловой диффузии. В контексте формулы (1.48), глубина проникновения температурной волны в вещество (1.37) может интерпретироваться как длина термической релаксации.

Авторами [54, 70, 72] предложен метод определения тепловых характеристик несегнетоэлектрических твердотельных материалов, в основе которого лежат измерения пироэлектрического тока, индуцированного в сегнетоэлектрическом кристалле, на который помещен несегнетоэлектрический материал, с помощью прямоугольно модулированного теплового потока (т.е. при периодическом изменении температуры образца) (рис. 1.8).

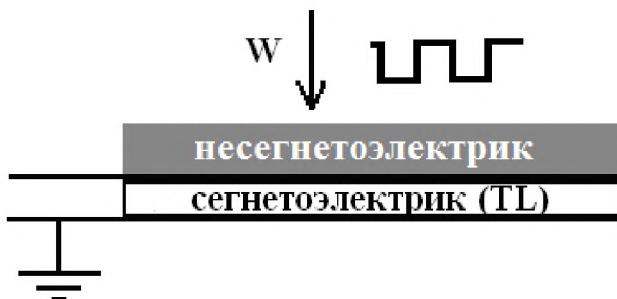


Рисунок 1.8. Схема регистрации пироотклика при измерении коэффициентов температуропроводности и теплопроводности TSM методом.

В эксперименте в качестве сегнетоэлектрического кристалла авторами [72] предложено использовать кристалл танталата лития (TL). Данный выбор обусловлен тем, что данный материал имеет стабильную, однородную по толщине спонтанную поляризацию, которую практически невозможно изменить воздействием внешнего поля или температурного градиента. Тепловые характеристики  $\text{LiTaO}_3$  приведены в таблице 1.3.

Для нахождения распределения температуры в системе, представленной на рисунке 1.8 необходимо решить систему (1.42) с учетом граничных условий (1.43). В данном случае первый слой (толщиной  $d$ ) – несегнетоэлектрический материал, второй (толщиной  $h$ ) – сегнетоэлектрик (TL). Таким образом, распределение температуры в сегнетоэлектрике описывается уравнением (1.45).

Таблица 1.3

## Характеристики кристалла танталата лития

Плотность ( $\rho$ ), г/см <sup>3</sup>	7.45[9]
Удельная теплоемкость ( $c$ ), Дж/г·К	0.43[9]
$\rho c$ , Дж/см <sup>3</sup> ·К	3.2[9]
Теплопроводность ( $\kappa = \alpha \rho c$ ), Вт/м·К	2.53
Тепловая диффузия ( $\alpha$ ). м <sup>2</sup> /с	$7,6 \cdot 10^{-7}$ [10]
Пирокоэффициент ( $\gamma$ ), $10^{-4}$ Кл/м <sup>2</sup> ·К	1.6 [9]

Пироотклик находится из уравнения (1.41) с учетом (1.45) и следующего распределения пирокоэффициента в системе несегнетоэлектрик – сегнетоэлектрик (кристалл танталата лития ( $TL$ )):

$$\gamma(x) = \begin{cases} 0, & x \in [0; d] \\ \gamma_{TL}, & x \in ]d; d+h] \end{cases} \quad (1.49)$$

Для пироотклика однородно поляризованного образца получаем (полагая  $\tau = \tau_m / 2$ ):

$$I_{TL} = \frac{S\beta_0 W_0 \gamma_{TL}}{h \cdot c_2} \operatorname{Re} \left\{ \sum_{n=1}^{\infty} \left\{ \frac{\sin(n\omega\tau/2)}{n\omega\tau/2} \exp(in\omega t) \times \right. \right. \\ \left. \left. \times \frac{\sinh[\varphi_2 h]}{\cosh(\varphi_1 d) \times \sinh(\varphi_2 h) + \frac{k_1 \varphi_1}{k_2 \varphi_2} \sinh(\varphi_1 d) \times \cosh(\varphi_2 h)} \right\} \right\}. \quad (1.50)$$

Расчетные формы пироотклика кристалла  $TL$  в зависимости от значений коэффициентов теплопроводности и температуропроводности материала, через который проходит температурная волна, представлены на рис. 1.9 и 1.10. Расчет проведен по формуле (1.50) соответственно для частот модуляции теплового потока 0,1 и 1 Гц. Анализ расчетных форм и величины пироотклика показывает, что его значение (при прочих равных условиях) тем

больше, чем меньше значение коэффициента теплопроводности (рис. 1.9,а и 1.10 (кривые 1 – 3)). При уменьшении значения коэффициента температуропроводности имеет место обратная зависимость – величина пироотклика также уменьшается (рис. 1.9,б и 1.10 (кривые 2, 4, 5)). В тоже время, если изменение значения коэффициента теплопроводности изменяет только величину пироотклика, то уменьшение коэффициента температуропроводности ведет и к изменению его формы – увеличивается «завал», наблюдаемый вначале отклика (на рис. 1.9 отмечено пунктиром). Необходимо отметить, что форма пироотклика существенным образом зависит от частоты модуляции теплового потока, которая, согласно формуле (1.48) определяет длину термической релаксации. Следовательно, в эксперименте необходимо соблюдение условия, чтобы длина термической релаксации температурной волны была больше толщины исследуемого материала.

Таким образом, измерение пироотклика при прохождении температурной волны через материал, помещенный на сегнетоэлектрик, дает возможность анализировать динамическую температуропроводность (т.е. температуропроводность, обусловленную прохождением через вещество температурной волны).

Поскольку при помещении несегнетоэлектрического материала на сегнетоэлектрик, температурная волна, вызывающая пироотклик, вначале проходит через исследуемый материал, то сравнение экспериментальных форм пироотклика с расчетными, позволяет оценить величину коэффициента температуропроводности и теплопроводности материала, через который проходит температурная волна. Различие во влиянии значений коэффициентов теплопроводности и температуропроводности на форму пироотклика (рис.1.9) позволяет варьировать при расчете два параметра, а именно – значения коэффициентов теплопроводности и температуропроводности.

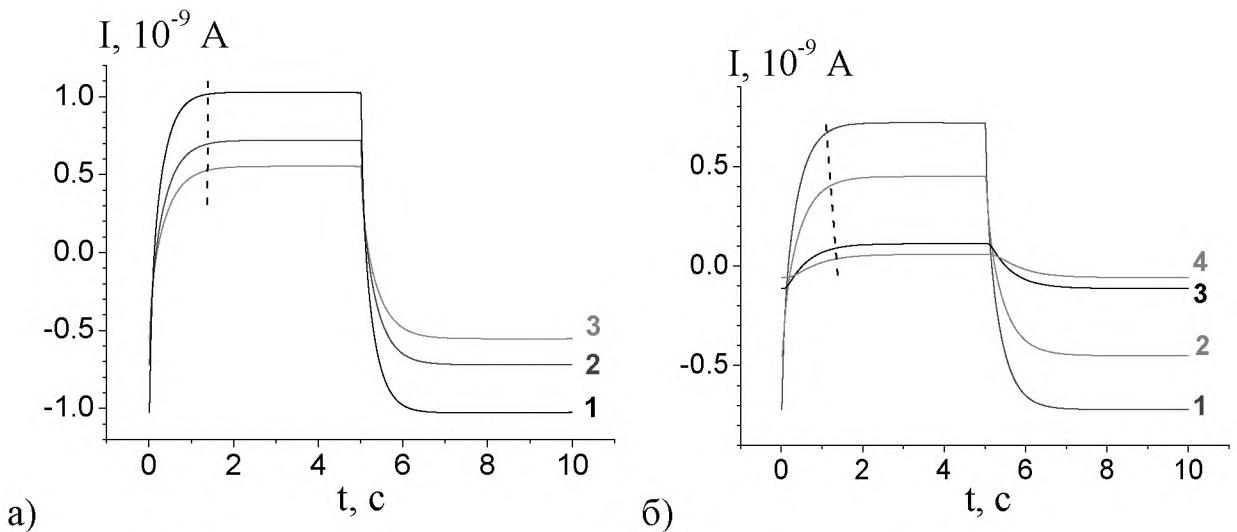


Рис. 1.9. Расчетные формы пироотклика TL для  $f=0,1$  Гц. а – при постоянном значении коэффициента температуропроводности ( $10 \cdot 10^{-6}$  м<sup>2</sup>/с) и значениях коэффициента теплопроводности: 1 – 20, 2 – 40, 3 – 60 Вт/м·К; б – при постоянном значении коэффициента теплопроводности (40 Вт/м·К) и значениях коэффициента температуропроводности: 1 –  $10 \cdot 10^{-6}$ , 2 –  $5 \cdot 10^{-6}$ , 3 –  $1 \cdot 10^{-6}$ , 4 –  $0,5 \cdot 10^{-6}$  м<sup>2</sup>/с. Толщина образца, помещенного на TL – 1,2 мм. [73]

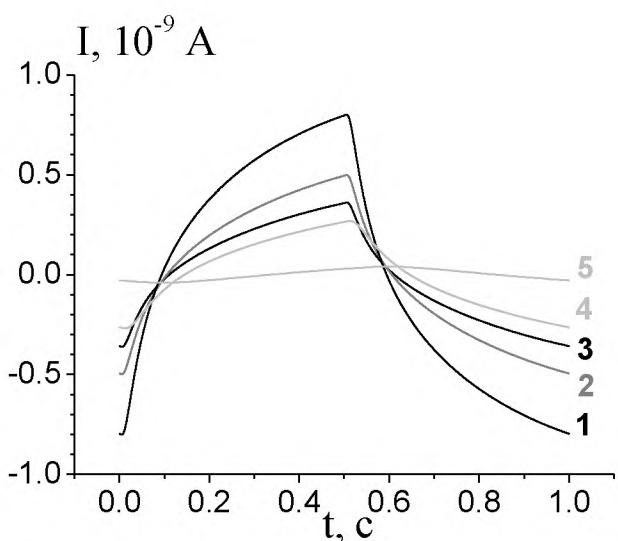


Рис. 1.10. Расчетные формы пироотклика TL для  $f=1$  Гц. Кривые 1 – 3  $\alpha = 10 \cdot 10^{-6}$  м<sup>2</sup>/с,  $k = 20$  (1), 40 (2) и 60 (3) Вт/м·К, кривые 4 и 5  $k = 40$  Вт/м·К,  $\alpha = 5 \cdot 10^{-6}$  (4) и  $1 \cdot 10^{-6}$  (5) м<sup>2</sup>/с. Толщина образца, помещенного на TL – 1,2 мм.

## **ГЛАВА 2. РАСПРОСТРАНЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ВОЛНЫ В ТВЕРДОМ ТЕЛЕ**

Для понимания процессов переноса тепла и распространения температурных волн в различных средах, необходимо четко представлять механизмы распространения температурных волн в веществе. Так, воздействие оптического и инфракрасного излучения на вещество приводит к дополнительному эффекту – нагреву поверхности с дальнейшим распространением тепла вглубь материала. Существующие на настоящий момент подходы к распространению тепла разработаны для полуограниченных тел. В тоже время, используемые на практике структуры имеют конечные толщины. При этом необходимо учитывать, что глубина проникновения теплового потока (или температурной волны) в вещество не зависит от природы нагрева поверхности. Это может быть как внешнее электромагнитное излучение (оптическое, инфракрасное) так и непосредственный контакт с нагреваемым телом (в стационарном или динамическом режимах).

В этом аспекте проблема распространения температурных волн в твердом теле принимает особое научное значение в свете выявления и анализа особенностей проникновения температурных волн в структуры конечных размеров и формирования в них тепловых полей.

### **2.1. Распространение температурной волны в веществе в зависимости от способа модуляции**

Для понимания процессов происходящих в твердом теле при воздействии на его поверхность модулированного теплового потока, представляет интерес проведение сравнительного анализа распространения температурных волн в твердом теле при различных способах модуляции теплового потока: синусоидальной и прямоугольной (в форме меандра) модуляции [A4].

С использованием формул (1.35) и (1.36) был произведен расчет зависимости изменения температуры образца диэлектрического материала ( $k \sim 0,6$  Вт/м·К) от времени (для фиксированной глубины) – рис. 2.1, и от толщины (для фиксированного момента времени) – рис. 2.2. При расчете рассматривался один период модуляции с частотой 10 Гц и толщиной образца  $d = 1$  мм. Это соответствует глубине проникновения температурной волны ( $l$ ) 0,1 мм ( $d/10$ ) и толщине прогреваемого слоя ( $l_{np}$ ) 0,06 мм.

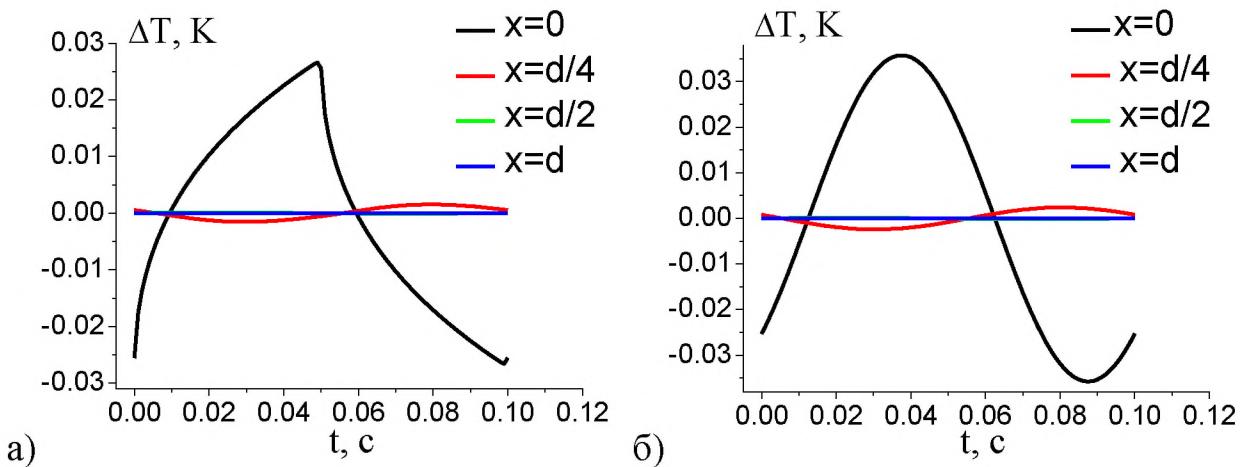


Рис. 2.1. Зависимость изменения температуры от времени на разной глубине образца. а – прямоугольная модуляция, б – синусоидальная модуляция теплового потока.  $W_o = 80$  мВт/см<sup>2</sup>

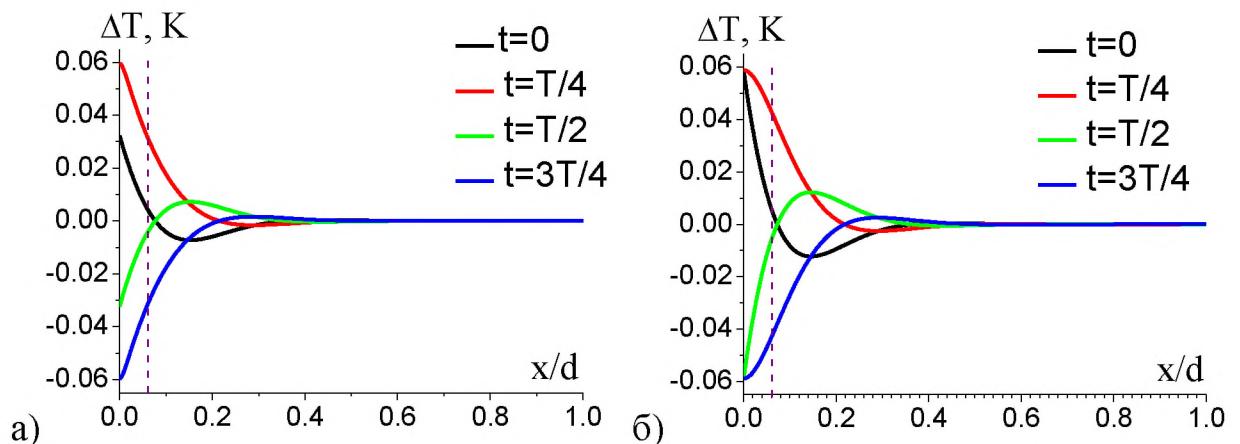


Рис. 2.2. Зависимость изменения температуры от глубины образца для разных моментов времени. а – прямоугольная модуляция, б – синусоидальная модуляция теплового потока.  $W_o = 80$  мВт/см<sup>2</sup>

Как видно из представленных расчетов, различия между случаями прямоугольной и синусоидальной модуляции теплового потока имеют место только непосредственно на поверхности образца, на которую воздействует тепловой поток – т.е. в начальный момент воздействия теплового импульса.

Для выявления причин такого поведения температурной волны, рассмотрим скорость изменения температуры  $Q = \partial T(x, t) / \partial t$  [A1]. Для синусоидальной  $Q_{\sin}$  и прямоугольной  $Q_{\text{пр}}$  модуляции теплового потока соответственно имеем:

$$Q_{\sin}(x, t) = \frac{W_o}{k} \frac{\exp(-\varphi \cdot x)}{\varphi} i\omega \exp(i\omega t), \quad (2.1)$$

$$Q_{\text{пр}}(x, t) = \frac{2W_o}{k} \left( \frac{\tau}{T_m} \right) \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\sin(n\omega\tau/2)}{n\omega\tau/2} i n \omega \exp(in\omega t) \frac{ch[\varphi_n(d-x)]}{\varphi_n sh(\varphi_n d)}, \quad (2.2)$$

Соответствующие расчетные графики зависимости скорости изменения температуры от времени для различных глубин представлены на рисунке 2.3.

Как можно видеть, скорость изменения температуры отлична от нуля только на нагреваемой поверхности. В тоже время если для случая синусоидальной модуляции теплового потока она имеет не нулевое значение в течение всего периода модуляции, то при прямоугольной модуляции, она отлична от нуля только в начальный момент прямоугольного импульса.

Из проведенных расчетов видно, что в целом характер распространения температурной волны в веществе не зависит от формы модулированного теплового потока – прямоугольная или синусоидальная, с помощью которого осуществляется нагрев поверхности.

Различие изменения температуры вблизи нагреваемой поверхности образца обусловлено тем, что в случае прямоугольной модуляции теплового потока скорость нагрева поверхности является линейной функцией времени, а синусоидальной – гармонической (рис. 2.3). В обоих случаях (рис. 2.2) колебания температуры на граничной поверхности твердого тела распространяются вглубь среды в виде быстро затухающих температурных

волн (рис. 2.1 и 2.2). На глубине, большей  $l_{np}$  (на рис. 2.2. отмечено вертикальной пунктирной прямой), колебания происходят в противофазе с колебаниями температуры вблизи поверхности.

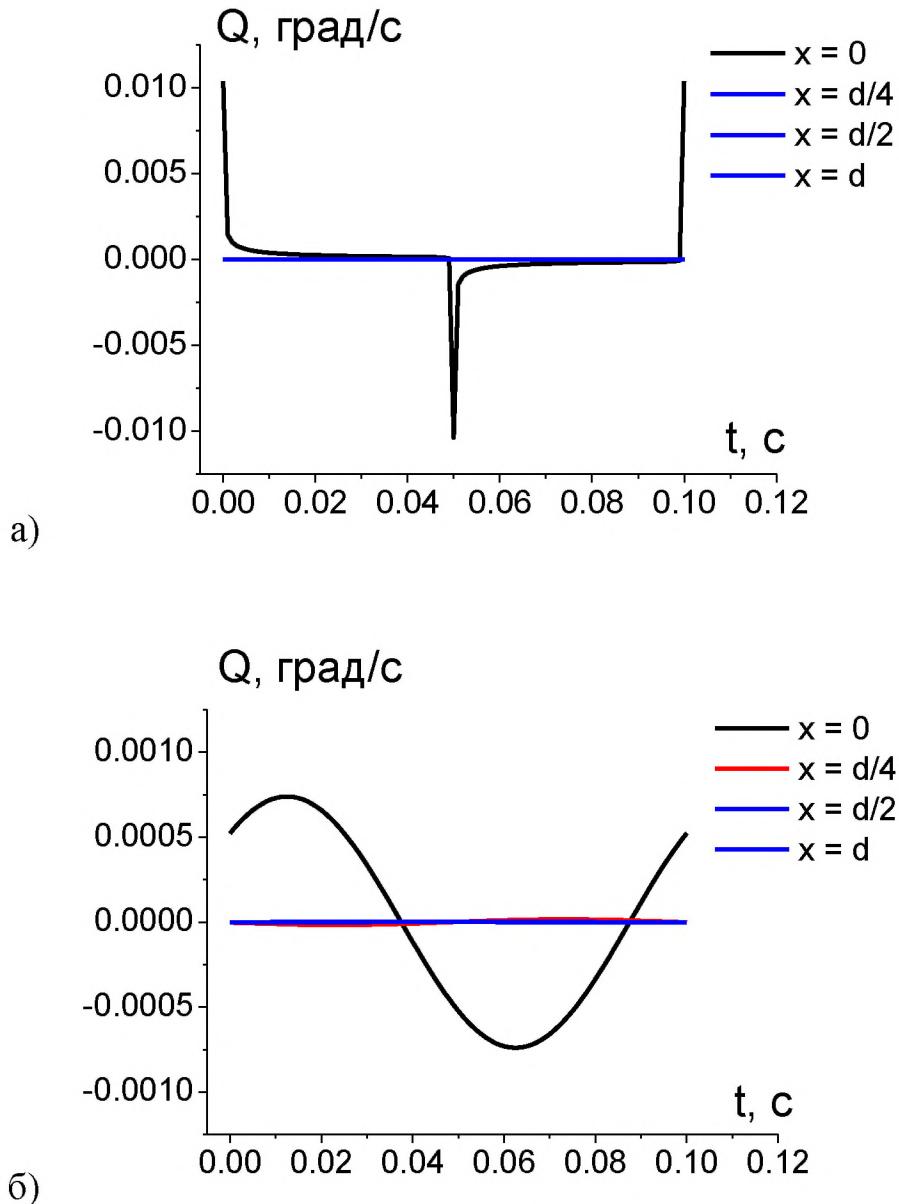


Рис. 2.3. Зависимость скорости изменения температуры от времени на разной глубине образца. а – прямоугольная модуляция, б – синусоидальная модуляция теплового потока.  $W_o = 80 \text{ мВт/см}^2$

## 2.2. Зависимость распространения температурной волны от тепловых свойств вещества

Рассмотрим зависимость стационарной (1.39) и нестационарной (1.40) составляющих изменения температуры от типа материала (т.е. от его теплофизических характеристик – коэффициента теплопроводности  $k$  и температуропроводности  $\alpha$ ) и его толщины ( $d$ ).

Расчет среднего по периоду модуляции распределения температурного поля в образце (формула (1.39)) показал, что оно не зависит от частоты модуляции теплового потока. Из (1.39) можно определить стационарное изменение температуры кристалла при воздействии на него тепловым потоком, проведя усреднение по толщине образца:

$$\Delta T = \frac{1}{d} \int_0^d \langle \Theta(x) \rangle dx = \frac{W_o d}{12k} . \quad (2.3)$$

Согласно (2.3), среднее изменение температуры образца ( $\Delta T$ ) при воздействии на него модулированным тепловым потоком, не должно зависеть от частоты модуляции теплового потока и определяется только плотностью теплового потока, коэффициентом теплопроводности материала и толщиной образца. В то же время оценка стационарного изменения температуры по формуле (2.3), т.е. проведение усреднения по всей толщине образца, является довольно приближенной, поскольку, как отмечалось выше, температурная волна, проникающая в кристалл, прогревает только определенный слой толщиной  $l_{np}$  (1.38).

Действительно, исследования пироотклика кристалла tantalата лития (толщиной 1 мм) в динамическом режиме на разных частотах модуляции теплового потока показали, что при **одинаковой мощности** ИК-диода, величина пироотклика в начальный момент полупериода тем больше, чем меньше частота модуляции (рис. 2.4, а). Расчет пиротока для разных частот модуляции теплового потока (при расчете использовались соответствующие

эксперименту (рис. 2.4, а) параметры для кристалла танталата лития) по формуле (1.46) показал аналогичный результат (рис. 2.4, б).

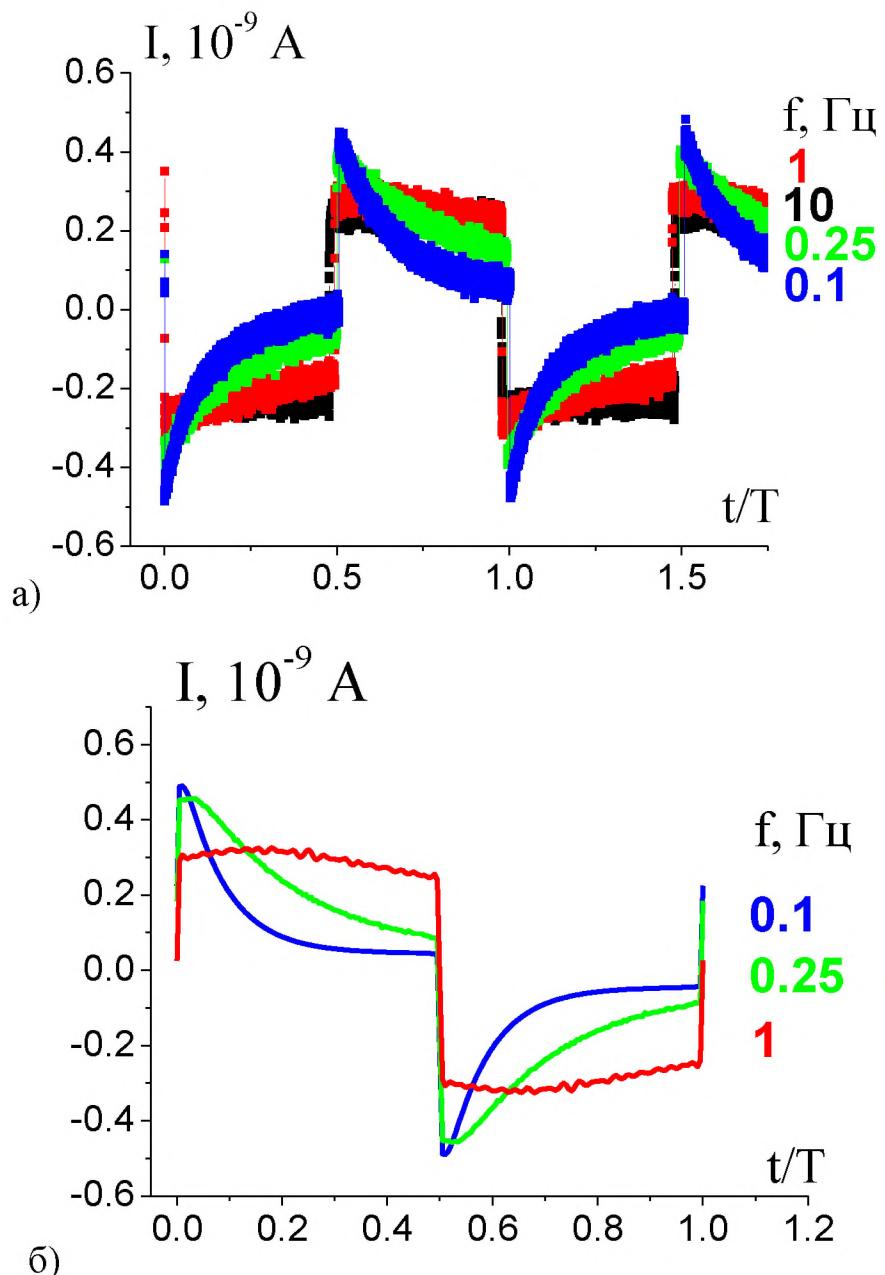


Рис. 2.4. Экспериментальные (записанные на АЦП) (а) и расчетные (б) формы пироотклика кристалла танталата лития толщиной 1 мм при различных частотах модуляции теплового потока. По оси абсцисс отложен приведенный период.

Заметные отличия наблюдаются при частоте модуляции менее 5 Гц. Уменьшение пироотклика к концу полупериода (рис. 2.4) на сравнительно низких частотах означает, что для этих частот выполняется условие  $l > 1/3 d$ .

Интересно отметить, что авторами [55, 56] показано, что для кристаллов tantalата лития толщиной 1 мм, частота 5 Гц соответствует глубине проникновения температурной волны (1.37) на 1/3 толщины образца (d), а длина температурной волны равна толщине образца.

Поскольку, как следует из результатов, представленных на рис.2.4, при этой частоте происходит изменение величины пироотклика, данную частоту можно определить как «критическую», которая определяется с учетом (1.37):

$$f \approx \frac{\alpha}{2\pi(d/3)^2}. \quad (2.4)$$

Поскольку при количественном расчете в формуле для пирокоэффициента [60, 61] фигурирует мощность теплового потока, полученный результат означает, что при количественном определении пиротока в динамическом режиме с использованием частот ниже «критической», необходимо вносить соответствующие корректирующие поправки по величине мощности источника теплового потока.

В классическом подходе распространения тепла (уравнение Фурье) коэффициенты теплопроводности и температуропроводности являются константами, описывающими свойства среды, в связи с этим представляет интерес сравнить температурные поля в образцах с различными значениями тепловых коэффициентов [A1]. Хорошо известно [2], что тепловые характеристики металлов и диэлектриков различаются на несколько порядков, поэтому для сравнительного анализа были выбраны эти классы материалов.

На рисунке 2.5 представлен расчет температуры для диэлектрика ( $k = 0,65 \text{ Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$ ) и металла ( $k = 85 \text{ Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$ ) проведенный по формуле (1.36) для тепловых потоков разной мощности. При расчете геометрические

параметры образцов и мощность теплового потока в обоих случаях использовались одинаковые. Таким образом, различие в величине изменения температуры определяется только тепловыми характеристиками материала, через который проходит температурная волна. Как можно видеть из результатов проведенных расчетов (рис. 2.5), при одинаковом ходе зависимостей, для металла изменение температуры почти на два порядка меньше, чем для диэлектрика.

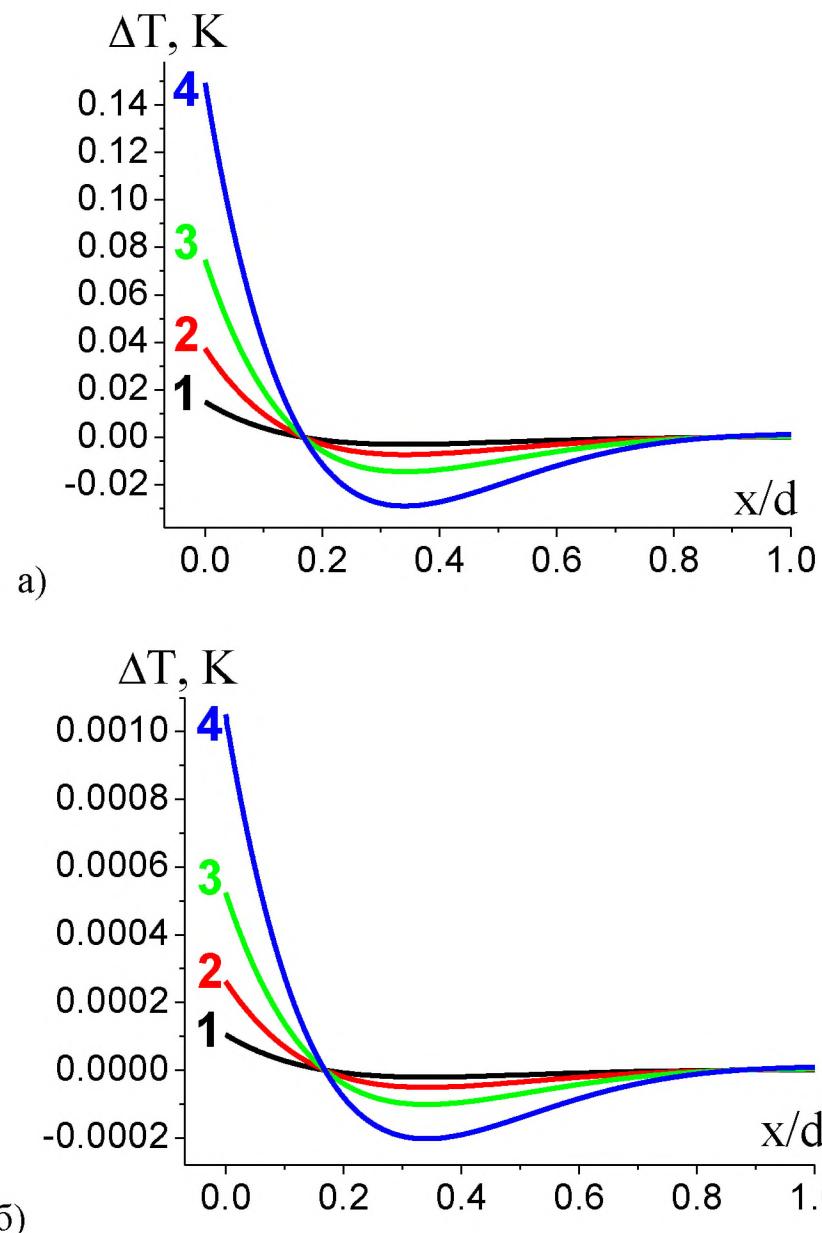


Рис. 2.5. Распределение температуры по толщине образца диэлектрика (а) и металла (б) при воздействии на образец тепловых потоков плотностью: 20 (1), 50 (2), 100 (3) и 200 (4) мВт/см<sup>2</sup>

Согласно [1], при периодическом изменении температуры поверхности, температура в глубине и на тыльной поверхности образца изменяется обратно пропорционально коэффициенту теплопроводности. Таким образом, очевидно, что значительно меньшее изменение температуры металлов при периодическом изменении температуры их поверхности по сравнению с диэлектриком, обусловлено в первую очередь в большей величине коэффициента теплопроводности металла. В этом заключается основное отличие динамической теплопроводности от статической, когда тепло распространяется только за счет присутствия градиента температуры (т.е., согласно «классическим» представлениям передается от более нагретого тела к более холодному).

# ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ ДИНАМИЧЕСКОЙ ТЕМПЕРАТУРОПРОВОДНОСТИ И ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ

## 3.1. Апробация метода на сплавах стали и меди.

Для апробации метода по определению тепловых характеристик материалов пироэлектрическим методом, разработанным авторами [54, 70, 72], были выбраны сплавы меди и стали, для которых в литературе имеются соответствующие значения коэффициента температуропроводности и теплопроводности, измеренные в статическом режиме [2]. Исследования проводились по методике, описанной в п.1.2.2 и 1.2.3.

Согласно рис.1.8, при помещении несегнетоэлектрического материала на сегнетоэлектрик, температурная волна, вызывающая пироотклик, вначале проходит через исследуемый материал, а пироток снимается с нанесенных на кристалл TL серебряных электродов (рис. 3.1а). В тоже время, если в качестве несегнетоэлектрического материала использовать металлический образец, то он может служить верхним электродом (рис.3.1б). При таком съеме электрического сигнала, «лапка» держателя обеспечивает прижим, и, как следствие, плотный тепловой контакт, исследуемого образца к образцу танталата лития.

Образец TL имел толщину  $h = 1$  мм и размер  $10 \times 10$  мм, образцы стали и меди были изготовлены в форме шайб диаметром 15 мм и толщиной  $d = 1,2$  мм.

Пироотклик кристалла TL, наблюдаемый на частоте 0,1 Гц, имеет форму «пленочного» отклика (рис.3.2, кривая 1). Это означает, что температурная волна проходит на всю толщину образца. После помещения на образец TL образца стали или меди, форма пироотклика изменяется (рис.3.2, кривые 2, 3), становится более прямоугольной. Ее вид свидетельствует о том, что температурная волна, проходя через систему, не проникает в кристалл TL глубже, чем на 1/3 его толщины. Как известно [1,

61], в случае модулированного изменения температуры, величина пироэлектрического тока прямо пропорциональна мощности теплового потока ( $W$ ), нагревающего поверхность образца и обратно пропорциональна коэффициенту теплопроводности ( $k$ ) формула (1.36).



а)



б)

Рис. 3.1. Фотография держателя с исследуемыми образцами а – непроводящий, б - сталь.

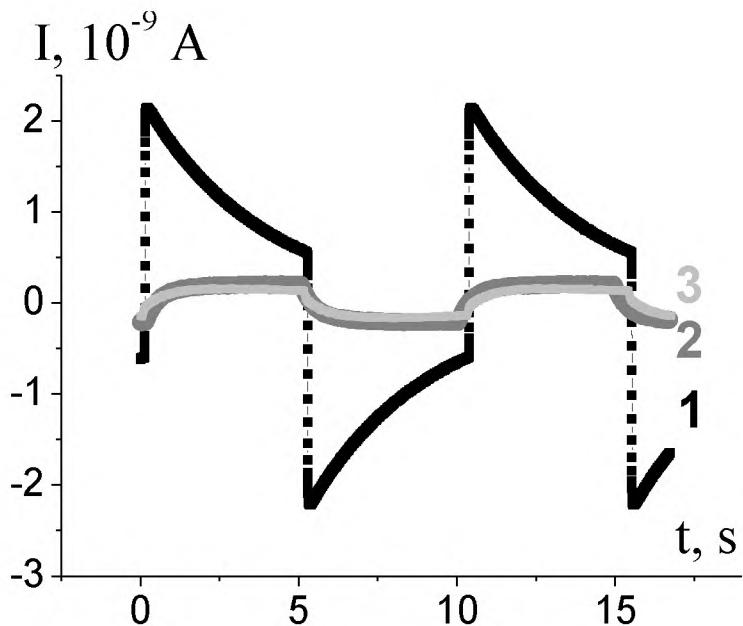


Рис. 3.2. Пироотклик кристалла tantalата лития, когда модулированный тепловой поток непосредственно воздействует на поверхность образца TL (кривая 1); при прохождении температурной волны через образец стали (кривая 2) или меди (кривая 3). Частота модуляции теплового потока  $f = 0.1$  Гц

Согласно литературным данным [2], коэффициент теплопроводности меди ( $k = 390$  Вт/м·К) в несколько раз больше, чем у стали ( $k \sim 40$  Вт/м·К). Таким образом, поскольку в эксперименте пироотклик кристалла TL меньше, когда температурная волна проходит через образец меди, то естественно предположить, что именно величина коэффициента теплопроводности материала, помещаемого на сегнетоэлектрик, определяет величину пироотклика последнего, что полностью согласуется с расчетами (рис. 1.9,а).

Анализ формы и величины пироотклика TL был проведен с использованием формулы (1.50). В процессе расчета варьировалось два параметра – коэффициенты теплопроводности и температуропроводности материала, через который проходит температурная волна [A2].

Результаты сравнения форм пироотклика кристалла TL, наблюдаемых в эксперименте, с рассчитанными по формуле (1.50), для случая прохождения температурной волны через образец стали, представлены на рис. 3.3.

Значение коэффициента теплопроводности, при котором расчетные формы пироотклика при прохождении температурной волны через образец стали соответствуют экспериментально наблюдаемым, совпадает со справочными данными для стали ( $40 \text{ Вт}/\text{м}\cdot\text{К}$ ). В тоже время значения коэффициента температуропроводности, полученные в результате расчета ( $1,4 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$  для  $f = 0,1 \text{ Гц}$  и  $2,0 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$  для  $f = 1 \text{ Гц}$ ), в несколько раз меньше справочных данных ( $11,5 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$  [2]).

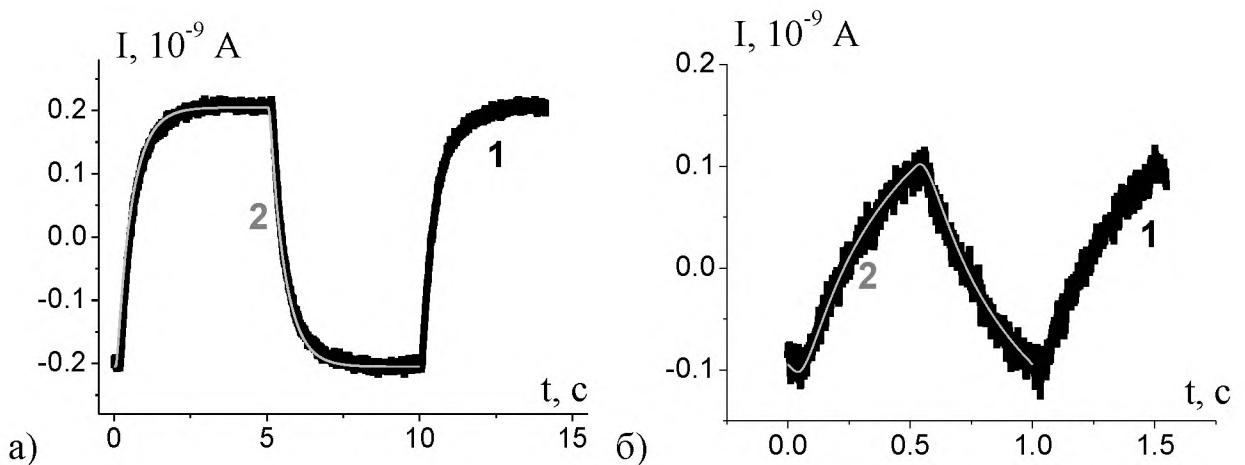


Рис. 3.3. Экспериментальные (кривые 1) и расчетные (кривые 2) формы пироотклика TL, при прохождении температурной волны через образец стали  
а)  $f = 0,1 \text{ Гц}$ ,  $\alpha = 1,4 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$ ; б)  $f = 1 \text{ Гц}$ ,  $\alpha = 2,0 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$ .

Интересно отметить, что при прохождении температурной волны через образец меди величина пироотклика кристалла TL, и, следовательно, количество дошедшего до него тепла, в случае, когда образец меди помещался на серебряный электрод (толщиной менее 1 мкм), напылённый на TL, значительно меньше, чем когда медь являлась единственным электродом (рис. 3.4, кривые 1, 2). Расчетные и экспериментальные формы пироотклика, при табличном значении коэффициента теплопроводности ( $k = 390 \text{ Вт}/\text{м}\cdot\text{К}$ ),

совпадают для случая, когда медь являлась единственным электродом (рис. 3.4, кривая 4). При прохождении температурной волны через образец стали, подобной зависимости величины пироотклика от наличия серебряного электрода на границе раздела сталь – кристалл TL обнаружено не было.

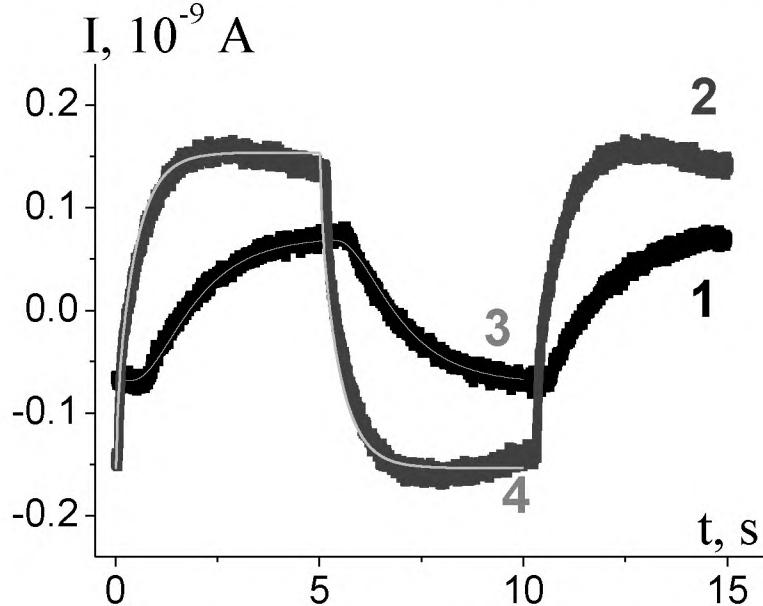


Рис. 3.4. Экспериментальные (кривые 1, 2) и расчетные (кривые 3, 4) формы пироотклика TL, при прохождении температурной волны через образец меди. Кривая 1 – температурная волна проходила через систему Cu–Ag, 2 – только через Cu. Расчет: кривая 3 –  $\alpha = 0,15 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$ ,  $k = 13 \text{ Вт}/\text{м}\cdot\text{К}$ ; кривая 4 –  $\alpha = 10 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$ ,  $k = 390 \text{ Вт}/\text{м}\cdot\text{К}$ ,  $f = 0,1 \text{ Гц}$

Введем коэффициент прохождения температурной волны через границу медь – серебро ( $\rho_{Cu-Ag}$ ) как

$$\rho_{Cu-Ag} = \frac{W_{nad}}{W_{nproc}} = \frac{I_{Cu-Ag}}{I_{Cu}}. \quad (3.1)$$

Здесь  $I_{Cu-Ag}$  – пироток наблюдаемый при помещении образца меди на серебряный электрод,  $I_{Cu}$  – когда медный образец является единственным электродом. Согласно эксперименту имеем  $\rho = 0,47$ . Таким образом, через раздел медь – серебряный электрод проходит только 47% мощности температурной волны.

Рассмотри возможную причину расхождения значений коэффициента температуропроводности полученных при динамическом прохождении тепла через материал со статическими данными. Коэффициент температуропроводности, характеризующий процесс установления градиента температуры в направлении теплового потока, есть, по сути, коэффициент в уравнении теплопроводности (уравнение Фурье), которое характеризует установившийся тепловой процесс. Существующие на настоящий момент методики определений коэффициента температуропроводности опираются на измерении тепла, при прохождении через материал одиночного теплового импульса, или расчете на основании формулы (1.1), связывающей три тепловые характеристики.

В проводимых экспериментах имеет место динамическое прохождение тепла через образец – т.е. распространение в материале температурной волны, с одновременным наличием в образце стационарного градиента температуры [48]. Здесь может иметь место взаимодействие температурной волны с фононной и электронной подсистемами, что и является причиной меньшего значения коэффициента температуропроводности, измеряемого в динамическом режиме, по сравнению со статическим (при распространении в веществе одиночного теплового фронта).

Полученные результаты свидетельствуют о различных механизмах температуропроводности при динамическом и статическом прохождении тепла через материал [A2].

### **3.2 Исследование тепловых характеристик графита**

Исследовались образцы графита плотностью 1.7 г/см<sup>3</sup>. Образцы представляли собой пластины квадратной (10 × 10 мм) и дискообразной формы (диаметр 10 мм) толщиной 1.5 мм. Их тепловые характеристики были определены в статическом режиме на анализаторе температуропроводности и теплопроводности XFA 500LT фирмы Linseis Messgeraete GmbH (Германия)

(коэффициенты теплоемкости  $c = 0.608 \text{Дж/г}\cdot\text{К}$ ; теплопроводности  $k = 104 \text{ Вт}/\text{м}\cdot\text{К}$ ; температуропроводности  $\alpha = 9.7 \cdot 10^{-5} \text{ м}^2/\text{с}$ ).

Коэффициенты температуропроводности и теплопроводности определялись по методике, описанной в главе 1 п.1.2. Анализ формы и величины пироотклика TL, как и ранее, был проведен с использованием формулы (1.50). Значения коэффициентов температуропроводности и теплопроводности исследуемого образца графита, при которых расчетные кривые пироотклика совпали с наблюдаемыми в эксперименте (рис. 3.5), представлены в таблице 3.1.

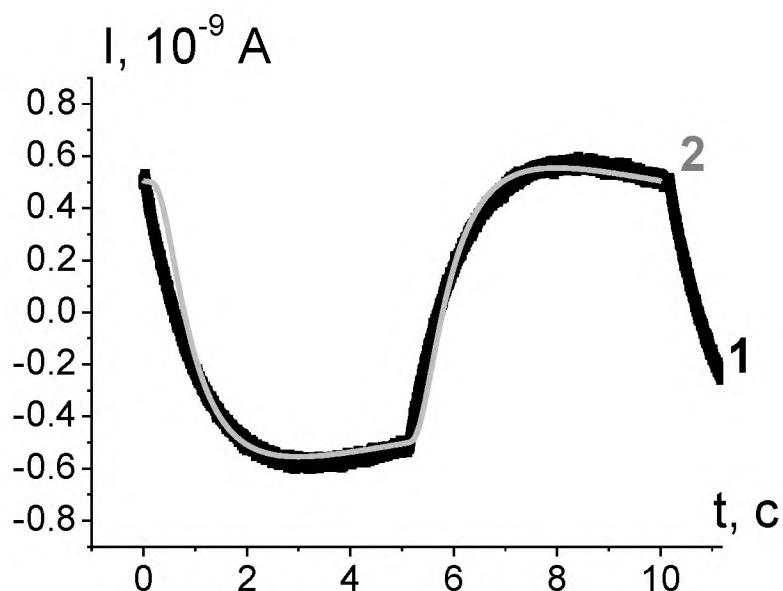


Рис. 3.5. Экспериментальная (кривая 1) и расчетная (кривая 2) формы пироотклика TL, при прохождении температурной волны через образец графита.  $f = 0,1 \text{ Гц}$ .

Таблица 3.1.

## Теплофизические характеристики графита в динамическом режиме.

теплопроводность, Вт/м·К	температуропроводность, м <sup>2</sup> /с, 10 <sup>-7</sup>
2.0 ± 0,2	5.0 ± 0,5

Здесь необходимо отметить, что если для образцов меди и стали (т.е. металлов) в динамическом режиме прохождения тепла наблюдалось только изменение коэффициента температуропроводности материала (п.3.1) по сравнению со статическими данными [2], то в случае графита имеет место и различие в коэффициенте теплопроводности (табл. 3.2) [A1].

Для проверки данного результата был поставлен независимый эксперимент по непосредственному изменению температуры одной поверхности образца, в случае, когда температура его противоположной стороны изменяется периодически [A1]. В качестве источника периодического нагрева использовался элемент Пельтье, на который подавался ток с периодическим изменением полярности частотой 0.05 Гц. Таким образом, задавалось периодическое изменение температуры элемента Пельтье. Измерения проводились для образцов стали ( $d = 1.2$  мм), меди ( $d = 1.2$  мм) и графита ( $d = 1.5$  мм), которые помещались на элемент Пельтье. Температура поверхности образцов и элемента Пельтье измерялась с помощью термопары, параллельно производилась запись температуры с использованием инфракрасной тепловизионной камеры FLIR T250. Результат представлен на рисунке 3.6. Поскольку количественные значения температуры, определяемые камерой, зависят от коэффициента излучения поверхности измеряемого материала, то, во избежание погрешности в измерении температуры, результаты, представленные на рис. 3.6, были откалиброваны согласно показаниям термопары.

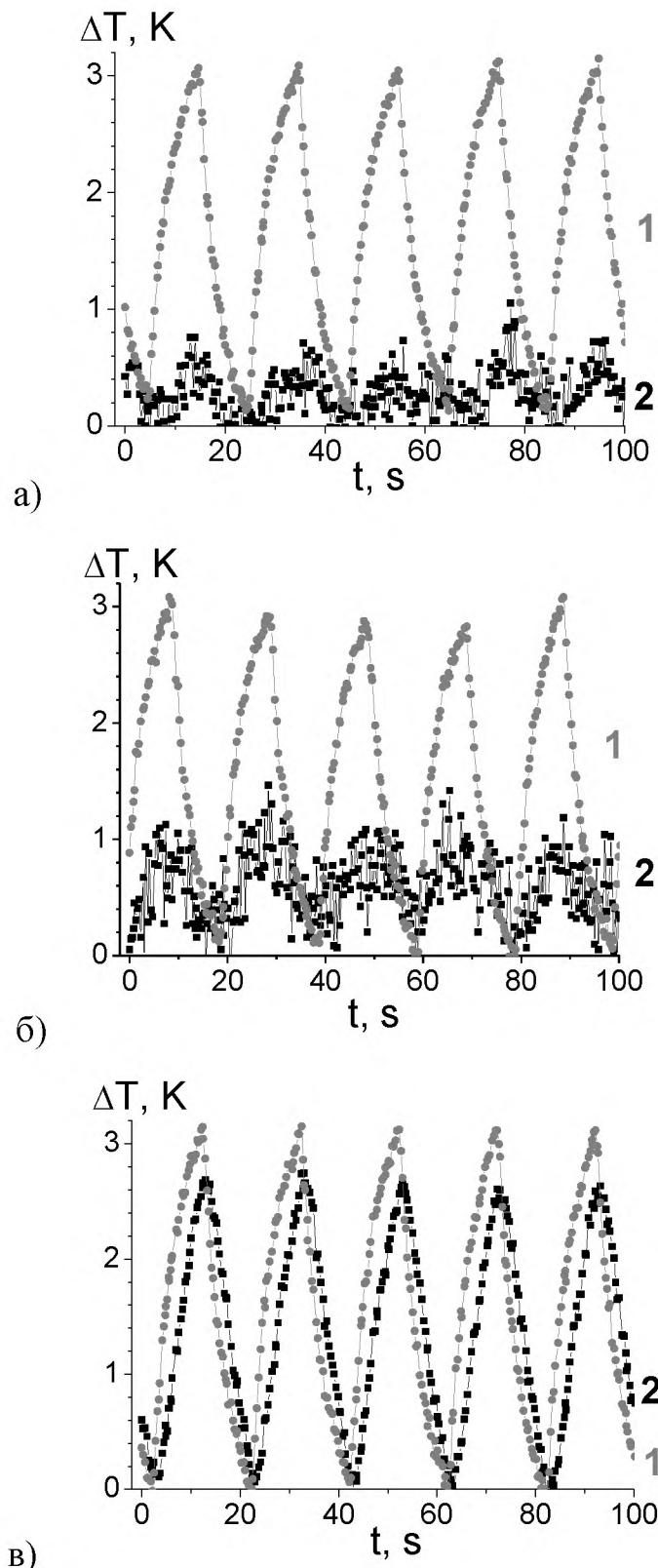


Рис. 3.6. Колебания температуры элемента Пельтье (кривые 1) и образцов меди (а), стали (б) и графита (в) (кривые 2).

Таблица 3.2.

## Теплофизические характеристики меди, стали и графита.

	удельная теплоемкость, Дж/г·К	теплопроводность в статическом режиме, Вт/м·К	динамическая теплопроводность, Вт/м·К
меди, $d = 1.2$ мм	0.4 [2]	390 [2]	390 (п.3.1.3)
сталь, $d = 1.2$ мм	0.44 [2]	40 [2]	40 (п.3.1.3)
графит, $d = 1.5$ мм	0.6 *	104 *	2

\* результаты измерения для исследуемого образца на анализаторе XFA 500LT.

Как уже отмечалось ранее, согласно [1], при периодическом изменении температуры поверхности, температура в глубине и на тыльной поверхности образца изменяется обратно пропорционально коэффициенту теплопроводности. Это означает, что изменение температуры поверхности, противоположной нагреваемой, должно быть минимальным для материала с наибольшим значением коэффициента теплопроводности и максимальной для материала с наименьшим значением коэффициента теплопроводности. Данные рассуждения применимы для материалов с близкими значениями удельной теплоемкости и толщинами образцов, что выполняется для исследуемых образцов (таблица 3.2). Согласно представленным на рисунке 3.6 результатам, температура тыльной стороны образца графита значительно превосходит аналогичные значения для образцов меди и стали. Таким образом, его теплопроводность должна быть намного меньше. Это согласуется с количественной оценкой динамической теплопроводности, полученной выше.

Возможное объяснение того факта, что теплопроводность меди и стали в динамическом режиме совпадает с их «статической» теплопроводностью,

тогда как для графита она в несколько раз меньше, состоит в следующем. Медь и сталь – металлы, у которых преобладает электронная теплопроводность, тогда как графит не относится к металлам и, следовательно, основной вклад в его теплопроводность должны давать фононы. Таким образом, проведенные эксперименты свидетельствуют о взаимодействии температурной волны, проходящей через материал с колебаниями кристаллической решетки.

### **3.3. Уточнение граничных условий при прохождении температурной волны через систему двух слоев**

Общепринято, что перечисленные в п.1 главы 1 граничные условия (уравнения (1.10) – (1.14)) однозначно определяют закон изменения температуры в теле. Описанный в работе [6] эксперимент показал зависимость прохождения тепла между двумя телами от качества контакта, но допустимость применения граничного условия (1.15), предложенного [1], для расчета величины прошедшего теплового потока и распределения температуры в нижнем теле (рис.1.1) авторами не проверялась.

В то же время, условие (1.15) соответствует наличию между поверхностями тонкой оболочки из плохо проводящего материала, что не реализуется в физическом эксперименте, так как даже при плохом контакте, тела имеют точки соприкосновения, и, следовательно, в установившемся режиме их температуры должны совпадать.

Мы считаем, что при неплотном контакте двух тел следует скорректировать условие (1.13), введя коэффициент ( $p$ ,  $p < 1$ ), характеризующий ослабление теплового потока на границе двух тел за счет их неплотного прилегания (тепловой поток выходит из среды 1 и входит в среду 2):

$$p \cdot k_1 \frac{\partial T}{\partial x} \Big|_{x=+0} = k_2 \frac{\partial T}{\partial x} \Big|_{x=-0}. \quad (3.2)$$

Для проверки данного предположения, проведено моделирование колебаний температуры, согласно условию эксперимента, описанному в п.3.2.

Периодическое изменение полярности тока, подаваемого на элемент Пельтье, эквивалентно периодическому изменению мощности по закону прямоугольной модуляции. Математически, мощность прямоугольно модулированной тепловой волны представляется в виде ряда Фурье (1.32).

Согласно представленным в п.2 главы 1, расчетам, колебания температуры на граничной поверхности среды, контактирующей с элементом Пельтье, распространяются вглубь среды в виде быстро затухающих температурных волн. В нашем случае роль среды играет либо воздух – когда температура измеряется непосредственно на поверхности элемента, либо помещаемый на элемент образец.

Границные условия (1.34) можно использовать, только если глубина проникновения температурной волны в среду  $l$  (1.37) не превосходит  $1/3d$  [55]. Таким образом, в нашем случае уравнение (1.36) может быть использовано только для определения колебаний температуры на поверхности элемента Пельтье. Считаем, что средой является воздух, и расчет производим для  $x = 0$ . Для толщины можно взять любое значение, удовлетворяющее условию  $d > 3l$ , где, с учетом тепловых характеристик воздуха и условия проведения эксперимента,

$$l = \left( 23 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2 / c \cdot \pi \cdot 0,05 \text{ Гц} \right)^{1/2} = 12 \text{ мм}.$$

В противном случае необходимо учитывать переход тепла из образца в среду за тыльной поверхностью образца (в условии решаемой задачи – воздух), и решать систему из двух уравнений теплопроводности (1.42) с граничными условиями (1.43). В данном случае  $\alpha_1$  – коэффициент температуропроводности образца, помещенного на элемент Пельтье,  $\alpha_2$  – воздуха,  $k_1$  – коэффициент теплопроводности образца, помещенного на элемент Пельтье;  $k_2$  – воздуха,  $h = D - d$  – толщина воздушной среды,

очевидно, что  $h \gg d$ , что позволяет считать  $h \rightarrow \infty$ . В результате имеем для распределения температуры в образце:

$$T_1(x, t, \omega) = 2W_o \frac{\tau}{\tau_m} \sum_{n=1}^{\infty} \left\{ \frac{\sin(n\omega\tau/2)}{n\omega\tau/2} \exp(in\omega t) \times \left[ \left[ \frac{k_2\varphi_2}{k_1\varphi_1} \operatorname{th}(\varphi_1 d) + 1 \right] \operatorname{ch}(\varphi_1 x) - \left[ \operatorname{th}(\varphi_1 d) + \frac{k_2\varphi_2}{k_1\varphi_1} \right] \operatorname{sh}(\varphi_1 x) \right] \times \left[ k_1\varphi_1 \left[ \operatorname{th}(\varphi_1 d) + \frac{k_2\varphi_2}{k_1\varphi_1} \right] \right]^{-1} \right\}. \quad (3.3)$$

Поскольку в условиях проводимого эксперимента элемент Пельтье, на котором расположен образец, является источником модулированного теплового потока  $W(t)$ , то корректирующий коэффициент  $p$  необходимо ввести в первое уравнение граничных условий, которое перепишется в этом случае в виде:

$$-k \frac{\partial T}{\partial x} \Big|_{x=+0} = p \cdot W(t). \quad (3.4)$$

Это означает, что значение мощности, используемое при расчете температуры тыльной поверхности образца, помещенного на элемент Пельтье, по формуле (3.3) должно быть уменьшено в  $1/p$  раз по сравнению с используемым при расчете температуры на границе элемент Пельтье – воздух.

На рисунке 3.7 представлены экспериментальные (кривые 1, 2) и рассчитанные по формулам (1.36) для поверхности элемента Пельтье (кривые 1 cal) и (3.3) для поверхностей образцов меди (рис. 3.7, а; кривая 2 cal), стали (рис. 3.7, б; кривая 2 cal) и графита (рис. 3.7, в; кривая 2 cal).

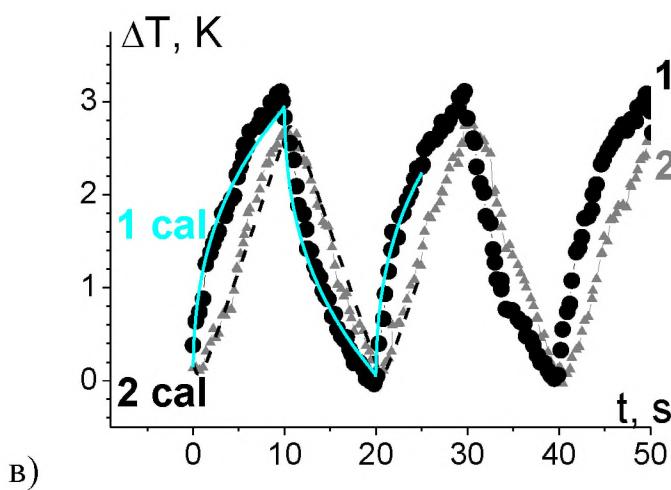
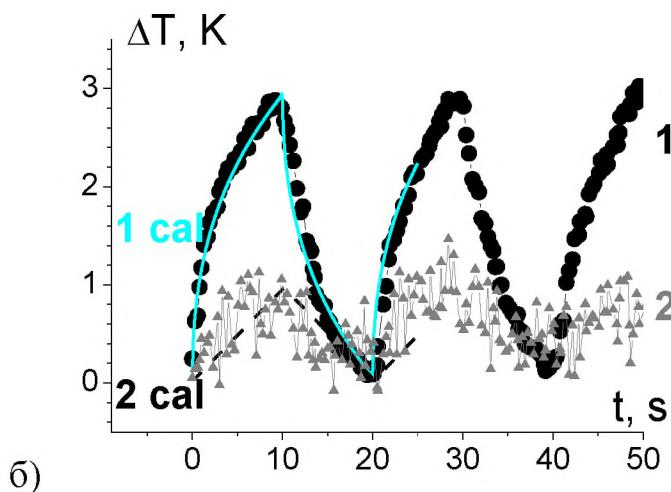
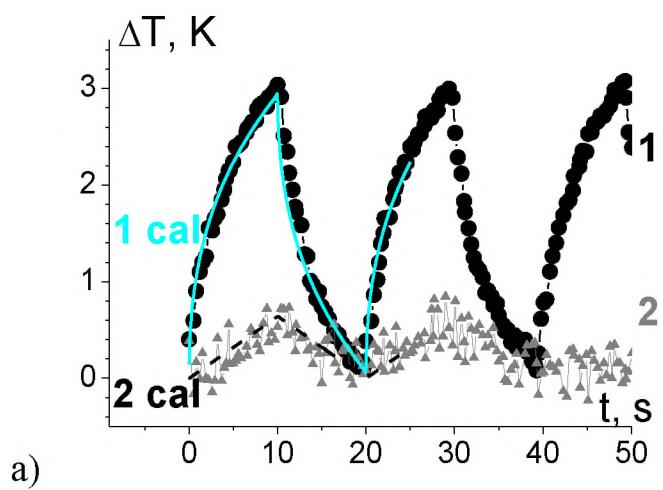


Рис. 3.7. Экспериментально наблюдаемые (кривые 1, 2 и 3) колебания температуры элемента Пельтье (кривые 1) и образцов меди (а), стали (б) и графита (в) (кривые 2) и рассчитанные (кривые 1 cal, 2cal и 3cal).

Для коэффициентов теплопроводности и температуропроводности меди, стали и графита брались значения, полученные выше в динамическом режиме, воздуха из [2]. Мощность элемента Пельтье в «свободном» состоянии, т.е. когда он соприкасался с воздухом составила  $6 \text{ Вт}/\text{см}^2$ . Численные значения колебаний температуры на тыльной стороне образцов, расположенных на элементе Пельтье, полученные при расчете совпали с экспериментальными, при  $p = 0,1$ . Это значение не зависело от материала образца.

Данный результат подтверждает правомочность нашего предположения о возможной корректировки граничных условий при решении уравнения теплопроводности, когда температурная волна распространяется через границу двух материалов в случае неплотного соприкосновения образцов.

### **3.4. Распространение температурных волн через трехслойную систему**

Авторами [70, 72] получено решение задачи прохождения температурной волны через систему двух слоев: несегнетоэлектрический материал – сегнетоэлектрик. Полученное решение применимо только в том случае, когда температурная волна не проникает в сегнетоэлектрический материал глубже, чем на  $1/3 d$ . Это условие выполняется для образцов с большим термическим сопротивлением. Как было показано выше, количество тепла, прошедшего через образец обратно пропорционально его коэффициенту теплопроводности. В связи с этим, при анализе динамической температуропроводности и теплопроводности материалов с малыми значениями тепловых коэффициентов, возможна ситуация, когда условие  $l < 1/3d$  не выполняется. К диэлектрическим материалам, которым характерны малые значения коэффициента теплопроводности относятся, например, кристаллы парателлурита [2]. На рис. 3.8 представлен пироотклик кристалла TL, когда температурная волна проходит через образцы кристалла

парателлурита, вырезанные в различных кристаллографических направлениях [A3]. Как можно видеть, в конце каждого полупериода наблюдается спад сигнала, характерный для «пленочного» отклика, т.е. для случая перехода тепла в подложку [55].

Следовательно, для анализа их тепловых характеристик, необходимо решать задачу теплопроводности для системы трех слоев (рис. 3.9), т.е. учитывать переход тепла в подложку [55], на которой расположена тыльная сторона сегнетоэлектрика.

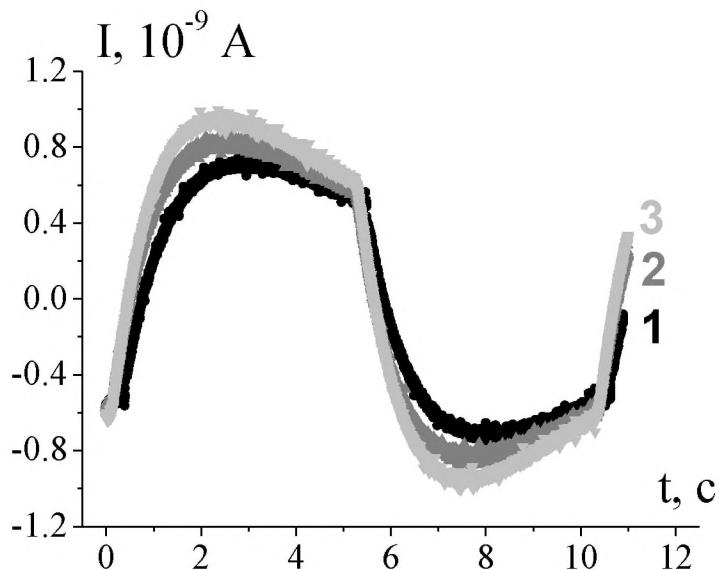


Рис. 3.8. Пироотклик TL, фиксируемый при прохождении температурной волны через образцы кристалла парателлурита. Кривая 1 – кристаллографическое направление [110], кривая 2 – [1-10], кривая 3 – [001].

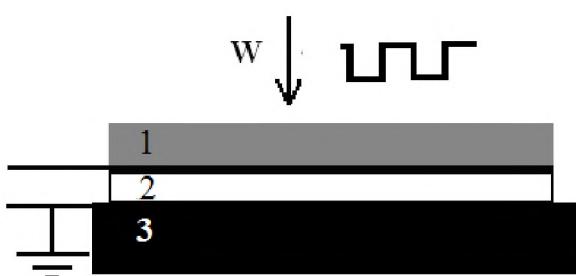


Рис. 3.9. Схема регистрации пироотклика. 1 – образец несегнетоэлектрического материала, 2 – сегнетоэлектрик (в эксперименте – кристалл tantalата лития), 3 – металлическая подложка

В общем случае прохождения тепла через систему из  $n$  слоев, имеем систему из  $n$  уравнений теплопроводности

$$\frac{\partial T_i}{\partial t} = \alpha_i \frac{\partial^2 T_i}{\partial x^2} \quad \text{при } x = [l_{i-1}, l_i], \quad (3.5)$$

где  $i$  – порядковый номер слоя,  $l_i$  – толщина  $i$ -ого слоя ( $l_0 \equiv 0$ ),  $\alpha_i$  – коэффициент температуропроводности  $i$ -ого слоя. Решение системы (3.5) находится с учетом граничных условий:

$$\begin{aligned} -k_1 \frac{\partial T_1}{\partial x} \Big|_{x=0} &= W(t) \\ k_i \frac{\partial T_i}{\partial x} \Big|_{x=l_i} &= k_{i+1} \frac{\partial T_{i+1}}{\partial x} \Big|_{x=l_i} \\ T_l \Big|_{x=l_i} &= T_{i+1} \Big|_{x=l_i} \end{aligned} . \quad (3.6)$$

$$\frac{\partial T_n}{\partial x} \Big|_{x=h} = 0$$

Здесь  $k_i$  – коэффициент теплопроводности  $i$ -ого слоя,  $h = \sum_{i=1}^n l_i$ ,  $W(t)$

зависимость мощности падающего на образец прямоугольно модулированного теплового потока от времени, определяемая по формуле (1.32).

Для системы (рис. 3.9) несегнетоэлектрический материал (1) – сегнетоэлектрик (2) – металлическая подложка (3), задача решалась с учетом условия  $l_2 \equiv d \ll l_3$ , что упрощает решение, позволяя считать  $l_3 \rightarrow \infty$  [55].

В результате, при выполнении граничных условий (3.6), имеем для пиротока сегнетоэлектрического материала, являющегося компонентом слоистой структуры (рис. 3.9):

$$I_{TL} = \frac{SW_o\gamma}{h} \operatorname{Re} \left\{ \sum_{n=1}^{\infty} \left\{ \frac{\sin(n\omega\tau/2)}{n\omega\tau/2} \exp(in\omega t) \times \frac{in\omega}{\varphi_2} \times \right. \right. \\ \left. \left. \times \left[ \frac{ch(\varphi_2l_2) - ch(\varphi_2l_1)}{C + B \cdot A} - \frac{sh(\varphi_2l_2) - sh(\varphi_2l_1)}{C/A + B} \right] \right\} \right\}, \quad (3.7)$$

где

$$A = \frac{k_2\varphi_2 ch[\varphi_2l_2] + k_3\varphi_3 sh[\varphi_2l_2]}{k_3\varphi_3 ch[\varphi_2l_2] + k_2\varphi_2 sh[\varphi_2l_2]}$$

$$B = k_2\varphi_2 sh[\varphi_2l_1] \cdot ch[\varphi_1l_1] - k_1\varphi_1 ch[\varphi_2l_1] \cdot sh[\varphi_1l_1].$$

$$C = k_1\varphi_1 sh[\varphi_2l_1] \cdot sh[\varphi_1l_1] - k_2\varphi_2 ch[\varphi_2l_1] \cdot ch[\varphi_1l_1]$$

Здесь  $\varphi_m = (1+i)\sqrt{n\omega/2\alpha_m}$ ,  $m=1, 2, 3$ .

На рис. 3.10 показаны расчетные формы пироотклика TL в зависимости от коэффициента теплопроводности ( $k_1$ ), помещенного на него материала, через который проходит температурная волна ( $k_1^1 < k_1^2 < k_1^3$ ). Рисунок 3.10а для образца с большим термическим сопротивлением, когда температурная волна не проникает в TL глубже, чем на  $1/3 d$ , в расчетной формуле переход тепла в подложку не учитывался (для расчета использовалась формула (1.50)). Рис.3.10б – для образца с малым термическим сопротивлением, в расчетной формуле учтен переход тепла в металлическую подложку (расчет по формуле (3.7)).

Как можно видеть из расчетных графиков, форма пироотклика определяется глубиной прохождения температурной волны в TL (меньше чем на  $1/3 d$  или больше), тогда как значение пиротока обратно пропорционально величине коэффициента теплопроводности материала, помещенного на TL и прямо пропорционально величине температуропроводности (рис. 3.11а).

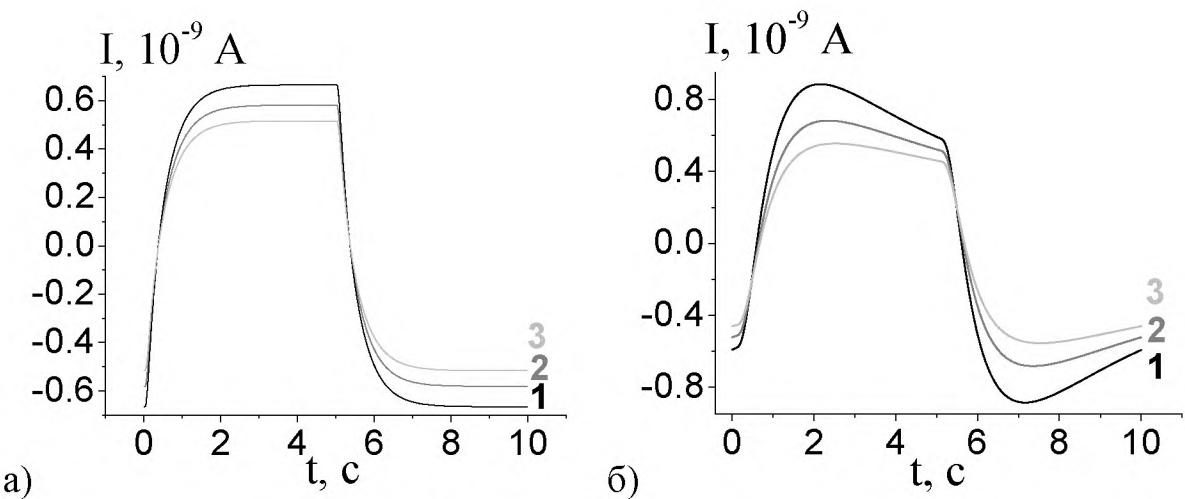


Рис. 3.10. Расчетные формы пироотклика  $TL$  при постоянном значении коэффициента температуропроводности и различных значениях коэффициента теплопроводности несегнетоэлектрического материала. а – расчет произведен без учета перехода тепла в металлическую подложку, б – с учетом.

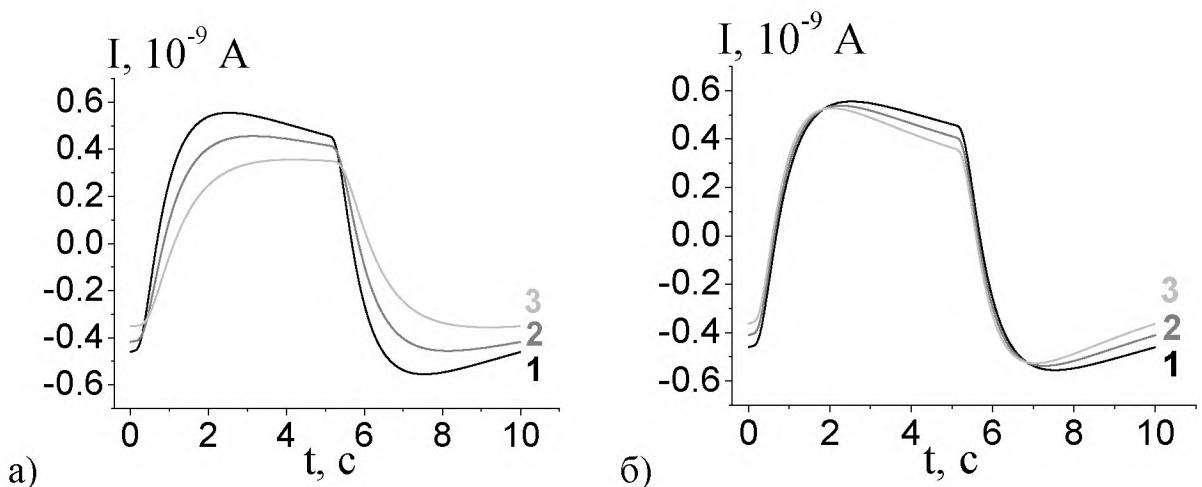


Рис. 3.11. Расчетные формы пироотклика  $TL$ : а – при постоянном значении коэффициента теплопроводности и различных значениях коэффициента температуропроводности ( $\alpha_1^1 > \alpha_1^2 > \alpha_1^3$ ) материала; б – при постоянных тепловых характеристиках материала и различном коэффициенте теплопроводности подложки ( $k_3^1 < k_3^2 < k_3^3$ ). Расчет проведен с учетом перехода тепла в подложку.

В отличие от коэффициента теплопроводности, величина коэффициента температуропроводности влияет как на величину пироотклика, так и на форму пироотклика. Крутизна «завала», наблюдаемого в конце полупериода пироотклика зависит также и от коэффициента теплопроводности металлической подложки, на которую помещен TL (рис. 3.11б).

В эксперименте, как и ранее, качестве пироэлектрического материала использовался образец кристалла tantalата лития (TL) толщиной 1 мм и площадью  $10 \times 10$  мм. Для апробации метода, были выбраны кристаллы парателлурида, имеющие, как отмечалось выше, малые значения коэффициента температуропроводности. Исследуемые монокристаллы парателлурида выращивались методом Чохральского в Тверском государственном университете. Вытягивание в процессе роста производилось в направлении  $[1\bar{1}0]$ . Исследуемые образцы монокристалла парателлурида имели размер  $1 \times 4 \times 5$  мм (поверхности  $4 \times 5$  мм соответствовали кристаллографическим плоскостям  $[110]$ ,  $[1\bar{1}0]$ ,  $[010]$  и  $[001]$ ). На рис. 3.8 представлены пироотклики кристалла TL, наблюдаемые при прохождении температурной волны (частотой 0,1 Гц) через образцы парателлурида различных кристаллографических ориентаций. С точки зрения кристаллофизики, направления  $[110]$ ,  $[010]$  и  $[1\bar{1}0]$ , являющиеся осями второго порядка ортогональными оптической оси, направленной вдоль  $[001]$ , должны быть эквивалентны [80]. В тоже время формы пирооткликов практически совпали только при прохождении температурной волны через пластины, вырезанные перпендикулярно плоскостям  $[110]$  и  $[010]$ . Согласно результатам, представленным на рис. 3.8, теплофизические характеристики отличаются от аналогичных характеристик в направлениях  $[110]$  и  $[010]$ , не только для направления  $[001]$ , но и направления  $[1\bar{1}0]$ , вдоль которого происходило вытягивание кристалла в процессе роста.

Для количественной оценки значений тепловых характеристик было проведено сравнение экспериментальных форм пирооткликов с расчетными (рис. 3.12). Поскольку форма пироотклика TL, наблюдаемая при прохождении температурной волны через образцы парателлурита, имеет четко выраженный «завал» в конце полупериода, для расчетов использовалась формула (3.7). Значения теплофизических характеристик, при которых расчетные формы пироотклика совпали с экспериментально наблюдаемыми, приведены в таблице 3.3. Как и следовало ожидать, существенные отличия в значениях, коэффициента теплопроводности наблюдаются в направлении [001]. Интересно отметить, что коэффициент теплопроводности в данном направлении минимален и его значение отличается от измеренных в других направлениях на порядок. Зависимости коэффициента температуропроводности от кристаллографического направления установлено не было [A3].

Полученная зависимость коэффициента теплопроводности от кристаллографического направления хорошо согласуется с данными по анизотропии скорости роста кристаллов парателлурита из расплава [81], согласно которым наиболее медленно растущими (при одном и том же переохлаждении) гранями для этих кристаллов являются грани {110}.

Таблица 3.3.  
Сравнение тепловых характеристик кристалла парателлурита по разным кристаллографическим направлениям

кристаллографическое направление	коэффициент тепловой диффузии, $\text{м}^2/\text{с}$	коэффициент теплопроводности, $\text{Вт}/\text{м}\cdot\text{К}$
[110]	$2.3 \cdot 10^{-7}$	0.45
[010]	$2.3 \cdot 10^{-7}$	0.45
[1̄10]	$2.3 \cdot 10^{-7}$	0.25
[001]	$2.3 \cdot 10^{-7}$	0.04

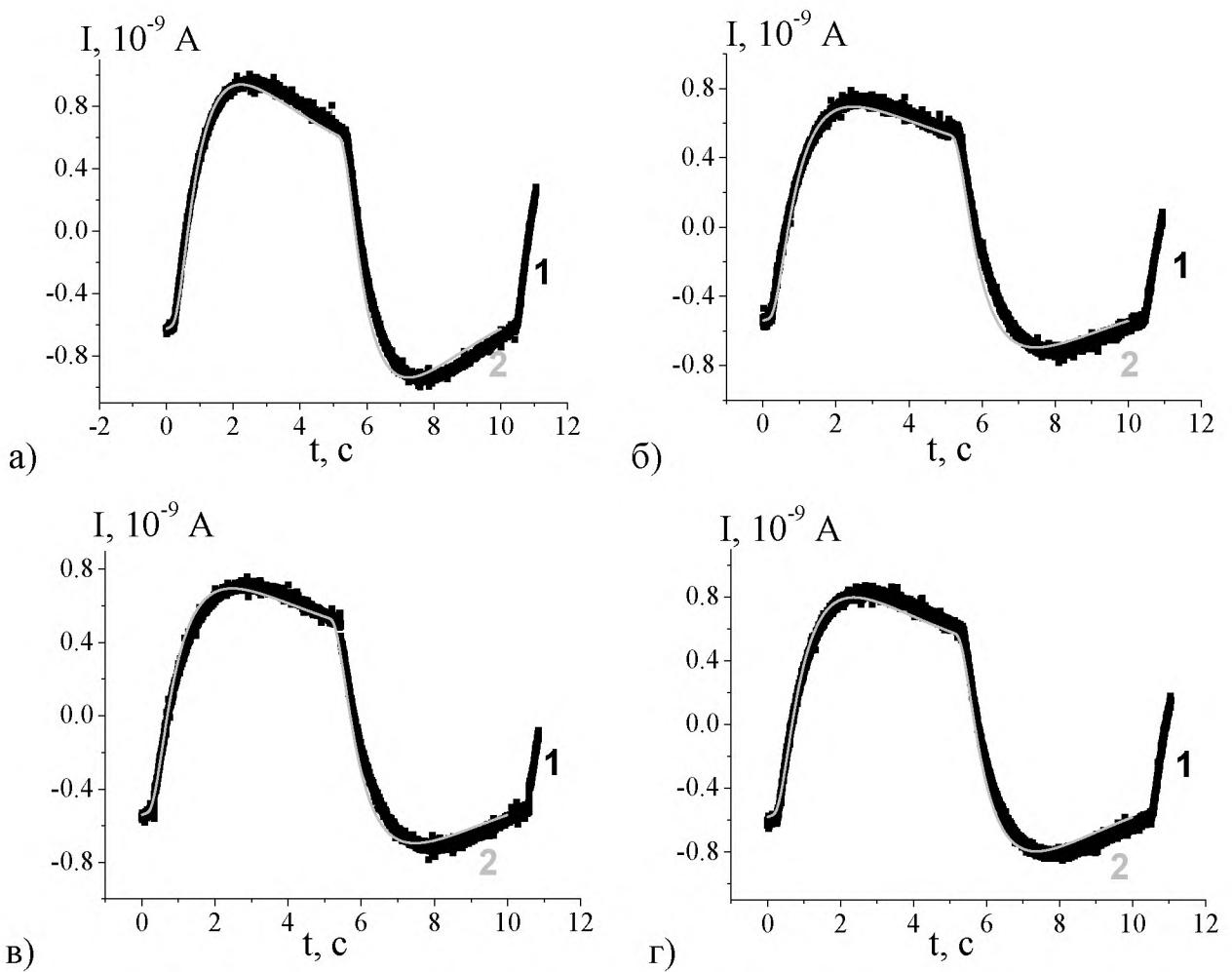


Рис. 3.12. Экспериментальные (кривые 1) и расчетные (кривые 2) формы пироотклика TL, при прохождении температурной волны через образцы парателлурита кристаллографического направления [001] (а), [010] (б), [110] (в) и [1 $\bar{1}$ 0] (г).

На рисунке 3.13 показан кристалл парателлурита, выращенный в направлении [1 $\bar{1}$ 0], а затем оставленный при выключенном нагревателе в остывающем расплаве на три минуты [82]. Хорошо видны диаметрально противоположные дендритообразные выступы, быстро выросшие в направлениях [001]. В ортогональных же направлениях [010], [110] и [1 $\bar{1}$ 0] скорость роста, по крайней мере, на порядок меньше. В таких условиях теплообмена при наличии быстро остивающего расплава имеет место высокое переохлаждение расплава вблизи фронта кристаллизации, и градиент температуры меняет знак относительно устойчивого роста

кристалла по методу Чохральского. Теплоотвод будет осуществляться в направлении от твердой фазы в жидкую. В направлениях  $[010]$ ,  $[110]$ ,  $[1\bar{1}0]$ , отвечающим более высоким коэффициентам теплопроводности переохлаждение на фронте кристаллизации нивелируется теплом, отводящимся от кристалла. Поскольку в направлении  $[001]$  коэффициент теплопроводности на порядок меньше, чем в других кристаллографических направлениях, теплопередача из кристалла в расплав в прилегающих областях снижена, и уровень переохлаждения вблизи фронта кристаллизации выше. Скорость роста дендритов напрямую связана с величиной переохлаждения [14], и очевидно, что именно в направлении  $[001]$  рост дендритов должен происходить с максимальной скоростью.

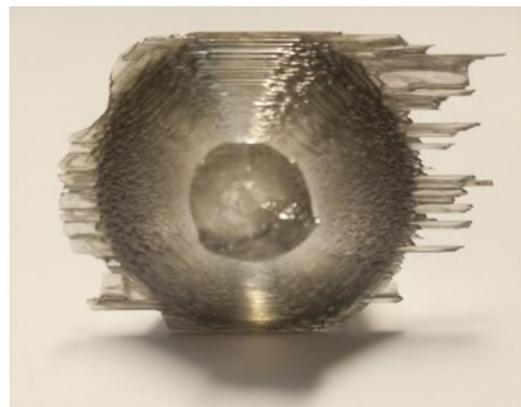


Рис. 3.13. Монокристалл парателлурита, вытянутый в нижней части при больших переохлаждениях расплава, с наростами в направлении  $[001]$  [82]

Здесь также существенен тот факт, что плоскости  $\{001\}$  в парателлурите являются атомно шероховатыми и растут по нормальному механизму со скоростью, прямо пропорциональной переохлаждению расплава, в то время как плоскости  $\{110\}$  являются гладкими, сингулярными и растут по тангенциальному механизму, требующему существенно большее переохлаждение расплава [81].

Таким образом, показано, что при использовании метода динамического пироэффекта для оценки значений коэффициентов теплопроводности и тепловой диффузии несегнетоэлектрических материалов

с малыми значениями коэффициента теплопроводности необходимо при решении уравнения теплопроводности учитывать изменение теплового потока с тыльной стороны сегнетоэлектрического материала. Для учета перехода тепла в металлическую подложку решена задача теплопроводности для системы трех слоев.

В результате апробация предложенного подхода установлено, что величины коэффициентов теплопроводности пластин кристалла парателлурита зависят от кристаллографического направления. Зависимость коэффициента теплопроводности от кристаллографических направлений имеет хорошую корреляцию с аналогичной зависимостью для диэлектрической проницаемости [A3]. Максимальное значение диэлектрической проницаемости наблюдаются в направлении [001], тогда как коэффициент теплопроводности в данном направлении имеет минимальное значение. В то же время, если значение диэлектрической проницаемости изменяется в пределах 50%, то величина коэффициента теплопроводности – в 11 раз.

Полученные данные о теплопроводности кристаллов парателлурита наиболее важны для решения другой задачи – расчета тепловых полей в светозвукопроводах работающих акустооптических устройств на основе этих кристаллов.

### **3.5. Влияние магнитного поля на прохождение температурной волны через графит и феррит бария**

Известно, что магнитное поле оказывает влияние на теплопроводность магнитных материалов [8]. Исследования, проведенные в университете штата Огайо (The Ohio State University, Columbus, USA) [13] по влиянию магнитного поля на движение фононов в кристаллической решетке, позволяют предположить, что распространение температурных волн в веществах, в которых преобладает фононная теплопроводность, также может

зависеть от воздействия магнитного поля. Ранее, в п.3.2 было показано, что у образцов графита преобладает фононная теплопроводность. В связи с этим представляет интерес исследовать влияние магнитного поля на распространение в веществе температурной волны в этих образцах.

Керамика феррита бария была выбрана для исследований, поскольку она с одной стороны не является проводником и, как следствие, у нее должна преобладать фононная теплопроводность. С другой стороны данный материал обладает магнитными свойствами [83–88]. Ферритовые керамические материалы находят широкое применение в СВЧ устройствах [89, 90]. Использование данных материалов в излучающих и приемных устройствах связано с преобразованием энергии, и, как следствие их рабочий элемент, в состав которого входит феррит находится в нестационарных температурных условиях. Это делает актуальным анализ прохождения температурных волн через образцы феррита. Исследуемые в работе образцы керамики феррита бария были получены в лаборатории твердотельной электроники ТвГУ путем спекания исходного порошка феррита бария при температуре 1100 °С в течение 4 часов. Исследовались образцы с естественной намагниченностью и намагниченные в импульсном магнитном поле 100 кЭ.

Магнитное поле создавалось путем помещения под пластину из латуни, на которой располагался кристалл TL (см. рис.1.6, б), постоянного магнита.

До начала исследования был проведен контрольный эксперимент только с кристаллом tantalата лития. Он показал отсутствие изменения пироотклика (рис.3.14).

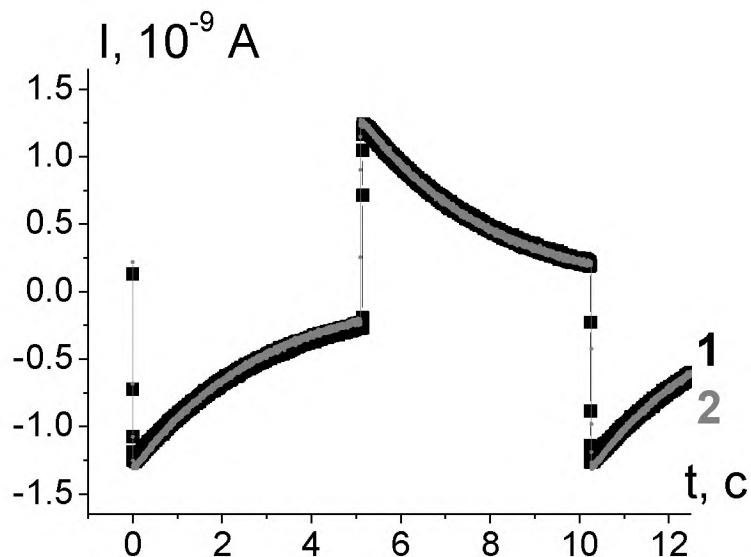


Рис. 3.14. Пироотклик кристалла TL на частоте 0.1 Гц. Кривые 1 – в отсутствии магнитного поля, 2 – в постоянном магнитном поле 0.15 Тл.

### 3.5.1. Исследование образцов графита

На рис. 3.15 представлен пироотклик кристалла TL, наблюдаемый при прохождении температурной волны через образец графита в отсутствии (кривая 1) и при наличии постоянного магнитного поля, направленного параллельно распространению температурной волны, величиной 0.15 Тл (кривая 2). Как можно видеть помещение держателя с образцами (TL+графит) в магнитное поле приводит к существенному изменению формы пироотклика. Кривые 3 и 4 (рис.3.15) соответствуют пироотклику, рассчитанному по формуле (3.6). Совпадение с экспериментом имеет место при значениях коэффициентов теплопроводности и температуропроводности графита, представленных в таблице 3.4. Как видно из представленных результатов постоянное магнитное поле приводит к увеличению, как коэффициента теплопроводности, так и коэффициента температуропроводности графита. В тоже время если теплопроводность увеличивается на 20%, то температуропроводность на 50%.

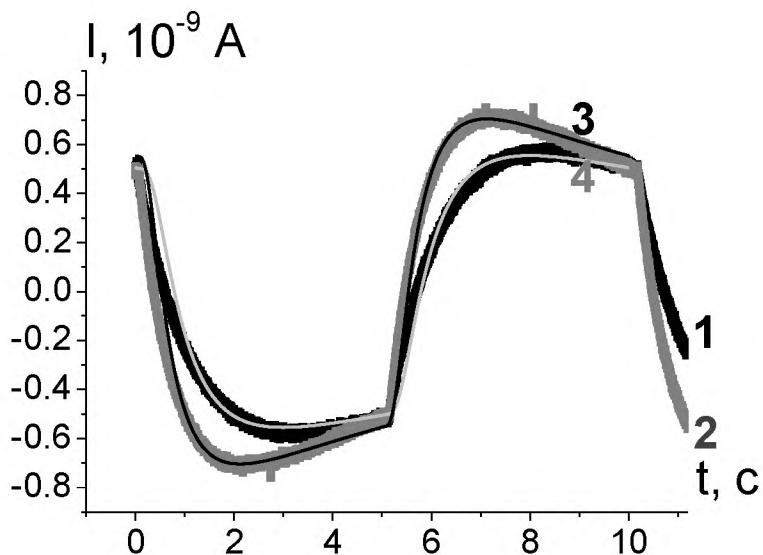


Рис. 3.15. Пироотклик кристалла TL после прохождения температурной волны через образец графита. Кривые 1 – в отсутствии магнитного поля, 2 – в постоянном магнитном поле 0.15 Тл, 3 и 4 – расчет. Частота 0.1 Гц

Таблица 3.4.

Теплофизические характеристики графита в динамическом режиме

	теплопроводность, Вт/м·К	температуропроводность, м <sup>2</sup> /с, 10 <sup>-7</sup>
Без поля	$2.0 \pm 0,2$	$5.0 \pm 0,5$
В магнитном поле	$2.5 \pm 0,2$	$7.5 \pm 0,7$

Воздействие магнитного поля, направленного вдоль распространения температурной волны в образце графита, приводит к увеличению значений коэффициентов теплопроводности и температуропроводности последнего. Это подтверждает выводы авторов [13] о взаимодействии магнитного поля с движением фононов в твердом теле.

### 3.5.2. Исследование керамики феррита бария

Исследования прохождения температурной волны через образец керамики феррита бария в исходном магнитном состоянии (т.е. после спекания образца его специально не намагничивали) показали, что воздействие постоянного магнитного поля 0,15 Тл не оказывает влияние на тепловые характеристики образца. На рисунке 3.16 представлены пироотклики кристалла TL, наблюдаемые при прохождении температурной волны через образец керамики феррита бария. Как и в случае с образцом графита, в процессе эксперимента держатель с образцом помещался в постоянное магнитное поле 0,15 Тл.

Поскольку величина и форма пироотклика не зависят от помещения образца феррита бария в магнитное поле (рис. 3.16, а), следовательно, постоянное магнитное поле 0,15 Тл не оказывает влияние на его тепловые характеристики. Расчет по формуле (1.50) показал, что совпадение с экспериментом имеет место при значениях коэффициентов теплопроводности и температуропроводности керамики феррита бария, представленных в таблице 3.5.

Таблица 3.5.

Теплофизические характеристики феррита бария в динамическом режиме

Воздействие импульсным полем 100 кЭ		теплопроводность, Вт/м·К	температуропроводность, $\text{м}^2/\text{с}, 10^{-7}$
До		$3.0 \pm 0,3$	$2.0 \pm 0,2$
После	1 сторона	$4.0 \pm 0,4$	$3.0 \pm 0,3$
	2 сторона	$3.0 \pm 0,2$	$0.8 \pm 0.07$

Поворот образца керамики феррита бария на 180 градусов не привел к изменению пироотклика кристалла TL (рис. 3.16, б). Это означает, что тепловые характеристики керамики феррита бария не зависят от направления прохождения теплового потока через образец.

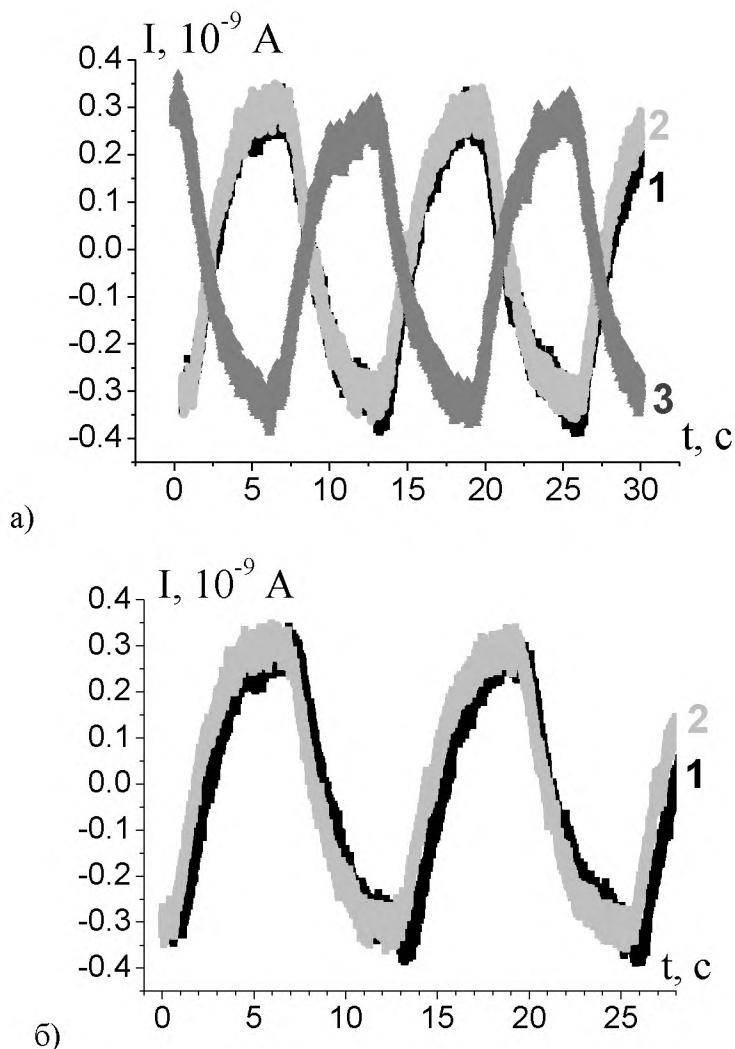


Рис. 3.16. Пироотклик кристалла TL после прохождения температурной волны через образец керамики феррита бария. Кривые 1, 3 – в отсутствии магнитного поля, 2 – в постоянном магнитном поле 0.15 Тл; 3 – после снятия магнитного поля. Частота 0.8 Гц. а) и б) соответствуют прохождению температурной волны в противоположном направлении.

Ситуация изменилась, когда образец был намагнчен в импульсном магнитном поле 100 кЭ, как показано на рисунке 3.17. Величина пироотклика кристалла TL в случае, когда температурная волна проходила в направлении, соответствующему направлению магнитного поля, воздействующего на образец, оказалась в несколько раз меньше, чем при прохождении температурной волны в противоположном направлении (рис. 3.18).



Рис. 3.17. Направление импульсного магнитного поля, приложенного к образцу феррита бария.

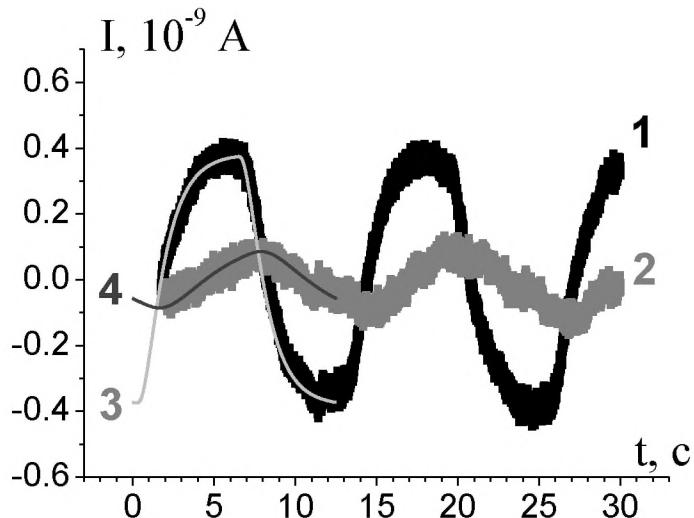


Рис. 3.18. Пироотклик кристалла TL после прохождения температурной волны через образец керамики феррита бария после воздействия импульсного магнитного поля 100 кЭ. Кривые 1 и 2 – соответствующие стороны (рис. 3.17), 3 и 4 – расчет. Частота 0.8 Гц

Поскольку величина пироотклика непосредственно зависит от количества тепла, попадающего на поверхность образца, представленный выше результат означает, что во втором случае (прохождение температурной волны против направления намагниченности) в образце феррита бария имеет место большая диссиляция тепловой энергии. Величина тепловой энергии, прошедшая через образец, в свою очередь, зависит от тепловых характеристик материала.

Таким образом, можно заключить, что в динамическом режиме прохождения тепла через образец керамики феррита бария его теплопроводность и температуропроводность зависят от направления намагниченности.

## **ЗАКЛЮЧЕНИЕ И ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ**

В результате проведения комплексного анализа экспериментальных данных и результатов математического моделирования прохождения температурной волны через среды с различными теплофизическими характеристиками и/или различной природы: металлы; диэлектрики; материалы, обладающие магнитными свойствами, установлены общие закономерности распространения температурных волн в твердых средах.

На основании проведенных исследований сделаны следующие выводы

1. Воздействие на поверхность модулированным тепловым потоком приводит к наличию стационарного градиента температуры по толщине образца. Величина градиента зависит не только от коэффициента теплопроводности материала и мощности теплового потока, но и от частоты модуляции. Величина изменения температуры поверхности определяется характером временной зависимости скорости нагрева: линейная (случай прямоугольной модуляции) или гармоническая (случай синусоидальной модуляции).
2. Экспериментально подтвержден теоретический вывод о том, что в динамическом режиме прохождения теплового потока через вещество количество тепла, достигшее тыльной поверхности обратно пропорционально коэффициенту теплопроводности материала.
3. Установлено различие в величине коэффициента температуропроводности металлов (на примере стали и меди) от характера прохождения тепла через образец – динамический (нагрев поверхности модулированным тепловым потоком) и статический (при распространении в веществе одиночного теплового фронта) режимы.
4. Показано, что преобладание фононной теплопроводности приводит к уменьшению величины коэффициента температуропроводности материала, измеренного в динамическом режиме, по сравнению со статическим режимом.

5. Сравнением расчетных температур и наблюдаемых в эксперименте подтверждена возможность корректировки граничных условий при решении уравнения теплопроводности, когда температурная волна распространяется через границу двух материалов в случае неплотного соприкосновения образцов.
6. Получено решение задачи прохождения температурной волны через систему трех слоев: несегнетоэлектрический материал – сегнетоэлектрик – металл. В результате апробации предложенного подхода установлено, что величины коэффициентов теплопроводности пластин кристалла парателлурита зависят от кристаллографического направления. Зависимость коэффициента теплопроводности от кристаллографических направлений имеет хорошую корреляцию с аналогичной зависимостью для диэлектрической проницаемости и подтверждена ростовыми особенностями кристаллов парателлурита.
7. При использовании метода динамического пироэффекта для оценки значений коэффициентов теплопроводности и тепловой диффузии несегнетоэлектрических материалов с малыми значениями коэффициента теплопроводности необходимо при решении уравнения теплопроводности учитывать изменение теплового потока с тыльной стороны сегнетоэлектрического материала.
8. У образца графита, помещенного в постоянное магнитное поле 10 Тл, направленное вдоль распространения температурной волны, наблюдается увеличение значений коэффициентов динамической теплопроводности и динамической температуропроводности.
9. Керамика феррита бария после воздействия импульсного магнитного поля напряженностью 100 кЭ проявляет анизотропию тепловых свойств.

## **Основные публикации по диссертации**

### **журналы WoS и Scopus:**

- A1. О. В. Малышкина, Г. С. Шишков, О. Н. Калугина, Особенности распространения температурной волны в веществе // Известия РАН. Серия физическая, 2019, Т. 83, № 6, С. 838–841
- A2. О. В. Малышкина, Г. С. Шишков Исследование динамической температуропроводности пироэлектрическим методом // Известия РАН. Серия физическая. 2016, том 80, № 6, С. 800–803.
- A3. О.В. Малышкина, М.Ю. Гавалян, Г.С. Шишков, И.А. Каплунов, А.И. Колесников, Н.В. Айдинян Анализ тепловых характеристик монокристаллов парателлурита методом прямоугольной тепловой волны // Физика твердого тела, 2016, том 58, вып. 11. С. 2282–2286.

### **Другие рецензируемые журналы:**

- A4. О.В. Малышкина, Г.С. Шишков, Ю.А. Малышкин, О.Н. Калугина Анализ особенностей распространения температурных волн в веществе Вестник ТвГУ. Серия "Физика". 2015.№ 1. С. 31-37.

### **Объекты интеллектуальной собственности:**

1. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2016619146 «Расчет пироотклика при прохождении температурной волны через трехслойную систему диэлектрик–сегнетоэлектрик–металлическая подложка» 2016 г.
2. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2015616225 «Расчет температурных полей в твердом теле» 2015 г.

## **СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Карслоу, Г. Теплопроводность твердых тел / Г. Карслоу, Д. Егер. - М.: Наука, 1964.-488 с.
2. Пехович, А.И. Расчеты теплового режима твердых тел / А.И. Пехович, В.М. Жидких - Л.: Энергия, 1976 . - 352 с.
3. Телегин, А. С. Тепломассоперенос: учебник / А. С. Телегин, В. С. Швыдкий, Ю. Г. Ярошенко; под ред. Ю. Г. Ярошенко. - 2-е изд., перераб. и доп. - М.: Академкнига, 2002. - 455 с.
4. Теплотехника: Учеб. для вузов / В.Н. Луканин, М.Г. Шатров, Г.М. Камфер и др.; Под ред. В.Н. Луканина. - 5-е изд., стер. - М.: Высш. шк., 2005. - 671с.
5. Дмитриев А.С., Введение в нанотеплофизику / А. С. Дмитриев. — М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2015. - 790 с.
6. Jacobs, R.B. Thermal Conductance of Metallic Contacts / R.B. Jacobs, C. Starr // Rev. Sci. Instr. - 1939. - V.10. - P.140-141.
7. Богомолов, В.Н. Прохождение фононов через фотонные кристаллы – среды с пространственной модуляцией акустических свойств / В.Н. Богомолов, Л.С. Парфеньева, И.А. Смирнов, Х. Мисиорек, А. Ежовский // ФТТ, 2002. - Т. 44, №1. - С. 175–179.
8. Камилов, И.К. Влияние магнитного поля на теплопроводность мanganитов  $\text{Sm}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  и  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  / И.К. Камилов, А.Б. Батдалов, Ш.Б. Абдулвагидов, А.М. Алиев // Fizika - 2007 - CILD XIII №1-2. - С. 26-30.
9. Ашкрофт, Н. Физика твердого тела. т. 1 / Н. Ашкрофт, Н. Мермин; пер. с англ. А. С. Михайлова; ред. М. И. Каганов. - М.: Мир, 1979. - 399 с.
10. Wiedemann G. Über die Wärme-Leitungs-fähigkeit der Metalle / G., Wiedemann, R.Franz, «Ann. Phys. und Chemie», 1853. - Bd 89. -S. 497.
11. Бете, Г. Электронная теория металлов: пер. с нем. / Г. Бете, А. Зоммерфельд; пер. К.К. Федченко; под ред. М.А. Ельяшевич. – Л.-М.: ОНТИ НКТП СССР, 1938. – 315 с.

12. Миронова, Г.А. Конденсированное состояние вещества: от структурных единиц до живой материи: [в 2 т.]: учеб. пособие: рек. УМО/ Г.А. Миронова, 2004. - Т.1.-532 с.
13. Jin, Hyungyu Phonon-induced diamagnetic force and its effect on the lattice thermal conductivity / Hyungyu Jin, Oscar D. Restrepo, Nikolas Antolin, Stephen R. Boona, Wolfgang Windl, Roberto C. Myers & Joseph P. Heremans // Nature materials – 2015.
14. Хазанов, Е. Н. Исследование транспорта субтерагерцевых тепловых акустических фононов в монокристаллах и керамике CaF<sub>2</sub> / Е. Н Хазанов. [и др.] // Доклады Академии наук. - 2009. - Т. 424, № 3. - С. 326-328.
15. Акчурин М.Ш. Аномально высокая вязкость разрушения оптического флюорита Суранского месторождения (Ю. Урал) / М.Ш. Акчурин, Р.В. Гайнутдинов, П.Л. Смолянский., П.П. Федоров // Доклады Академии наук. - 2006. - Т.406, № 2. - С.180-182.
16. Попов, П.А. Теплопроводность оптической керамики из CaF<sub>2</sub> / П.А. Попов, К.В. Дукельский, И.А Миронов., А.Н. Смирнов, П.А. Смолянский, П.П. Федоров, В.В. Осико, Т.Т. Басиев // Доклады Академии наук. - 2007. - Т.412, №2. -С.185-187.
17. Палашов, О.В. Сравнение оптических характеристик монокристалла и оптической керамики CaF<sub>2</sub> / О.В. Палашов, Е.А Хазанов, И.Б. Мухин, И.А. Миронов, А.Н. Смирнов, К.В Дукельский, П.П. Федоров, В.В. Осико, Т.Т. Басиев // Квантовая электроника. - 2007. - Т.37, №1. - С.27-28.
18. Федоров, П.П. Оптическая фторидная нанокерамика / П.П. Федоров, В.В. Осико, Т.Т. Басиев, Ю.В. Орловский, К.В. Дукельский, И.А. Миронов, В.А. Демиденко, А.Н. Смирнов //Российские нанотехнологии. – 2007. - Т.2, № 5-6. - С. 95-105.
19. Басиев, Т.Т. Фторидная оптическая нанокерамика / Т.Т. Басиев, М. Е. Дорошенко, В. А. Конюшкин, В. В. Осико, П. П. Федоров, К. В,

- Дукельский, И. А. Миронов, В. А. Демиденко, А. Н. Смирнов // Изв. РАН, сер. хим. -2008. - №5. -С. 863-872.
20. Барабаненков, Ю.Н. Неравновесные акустические фононы в нанокристаллических керамиках на основе Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> / Ю.Н. Барабаненков, С.Н. Иванов, Е.Н. Таранов и др.// Письма в ЖЭТФ. - 2004.- Т.79.- Вып.7-8.- С.421- 424.
21. Chen, G. Nanoscale Energy Transport and Conversion/ G Chen// Oxford University Press. - 2005.
22. Shi, L. Thermal Conductivities of individual tin dioxide nanobelts / L. Shi, Q. Hao, C. Yu, N. Mingo et al // Applied Physics Letters.- 2004. - V. 84, №14. – P. 2638-2640.
23. Fon, W. Phonon Scattering Mechanisms in Suspended Nanostructures from 4 to 40 K / W. Fon, K. Schwab, J. Worlock et al. // Physical Review. -2002. - B. 66, 045302.
24. Tighe, T. S. Direct thermal conductance measurements on suspended monocrystalline nanostructures / T. Tighe, J Worlock. M. Roukes // Applied Physics Letters.-1997.-70 (20). - P. 2687-2689.
25. Schwab, K. Quantized thermal conductance: measurements in nanostructures / K. Schwab, W. Fon, E. Henriksen, J.M. Worlock, M.L. Roukes // Physica B: Condensed Matter.- 2000. – V. 280. - P. 458-459.
26. Li, D. Thermal Transport in Individual Nanowires and Nanotubes: Ph.D Dissertation, Mechanical Engineering, University of California / Deyu Li. - Berkeley, 2002.
27. Cahill, D.G. Nanoscale thermal transport / W.K. Ford, K.E Goodson, G.D. Mahan, H.J Maris et al. // Journal Applied Physics. - 2003. – V.93. – P.793- 818.
28. Huxtable, S. T. Heat transport in superlattices and nanowire arrays. Ph. D. Thesis, Department of Mechanical Engineering, University of California / Scott T. Huxtable - Berkeley, 2002.

29. Ouisse, T. Electron Transport in Nanostructures and Mesoscopic Devices / T. Ouisse. - Harbak, 2008. – 387 p.
30. Volz, S. Clamped nanowire thermal conductivity based on phonon transport equation / S. Volz, D. Lemonnier, J. Saulnier // Microscale Thermophys. Eng. 5. - 2001. – P. 191–207.
31. Zou, J. Phonon heat conduction in a semiconductor nanowire / J. Zou, A. Balandin // Journal of Applied Physics. - 2001. - V 89(5). – P. 2932-2938.
32. Mingo, N. Calculation of Si nanowire thermal conductivity using complete phonon dispersion relations / N. Mingo // Physical Review. – 2003. – V. 68(11). – P. 113308/1-113308/4.
33. Дмитриев, А.С. О вычислении фононной теплопроводности полупроводниковых и диэлектрических нанопроволок в приближении времени релаксации / А.С. Дмитриев, Н.В. Тимохов // Вестник МЭИ. - 2006. - № 6. - С. 125—133.
34. Ziabaras, E. Phonon Knudsen flow in nanostructured semiconductor systems / E. Ziabaras, P Hyldgaard // Journal Applied Physics. - 2006. – V.99, 054303.
35. Mingo, N. Anharmonic phonon flow through molecular-sized junctions / N. Mingo // Physical Review. – 2006. - B 74, 125402.
36. Kondo, N. Phonon wavepacket scattering dynamics in defective carbon nanotubes / N. Kondo, T. Yamamoto, K. Watanabe // Japanese journal of applied physics. - 2006. – 45.L 963.
37. Лыков, А.В. Теория теплопроводности / А.В. Лыков. - М.: Высшая школа, 1967. - 600 с
38. Шашков, А.Г. Волновые явления теплопроводности. Системно-структурный подход / А.Г. Шашков, В.А. Бубнов, С.Ю. Яновский. - М.: УРСС, 2004. - 290 с.
39. Пешков, В. П. Определение скорости распространения второго звука в гелии II / В. П. Пешков // Журн. эксперимент. и теорет. физики. - 1946. - Т. 16, вып. 8. – С. 1001–1010.

- 40.Bland, D.R. Wave Theory and Applications / D.R. Bland // Oxford University Press. - 1988.
- 41.Coleman, B.D. Implications of a Nonlinearity in the Theory of Second Sound in Solids / B.D. Coleman, D.C. Newman // Physical Review. – 1988. - B 37. – P. 1492-1498.
- 42.Christov, I.C. On the propagation of second-sound in Nonlinear media: Shock, acceleration and traveling wave results / I.C. Christov, P. M. Jordan // Journal of Thermal Stresses 33. – 2010. – P. 1109-1135.
- 43.Angulo, J. Nonlinear Dispersive Equations: Existence and Stability of Solitary and Periodic Travelling Wave Solutions / J. Angulo - American Mathematical Society: Mathematical Surveys and Monographs, 2009. - V. 156.
- 44.Bargmann, S. On the Propagation of Second-Sound in Linear and Nonlinear media: Results from Green-Naghdi Theory / S. Bargmann, P. Steinmann, P.M. Jordan // Physics Letters. – 2008. - A 372. – P. 4418-4424.
- 45.Christov, I.C. On a C-integrable equation for second sound propagation in heated dielectrics / I.C. Christov // Evolution Equations & Control Theory. - 2019. – V. 8(1). – P. 57-72.
- 46.Баумейстер, К. Гиперболическое уравнение теплопроводности. Решение задачи о полубесконечном теле / К. Баумейстер, Т. Хамилл // Теплопередача. - 1969. - № 4. - С. 112.
47. Цой, П.В. Системные методы расчета краевых задач тепломассопереноса / П.В Цой. - М.: Изд-во МЭИ, 2005. - 568 с.
- 48.Цирельман, Н.М. Прямые и обратные задачи тепломассопереноса / Н.М. Цирельман. - М.: Энергоатомиздат, 2005. - 392 с.
- 49.Кудинов, В.А. Получение и анализ точного аналитического решения гиперболического уравнения теплопроводности для плоской стенки / В.А. Кудинов, И.В. Кудинов // Термофизика высоких температур. - 2012. - Т. 50, № 1. - С. 118.

- 50.Кудинов, В. А. Исследование теплопроводности с учетом конечной скорости распространения теплоты / В. А. Кудинов, И. В. Кудинов // Термофизика высоких температур. – 2013. – Т. 51, выпуск 2. – С. 301–310.
- 51.Babenkov, M. B. Analysis of the wave propagation processes in heat transfer problems of the hyperbolic type / M. B. Babenkov, E. A. Ivanova // Continuum Mechanics and Thermodynamics. – 2013. – V. 26, № 1. – P. 483-502.
- 52.Vitokhin, E.Y. Influence of boundary conditions on the solution of a hyperbolic thermoelasticity problem / E.Y. Vitokhin, M.B. Babenkov // Continuum Mechanics and Thermodynamics. -2017. - V 29, № 2. - P. 457-475.
- 53.Малышкина, О.В. Применение метода TSW для исследования профиля поляризации в пленочных сегнетоэлектриках / О.В. Малышкина // Физика твердого тела. – 2010. – Т. 52, №4. – С. 704-708.
- 54.Malyshkina, O. V. Determination of Thermal Diffusivity Coefficient of Thin Films by Thermal Square Wave Method / O. V. Malyshkina, A. A. Movchikova, O. N. Kalugina, A. V. Daineko // Ferroelectrics. – 2011. - V.424: 1. - P. 28-35.
- 55.Malyshkina, O.V. Analysis of the pyroelectric response of sandwich-type piezoelectric ceramics with inhomogeneous polarization distribution / O.V. Malyshkina, A.A. Movchikova, M.S. Shashkov, O.N. Kalugina, Yu.A. Malyshkin, V. A. Golovnin, A. V. Daineko // Ferroelectrics. - 2012. - V. 439. - P. 95-101.
- 56.Малышкина, О.В. Физические и математические условия применения прямоугольной тепловой волны для исследования пироэффекта / О.В. Малышкина, А.А. Мовчикова, Н.Б. Прокофьева, О.Н. Калугина // Вестник ТвГУ. Серия "Физика". – 2009, выпуск 7. - С. 48–62.
57. Ландау, Л.Д. Механика сплошных сред / Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц - 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Гос. изд-во техн.-теорет. лит., 1953. - 788 с.

58. Zajosz, H.I. Thermally-Generated electric fields and the linear transient pyroelectric response / H.I. Zajosz, A. Grylka // Infrared Phys. -1983. - V.23, №5. - P. 271-276.
59. Корн, Г., Справочник по математике / Г Корн, Т. Корн. - М: Наука, 1973. - 831 с.
60. Косоротов, В.Ф. Пироэлектрический эффект и его практические применения / В.Ф. Косоротов, Л.С. Кременчугский, В.Б. Самойлов, Л.В. Щедрина. - Киев: Наук. думка, 1989. - 224 с.
61. Головнин, В.А. Физические основы, методы исследования и практическое применение пьезоматериалов / В.А. Головнин, И.А. Каплунов, О.В. Малышкина и др. - М.: ТЕХНОСФЕРА, 2013. - 272 с.
62. Малышкина, О.В. Метод тепловых волн как способ определения профиля поляризации в сегнетоэлектрических материалах / О.В. Малышкина, А.А. Мовчикова // Физика твердого тела. – 2009. – Т.51, №7. – С. 1307-1309.
63. Malyshkina, O.V. Use of the Thermal Square Wave Method to Analyze Polarization State in Ferroelectric Materials / O.V Malyshkina, A.A Movchikova, R.M. Grechishkin, O.N. Kalugina // Ferroelectrics - 2010. -V. 400. - P. 63-75.
64. Малышкина, О.В. Экспериментальный анализ профиля поляризации сегнетоактивных материалов методом прямоугольно модулированной тепловой волны (TSWM) / О.В. Малышкина, А.А. Мовчикова // Вестник ТвГУ. Серия "Физика". – 2011, выпуск 13. - С. 63–72.
65. Lang, S. B. A Technique for Determining the Polarization Distribution in Thin Polymer Electrets Using Periodic Heating / S. B. Lang, D. K. Das-Gupta // Ferroelectrics. - 1981. - V. 39. - P. 1249-1252.
66. Lang, S.B. Fredholm integral equation of Laser Intensity Modulation Method (LIMM): solution with the polynomial regularization and L-curve methods / S.B. Lang // Journal of Materials Science. - 2006. - V.41. - P. 147-153.

- 67.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 // Journal of Applied Physics. – 1992. – V.72. – P. 5363.
- 68.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.
- 69.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. 1–12.
- 70.Калугина, О.Н. Исследование тепловых характеристик диэлектрических материалов методом тепловой волны: дис. ...канд. физ.-мат. наук: 01.04.07 / Калугина Ольга Николаевна. - Тверь, 2016. - 112 с.
- 71.Lang, S.B. Technique for the measurement of thermal diffusivity based on the Laser Intensity Modulation Method (LIMM) / S.B. Lang // Ferroelectrics. - 1989. - V. 93. - P. 87-93.
- 72.Мовчикова, А. А. Новый метод определения коэффициента тепловой диффузии тонких пленок с использованием сегнетоэлектрических кристаллов / А. А. Мовчикова, О. В. Малышкина, О. Н. Калугина // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. - 2012. - № 1. - С. 37–41.
- 73.Малышкина, О.В. Применение TSW-метода для анализа тепловых характеристик германия / О.В. Малышкина, О.Н. Калугина, М.Ю Гавалян, И.А Капунов. // Физика твердого тела. - 2015. - Т. 57. - С. 2102–2105.
- 74.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.
- 75.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.
- 76.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 // Journal of Applied Physics. – 1986. – V.59. – P. 2151.
- 77.Lang, S.B. New theoretical analysis for the Laser Intensity Modulation Method (LIMM) / S.B. Lang // Ferroelectrics. - 1990. – V.106. - P. 269-274.
- 78.Лайнс, М. Сегнетоэлектрики и родственные им материалы / М. Лайнс, А. Гласс; Пер. с англ. под ред. В. В. Леманова, Г. А. Смоленского. - М: Мир, 1981. - 736 с.
- 79.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 // Journal of Applied Physics. - 1990. - V.68. - P. 6361-6367.
- 80.Акустические кристаллы. Справочник / А. А. Блистанов, В. С. Бондаренко, Н. В. Переломова и др. – М.: Наука, 1982. – 632 с.
81. Колесников, А. И. Дефекты различных размерностей в крупногабаритных монокристаллах парателлурита / А. И. Колесников, И. А. Капунов, И. А. Терентьев // Кристаллография. - 2004. - Т.49, №2. - С.229 - 233.
- 82.Айдинян, Н.В. Кинетика роста крупногабаритных монокристаллов парателлурита и германия в методе чохральского: дис. ...канд. физ.-мат. наук: 01.04.07 / Айдинян Нарек Ваагович – Тверь, 2017. – 158 с.
- 83.Sozeri, H. Magnetic and microwave properties of BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> substituted with magnetic, non-magnetic and dielectric ions / H. Sozeri, Z. Mehmedi, H. Kavas, A. Baykal //Ceramics international. – 2015. - V.18. - P. 2010-2014.
- 84.Hayashi, N. BaFeO<sub>3</sub>: A ferromagnetic Iron Oxide / N. Hayashi, T. Yamamoto, H. Kageyama, M. Nishi, Y. Watanabe, T. Kawakami, Y. Matsushita, A. Fujimori, M. Takano // Angewandte Chemie International Edition. - 2011. - 50. - P. 12547 -12550.
- 85.Rajshree, B Magnetic Oxides and Composites Eds / B. Rajshree, J. Mahmood, S. Mahmood. -Materials Research Foundations, 2018. - V. 31. - 274 P.

86. Slocassi, G. Phase equilibrium in the subsystem  $\text{BaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$  –  $\text{BaO}\cdot6\text{Fe}_2\text{O}_3$  / G. Slocassi // Journal of the American Ceramic Society. - 1973. - 56(9). P. 489-490.
87. Duaz-Castanon, S. Magnetic Properties of Hexaferrites / S. Duaz-Castanon Mater // Science Letters Journal. - 2001. - V. 47. - P. 356 - 360.
88. Popov, M. Sub-terahertz magnetic and dielectric excitations in hexagonal ferrites / M. Popov, I. Zavislyak, A. Ustinov, G. Srinivasan // IEEE Transactions on Magnetics. - 2011. - V. 47, № 2. – P. 289-294.
89. Ситников, А.Ф. Свойства, технология ферритовых постоянных магнитов и их применение / А.Ф. Ситников, Б.Н. Богдан // Электротехническая промышленность. Серия 20. – 1989, выпуск 7. - С. 1 – 52.
90. Ortega, N. Multifunctional Magnetoelectric Materials for Device Applications / N. Ortega, A. Kumar, J.F. Scott, R.S. Katiyar // Journal of Physics: Condensed Matter. – 2015. – V. 27. - P. 1–24.