

Ю.М. ПОПЛАВКО, Ю.В. ДІДЕНКО, Д.Д. ТАТАРЧУК

Національний технічний університет України
“Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського”
(Берестейський просп., 37, Київ 03056)

УДК 538.9

ЕЛЕКТРИЧНО ІНДУКОВАНА ТА КЕРОВАНА ПІРОЕЛЕКТРИКА

Основною причиною піроелектричного ефекту в полярному кристалі є те, що будь-яка зміна температури порушує встановлену рівновагу між ступенем самоорієнтації полярних кластерів та інтенсивністю теплового руху в кристалічній ґратці. Це спричиняє термічно індуковану електричну поляризацію, яка компенсується електричними зарядами, що утворюються на поверхні піроелектричного матеріалу. Звичайний піроелектричний ефект можливий лише в кристалах з односторонньою полярною симетрією. У статті запропоновано інший фізичний механізм, що дає змогу розширити можливості дистанційного вимірювання температури. Електрично індукована піроелектрика, яка підтримується та контролюється зовнішнім електричним полем, значною мірою проявляється лише в параелектриках і сегнетоелектриках-релаксорах, висока поляризованість яких приводить до утворення полярних кластерів. Конкуренція між їх впорядкуванням під дією прикладеного електричного поля та дезорієнтувальним ефектом теплового руху приводить до термополяризаційного ефекту, подібного до первинного піроелектричного ефекту.

Ключові слова: піроелектричний ефект, штучна піроелектрика, неполярні кристали, параелектрики, сегнетоелектрики-релаксори.

1. Вступ

Піроелектричний ефект має важливі й різноманітні застосування [1], що робить дослідження нових матеріалів для його реалізації предметом значного інтересу. Окрім природного піроелектричного ефекту, можливість реалізації штучних методів створення термоелектричних відгуків, подібних до піроелектрики, була показана, наприклад, у тонких шарах діелектриків, що є перспективним для їх використання в піроелектричних матричних техно-

логіях. Один із фізичних механізмів, що дає змогу реалізувати штучний піроелектричний ефект у неполярних матеріалах, описаний нижче. Показано, що в неполярних діелектриках можна отримати значний квазіпіроелектричний відгук, який може конкурувати з традиційною піроелектрикою. Метод, описаний нижче, використовує електрично індуковану піроелектрику в параелектриках і сегнетоелектриках-релаксорах з високою діелектричною проникністю.

Загально визнано, що піроелектричний ефект викликаний двома основними механізмами. Перший з них пов'язаний зі зміною ступеня орієнтації нанорозмірних полярних комплексів під впливом хаотичного теплового руху в кристалі (точніше, впливом цього руху на силу диполь-дипольного зв'язку сусідніх полярних утворень). У цьому випадку причиною термоелектричного ефекту в по-

Цитування: Поплавко Ю.М., Діденко Ю.В., Татарчук Д.Д. Електрично індукована та керована піроелектрика. *Укр. фіз. журн.* **70**, № 11, 808 (2025).

© Видавець ВД “Академперіодика” НАН України, 2025. Стаття опублікована за умовами відкритого доступу за ліцензією CC BY-NC-ND (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

лярному кристалі є порушення динамічної рівноваги між тенденцією полярних кластерів-диполів до самоорієнтації та дезорієнтувальним ефектом хаотичного теплового руху.

Другий механізм зумовлений тепловою деформацією полярного кристала, яка п'єзоелектрично перетворюється на електричний відгук. В обох випадках змінний у часі тепловий потік, необхідний для реєстрації, створює в кристалі термічно індуквану електричну поляризацію, яка самокомпенсується генерацією електричних зарядів на його поверхні.

У цій роботі запропоновано модельний опис обох перелічених механізмів. Згідно з цими моделями, зміна знака піроелектричного коефіцієнта, що спостерігається при низьких температурах, може бути пояснена зміною знака коефіцієнта теплового розширення. Це, у свою чергу, зумовлено особливим характером міжатомної взаємодії в полярному кристалі, яка проявляється нижче температури Дебая, а саме, у полярному кристалі змінюється характер міжйонного притягання.

Крім того, у цій статті значна увага приділяється третинному піроелектричному ефекту й новому квазіпіроелекту в п'єзоелектриках. У цьому випадку третинний піроелектричний ефект у п'єзоелектрику зумовлюється градієнтом температури, який є векторною величиною. Також коротко описано термопружну поляризацію, яка виникає в полярно-нейтральному напрямку п'єзоелектричного кристала завдяки частковому пригніченню його теплової деформації.

2. Основи піроелектрики

Піроелектрика – це термічно індукована поляризація, яка виникає при зміні температури полярного кристала; вона проявляється як поява електричних зарядів різних знаків на протилежних поверхнях кристала. Причина теплової поляризації полягає в тому, що в полярному кристалі існує тонко збалансована динамічна рівновага між рівнем самоорієнтації полярних зв'язків йонних пар, об'єднаних у кластери, та розупорядкуванням цієї орієнтації під впливом теплового руху. Нагрівання або охолодження, впливаючи на інтенсивність теплового руху, відповідно змінює ступінь самоорієнтації полярних кластерів, що приводить до появи електричної поляризації P_i , тобто до піроелектричного ефекту, що визначається коефіцієнтом

$\gamma_i = dP_i/dT$, який є матеріальним тензором першого рангу, і тому його значення залежить від орієнтації досліджуваного полярного кристала.

Основними шляхами реалізації піроелектричного ефекту є *первинний* та *вторинний* механізми, що характеризуються піроелектричними коефіцієнтами $\gamma_i^{(1)}$ і $\gamma_i^{(2)}$. Якщо фізичні умови кристала уможливають його вільну деформацію, то обидва ефекти підсумовуються, $\gamma_i = \gamma_i^{(1)} + \gamma_i^{(2)}$. Але якщо теплова деформація неможлива (тобто кристал механічно затиснутий), то виникає лише первинний піроелектричний ефект, $\gamma_i = \gamma_i^{(1)}$. Щоб експериментально визначити коефіцієнт вторинного піроелектричного ефекту, необхідно порівняти дані досліджень вільного та затиснутого кристала: $\gamma_i^{(2)} = \gamma_i - \gamma_i^{(1)}$. Таким чином, первинний механізм піроелектрики зумовлений лише внутрішніми електричними процесами, що відбуваються в піроелектрику, тоді як вторинний механізм має електро-механічну природу, оскільки він зумовлений прямим п'єзоелектричним ефектом.

Далі буде показано, що обидва ці ефекти в непіроелектричних кристалах можна створити штучно, що може бути застосовано в матричних датчиках реєстрації температури. Зокрема,

- первинний піроелектричний ефект може бути викликаний шляхом застосування поля електричного зміщення; це може бути технічно застосовано в неполярних діелектриках з високою діелектричною проникністю;

- подібно до вторинного піроелектричного ефекту, ефект термопружної поляризації може виникати у п'єзоелектриках завдяки застосуванню спеціальних граничних умов, які дають змогу перетворювати теплову деформацію в електрику.

Піроелектрики належать до важливого класу "розумних" діелектриків, оскільки вони дуже чутливо реагують на зміни температури навколишнього середовища. Піроелектричний ефект є специфічною властивістю полярних кристалів, структура яких характеризується наявністю спеціальної (виразної) уніполярної осі. Вздовж неї відбувається самоорієнтація полярних кластерів, а ступінь цього часткового впорядкування залежить від температури; тому така полярна структура зі зміною температури дає змогу генерувати електричний сигнал. Це означає, що в піроелектрику змінна з часом тепла енергія частково

перетворюється на електричну енергію завдяки електрично активній внутрішній структурі цього піроелектрика.

Щоб зрозуміти особливості термоелектричного перетворення, необхідно проаналізувати відомі методи, які дають змогу індукувати поляриність у діелектриках і тим самим створювати штучні піроелектричні ефекти. По-перше, у будь-яких твердокристалічних (а також рідиннокристалічних) діелектриках електрична поляризація виникає при згинанні тонких шарів діелектрика [2]. По-друге, у п'єзоелектриках третинний піроелектричний ефект може виникати під дією градієнта температури [3]. По-третє, нещодавно було встановлено, що за допомогою технології тензотехніки піроелектрично активні структури можна отримати в тонких шарах деяких діелектриків шляхом створення анізотропної механічної деформації [4].

Однак усі ці методи, хоча й становлять інтерес для використання в деяких електронних пристроях, не є темою цього обговорення, яке стосується практично двох інших проблем: термопружного отримання штучної піроелектрики шляхом часткового обмеження теплових деформацій у п'єзоелектриках [5], а також електрично індукованої (та електрично керованої) піроелектрики в параелектриках та сегнетоелектриках-релаксорах. В обох випадках дослідження базується на принципі Кюри, який враховує, що симетрія стану кристала під будь-яким впливом містить як симетрію самого кристала, так і симетрію впливу. У випадку механічно індукованої піроелектрики термоелектрична реакція зумовлена спільним елементом симетрії між анізотропною деформацією та однією з полярно-нейтральних осей кристала, яка в цьому випадку стає "особливою". У випадку електрично індукованої полярності зміщувальним полярним вектором є електричне поле, в результаті чого підсумкова термоелектрична реакція в діелектрику (тобто "квазіпіроелектрика") також описується вектором, як і звичайний піроелектричний коефіцієнт.

Для пояснення природи штучних піроелектричних ефектів бажано коротко розглянути деякі особливості звичайної піроелектрики (включно з тими, що не були описані раніше) і звернути увагу на можливість керування піроелектричними ефектами за допомогою електричних або механічних впливів.

3. Моделювання піроелектричного ефекту

Перш ніж обговорювати механізми електрично або термопружно індукованих "квазіпіроелектричних" ефектів, доречно розглянути механізми звичайного піроелектричного ефекту. Традиційне пояснення, що описує його як зміну спонтанної поляризації, не є переконливим. Зокрема, залишається непоясненою причина часто спостережуваної зміни знака піроелектричного коефіцієнта за низьких температур, а також неможливість отримання справжнього значення спонтанної поляризації (яку можна безпосередньо виміряти лише у сегнетоелектриках).

Природа спонтанної поляризації в піроелектриках потребує уточнення, оскільки наявні усюди вільні електричні заряди унеможливають існування рівноважного й стабільного в часі поляризованого стану. Більш переконливим поясненням піроелектрики [5] видається припущення, що особливі електричні властивості нецентросиметричних йонних кристалів зумовлені гібридизованими іонноковалентними зв'язками, які активують поляриність. У незбудженому стані ці зв'язки не створюють електричного поля, але вони здатні генерувати електричну реакцію на неелектричний ефект, такий як зміна тепла, тиску тощо.

Фізичні механізми піроелектрики можуть бути досить складними [6], але пояснення цього ефекту все ще можливе за допомогою спрощеної моделі, яка також виявляється корисною для механізмів штучної піроелектрики, що обговорюються нижче.

3.1. Спрощена модель піроелектричного ефекту

Піроелектричний ефект – це анізотропне явище векторного типу, яке максимально проявляється лише вздовж спеціальної (уніполярної) осі кристала. Отже, квазіодномірна модель, що розглядається нижче, видається раціональною. Обидва механізми піроелектрики (первинний і вторинний) схематично проілюстровані на рис. 1, а, що пояснює можливість термоелектричного перетворення в одномірній моделі, яка представлена ланцюжком довжини l , що складається з пар полярних йонів.

У початковому стані такого умовного 1D полярного кристала (тобто при найнижчій можливій температурі) квантові коливання перешкоджа-

ють повному впорядкуванню полярних зв'язків, що дещо подовжує "ідеальну" кристалічну ґратку на довжину Δl_1 (цей випадок не показано на рис. 1, *a*, але він входить до заданої довжини ланцюга l). Явище квантового розупорядкування перешкоджає, наприклад, виникненню полярного сегнетоелектричного стану в параелектричних кристалах KTaO_3 та SrTiO_3 , в яких квантові коливання перешкоджають сегнетоелектричному впорядкуванню їх структур [5].

Таким чином, представлена на рис. 1, *a* модель описує одновимірну структурну організацію полярно-чутливих кластерів. Зміна розмірів модельного ланцюжка з температурою дозволяє пояснити суть обох основних механізмів піроелектрики: первинного ефекту як температурно-залежного ступеня взаємодії полярно-чутливих зв'язків, та вторинного ефекту як п'єзоелектричного перетворення теплового розширення-стиснення Δl полярно-чутливого модельного ланцюжка.

Зауважимо, що ця спрощена модель не тільки описує звичайний піроелектричний ефект у полярних кристалах, але й дає змогу уявити механізми електрично та термопружно індукованих квазіпіроелектричних ефектів, розглянутих нижче. У першому випадку (неполярний кристал) виникнення структури, що створює піроелектрику, індукується прикладеним електричним полем. У другому випадку (в полярно-нейтральній п'єзоелектриці) один з напрямків просторово компенсованих полярностей вибирається з кількох однакових напрямків, і, в умовах обмеження на деформацію кристала, залишається лише один напрямок, можливий для деформації, вздовж якого відбувається термопружна поляризація, подібно до вторинного піроелектричного ефекту.

Як уже зазначалося, полярний 1D ланцюжок, зображений на рис. 1, *a*, не розглядається при майже нульовій температурі, $T \rightarrow 0$, оскільки його довжина l залежить від інтенсивності квантових коливань полярної ґратки. Припустимо, що температура, залишаючись достатньо низькою, дещо зростає: у цьому випадку, по-перше, вже стає помітним деякий розлад в орієнтації полярних пар, а, по-друге, 1D ланцюжок стискається на величину $-\Delta l_2$ через зменшення інтенсивності квантових коливань. Однак, з подальшим підвищенням температури стає помітним звичайне теплове розширення кристала: спочатку на $+\Delta l_3$, потім на $+\Delta l_4$

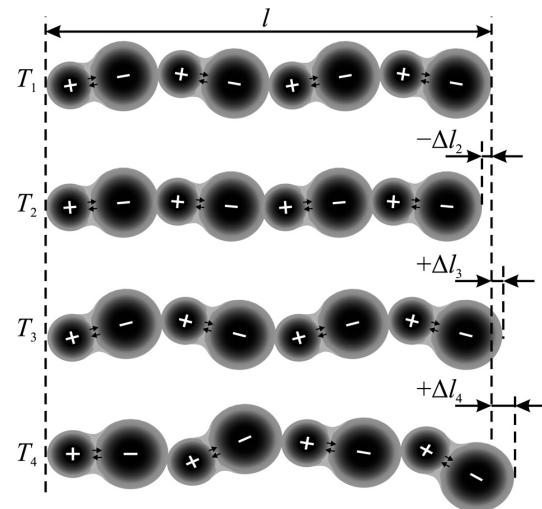
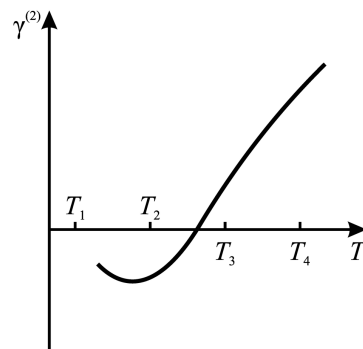
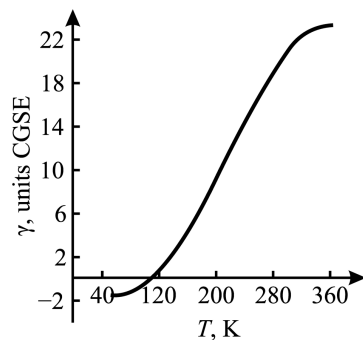
*a**b**c*

Рис. 1. Одновимірний модель піроелектрики. Ланцюжок зв'язаних йонів; заштриховані області приблизно вказують на розподіл електронної концентрації на зовнішніх оболонках; об'єм негативних йонів більший, оскільки вони містять валентні електрони (*a*). Очікувана температурна залежність вторинного піроелектричного коефіцієнта (*b*). Температурна залежність піроелектричного коефіцієнта в кристалі сульфату літію $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [6] (*c*)

тощо, що зумовлено ангармонізмом теплових коливань кристалічної ґратки та описується коефіцієнтом теплового розширення $\alpha \sim T^3$. Доречно зазначити, що негативна частина залежності $\alpha(T)$ вказує на зміну характеру сил тяжіння при зближенні йонів, що утворюють полярний зв'язок [7].

Первинний піроелектричний ефект, спричинений упорядкуванням полярних комплексів (що умовно показано на рис. 1, *a* як їх малі обертання), зазвичай стає значним вище температури Дебая ($T > \theta_D$), коли тепловий рух у кристалічній ґратці стає досить активним. Навпаки, коли $T < \theta_D$ (ця температура зазвичай низька, але не завжди, як на рис. 1, *c*), переважає вторинний піроелектричний ефект, який полягає у п'єзоелектричному перетворенні теплової деформації ґратки, що, очевидно, можливо лише у вільному деформованому кристалі.

3.2. Вторинний піроелектричний ефект

Очевидно, що 1D модель, представлена на рис. 1, *a*, також описує п'єзоелектричні властивості, тим самим успішно пояснюючи вторинний піроелектричний ефект як п'єзоелектричне перетворення температурних деформацій полярного кристала. Як механічне розтягування, так і стискання 1D ланцюжка приводять до зміни його електричного моменту: $\Delta M^{(2)} \sim \pm \Delta l/l$. Пропорційність електричного моменту $\Delta M^{(2)}$ приросту температури ΔT впливає з лінійної залежності теплової деформації від температури: $\Delta l \sim \alpha \Delta T$, де α – це коефіцієнт теплового розширення.

У загальному випадку це визначає лінійну залежність механічно індукованого електричного моменту від деформації,

$$\Delta M^{(2)} \sim e \Delta l/l, \quad (1)$$

де e – п'єзоелектрична стала деформації. Це – анізотропний параметр, значення якого наведено в довідниках, а також може бути розраховано через відповідний п'єзоелектричний модуль d та пружну константу c : $e = d \cdot c$ (цей запис є спрощеним; фактично, в тензорному представленні, $e_{im} = d_{in} c_{mn}$, де $i = 1, 2, 3$ та $m, n = 1, 2, \dots, 6$). З наведеного вище лінійного рівняння (1) випливає, що $\Delta M^{(2)} \sim \gamma^{(2)} \Delta T$, де коефіцієнт $\gamma^{(2)} = e \cdot \alpha$ – це п'єзоелектрично перетворена теплова деформація. Природно, що залежність $\gamma^{(2)}(T)$ відповідає тем-

пературній залежності коефіцієнта теплового розширення $\alpha(T)$ (рис. 1, *b*). Видно, що в полярних кристалах цей коефіцієнт спочатку (при низьких температурах) має від'ємне значення, і лише потім зростає за звичайним законом, коли $\gamma^{(2)} \sim \alpha \sim T^3$.

Приклад залежності $\gamma^{(2)}(T)$ для піроелектричного кристала показано на рис. 1, *c*. Варто зазначити, що за низьких температур піроелектричний коефіцієнт має тенденцію до зменшення до від'ємного значення. Цікаво також відзначити, що багато піроелектричних кристалів, наприклад, напівпровідники піроелектричної симетрії групи $A^{II}B^{VI}$ (такі як CdS), також виявляють зміну знака піроелектричного коефіцієнта за низьких температур. Слід зазначити, що це явище не узгоджується з традиційними уявленнями про спонтанну поляризацію. Частково з цієї причини передбачається, що в нецентросиметричних кристалах внутрішня полярність виникає внаслідок структурної компенсації взаємодії сусідніх атомів з різною електронегативністю.

3.3. Необхідні умови для отримання штучного вторинного піроелектричного ефекту

У зв'язку з обговоренням вторинного піроелектричного ефекту доречно зазначити, що п'єзо-трансформована теплова деформація може викликати й інший подібний ефект, який спостерігається не лише в згаданих вище полярних піроелектричних кристалах, але й у полярно-нейтральних п'єзоелектричних кристалах. Таким чином, у п'єзоелектриках значний термоелектричний відгук (аналогічний піроелектричному ефекту) можна отримати двома способами:

- шляхом створення унікальних граничних умов у п'єзоелектрику, що забезпечують квазіпіроелектричний відгук, якщо тепловий вплив на кристал є рівномірним [5];
- під впливом градієнта температури, що є неоднорідним (векторним) впливом на кристал [3].

3.4. Третинний піроелектричний ефект

У непіроелектричних п'єзоелектриках однорідна (скалярна) зміна температури, а також (гідрравлічна) зміна об'ємного тиску не приводить до жодного електричного відгуку. Однак ефект, подібний до вторинного піроелектричного ефекту, може бути створений у полярній ділянці п'єзоелектрика за

допомогою градієнта температури (тобто ефекту векторного типу). Такий третинний піроелектричний ефект ініціюється в п'єзоелектрику спрямованою тепловою деформацією. Третинний піроелектричний ефект має низьку інерцію, тому він може бути корисним під час вимірювання коротких потужних лазерних імпульсів або для вимірювання потужного мікрохвильового випромінювання.

Таким чином, на відміну від первинного та вторинного піроелектричних ефектів, які виникають внаслідок змінного в часі просторово однорідного температурного впливу, третинний ефект генерується впливом градієнта температури (який також динамічно змінюється в часі). Фізична природа третинного піроелектричного ефекту дуже близька до природи вторинного піроелектричного ефекту, оскільки вони обидва зумовлені тепловою деформацією, спрямованою вздовж одного з полярних напрямків кристала. Під впливом вектора градієнта температури одна з полярно-нейтральних осей п'єзоелектрика стає особливою (ніби "піроелектричною") полярною віссю відповідно до принципу Кюрі.

У початкових дослідженнях індукований градієнтом температури термоелектричний ефект спостерігався в кристалі кварцу й називався актиноелектрикою; тільки зараз його інтерпретують як третинну піроелектрику [3]. Зміна температури власного полярного моменту п'єзоелектрика, викликана термічним напруженням, просто визначається як: $M^{(3)} = d \cdot c \cdot \alpha$, де d – п'єзоелектричний модуль, c – пружна жорсткість, а α – коефіцієнт теплового розширення [4]. Третинний піроелектричний ефект також можна визначити як зміну температури поляризації п'єзоелектрика, викликану термічним напруженням. Зміна однорідної температури в механічно вільному кристалі не може привести до електричного відгуку оскільки кристал залишається рівномірно деформованим і в ньому не виникають напруження. Проте, нижче буде показано, що навіть за однорідного теплового збудження п'єзоелектрика (коли $\text{grad } T = 0$) можна отримати полярний відгук, якщо створені необхідні умови, що усувають деякі теплові деформації.

3.5. Первинний піроелектричний ефект

Зі збільшенням температури хаотичний тепловий рух частково порушує самоорієнтацію полярних

нанокластерів (рис. 1, *a*), але їх диполь-дипольна взаємодія сприяє підтримці їхньої орієнтації, запобігаючи розупорядкуванню полярних кластерів, що визначає їх стійкість до збільшення теплового розупорядкування. У більшості піроелектриків цей механізм зберігається до розплавлення полярного кристала, але в сегнетоелектриках (які є окремим випадком піроелектриків) тепловий рух все ще призводить до повного розупорядкування полярних кластерів та фазового переходу кристала в неполярну фазу в точці Кюрі.

У сегнетоелектриках на термозалежний процес конкурентної орієнтації-дезорієнтації може також впливати зовнішнє електричне поле, яке сприяє сильнішому впорядкуванню кластерів в такий спосіб впливає на піроелектричний відгук, контролюючи його величину. Таким чином, ослаблення або посилення стійкості полярної структури залежить як від інтенсивності теплового руху, так і від величини прикладеного поля.

Описуючи механізм первинного піроелектричного ефекту, показаний на рис. 1, *a*, слід зазначити, що елементарний електричний полярний момент dm , що виникає у разі зміни температури, пропорційний зміні енергії теплового руху: $dm \sim k_B T$, де k_B – стала Больцмана. Елементарні моменти 1D-моделі ланцюжка підсумовуються: $M^{(1)} \sim \gamma^{(1)} \Delta T$, де ΔT – діапазон температур, а $\gamma^{(1)}$ – коефіцієнт первинного піроелектричного ефекту (рис. 2, *a*). Слід зазначити, що "сильніше самоорієнтовані" полярні зв'язки реагують слабше на зміну температури, ніж "більш гнучкі" полярні кластери. З цієї причини первинний піроелектричний коефіцієнт $\gamma^{(1)}$ "більш стабільних" піроелектриків значно нижчий, ніж у "більш гнучких". До останніх належать сегнетоелектрики й споріднені матеріали, в яких хаотичний тепловий рух легше порушує самокореляцію нанорозмірних полярних кластерів, що особливо помітно поблизу точки фазового переходу.

На рис. 2, *b* показано температурні залежності піроелектричних коефіцієнтів для двох добре вивчених сегнетоелектриків: тригліцинсульфату (triglycine sulfate, TGS) і сегнетової солі (Rochelle salt, RS). У першому з них його піроелектричний коефіцієнт дуже високий ($\gamma^{(1)} \approx 350 / (\text{m}^2\text{K})$), перевищуючи відповідні значення для більшості відомих піроелектриків, тоді як теоретичний опис властивостей TGS повністю узгоджується з теорі-

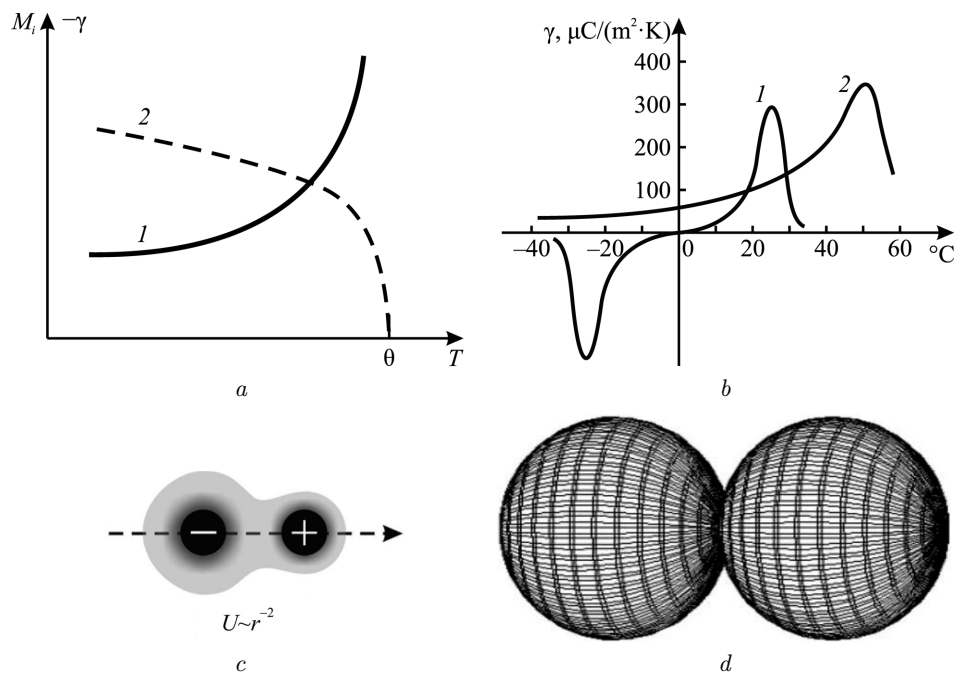


Рис. 2. Первинний піроелектричний ефект. Взаємозалежність піроелектричного коефіцієнта (1) і моменту внутрішньої полярності (2) (a). Температурні залежності піроелектричного коефіцієнта в типових сегнетоелектриках: 1 – сегнетова сіль ($\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), 2 – тригліцинсульфат $(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ (b). Дипольна модель піроелектрики (c). Індикатриса, що характеризує просторовий розподіл піроелектричного коефіцієнта для первинного піроелектричного ефекту (d)

єю Ландау. Крім того, температурний максимум піроелектричного коефіцієнта $\gamma^{(1)}(T)$ у кристалах TGS спостерігається в області нормальних температур, що дуже важливо для їх використання як температурних сенсорів.

Сегнетова сіль є цікавим об’єктом не лише тому, що це – кристал, у якому вперше було відкрито сегнетоелектрику, але й тому, що вона має дві точки Кюрі: сегнетоелектричну (+24 °C) та антисегнетоелектричну (-18 °C). Варто звернути увагу, що в кристалі RS знак його піроелектричного коефіцієнта змінюється, що вказує, по-перше, на те, що за температури (-18 °C) змінюється симетрія кристала, а, по-друге, на те, що за піроелектрику відповідають не сегнетоелектричні домени, а нанорозмірні полярні кластери, які дуже чутливі навіть до незначних впливів.

Первинний піроелектричний ефект є максимальним вздовж однієї (вибраної) полярної осі кристала, і такий одновимірний випадок можна змодельовати диполем (рис. 2, c), енергія якого зменшується з відстанню як $U \sim r^{-2}$. Піроелектричний коефіцієнт характеризується матеріаль-

ним вектором (тензором першого рангу): $\gamma_i(\varphi) = \gamma_{i \max} \cdot \cos \varphi$, де φ – кут між полярним напрямком і косим зрізом кристала, на якому досліджується п’єзоелектричний ефект. Його індикаторна поверхня, показана на рис. 2, d, складається з двох сфер, розташованих ліворуч і праворуч від площини симетрії.

З вищесказаного випливає, що два основні механізми дають змогу отримати піроелектрику як термічно індуковану поляризацію: $\Delta M \sim (\gamma^{(1)} + \gamma^{(2)})\Delta T$. Водночас в лінійних (“жорстких”) піроелектриках (таких як сульфат літію, турмалін, оксид цинку тощо) піроелектрика переважно зумовлена вторинним ефектом (п’єзоелектрично перетвореною термічною деформацією). У цьому випадку причиною цього перетворення є жорстко організована внутрішня полярно чутлива структура, властива всім п’єзоелектрикам. Очевидно, що цей фундаментальний механізм не може суттєво контролюватися зовнішнім електричним полем аж до напруги пробою. Однак у “м’яких” (нелінійних) піроелектриках, які переважно є сегнетоелектриками й спорідненими матеріалами, піроелектрика зу-

мовлена порушенням тонкого балансу між самоорієнтацією полярних кластерів і невпорядкованим тепловим рухом. За допомогою цього механізму (тобто первинного піроелектричного ефекту) зміна полярної чутливості з температурою описується рівнянням $\Delta M^{(1)} \sim (\theta - T)^{0,5}$, де θ – температура Кюрі–Вейса, а степінь 0,5 – це критичний індекс Ландау. Це дає змогу створити електрично індукований квазіпіроелектричний ефект у таких матеріалах.

3.6. Необхідні умови для отримання штучного первинного п'єзоелектричного ефекту

Щодо опису первинного механізму піроелектрики слід зазначити, що електрична поляризація пов'язана з електричним полем формулою $P = \varepsilon_0 \chi E = \varepsilon_0 (\varepsilon - 1) E$, де ε_0 – електрична стала, $\chi = \varepsilon - 1$, та ε – відносна діелектрична проникність. Для $\varepsilon \gg 1$ піроелектричний коефіцієнт можна визначити як $\gamma \approx \varepsilon_0 (d\varepsilon/dT) E$. Звідси випливає, що діелектрична проникність пов'язана з піроелектричним коефіцієнтом; до того ж, піроелектричний коефіцієнт пропорційний температурному коефіцієнту діелектричної проникності: $T C \varepsilon = \varepsilon^{-1} (d\varepsilon/dT)$. У більшості йонних і ковалентних кристалів діелектрична проникність мала ($\varepsilon \leq 10$) і слабо залежить як від температури, так і від електричного поля. Тому в них електричне поле може викликати лише дуже слабкий “квазіпіроелектричний” відгук.

Навпаки, сегнетоелектрики й споріднені кристали є зовсім іншим випадком, оскільки їх діелектрична проникність дуже висока ($\varepsilon \sim 10^3 - 10^4$). До того ж, їх діелектрична проникність сильно змінюється з температурою й залежить від електричного поля. Тому саме сегнетоелектрики й споріднені матеріали є дуже перспективними об'єктами для використання електрично індукованої та електрично керованої штучної піроелектрики.

4. Штучна піроелектрика

Піроелектрики, що використовують температурну залежність природної поляризації кристалів (див. рис. 2), широко використовуються як в окремих, так і в матричних датчиках температури [1]. Однак, значний інтерес становить розширення можливостей отримання таких датчиків. Зокре-

ма, вони можуть бути засновані на температурній зміні електричної поляризації, що створюється та підтримується зовнішнім електричним полем. Водночас необхідно використовувати діелектрики з дуже високою діелектричною проникністю, тому що тільки в цьому випадку штучно індукований піроелектричний відгук стає достатньо великим, щоб конкурувати з відомими піроелектриками. Необхідність застосування зовнішнього поля зміщення є очевидним недоліком таких датчиків, але водночас це поле уможливує електричне керування чутливістю матричного датчика й дає змогу компенсувати можливі зміни робочої температури. Також значно розширюється діапазон матеріалів, які можна використовувати в теплових датчиках, головним чином завдяки використанню параелектриків і сегнетоелектриків-релаксорів.

Для аналізу штучного піроелектричного ефекту, що виникає в параелектриках, має сенс застосувати теорію фазових переходів Ландау, яка дає змогу визначити піроелектричний коефіцієнт сегнетоелектричних кристалів

$$\gamma = \frac{dP}{dT} = \varepsilon_0 E \frac{d(\varepsilon - 1)}{dT}. \quad (2)$$

Для опису термоелектричних властивостей сегнетоелектриків, що мають фазовий перехід другого роду, можна використовувати розвинення вільної енергії Φ в ряд за флюктуючою поляризацією P (рис. 3, а), який у теорії Ландау набуває поліноміальної форми

$$\Phi(T, P) = \Phi_0(T) + \frac{\alpha}{2} P^2 + \frac{\beta}{4} P^4, \quad (3)$$

де $\alpha = \alpha_0(T - \theta)$, а коефіцієнт $\beta > 0$ для підтримки стабільності ґратки. Враховуючи, що електричне поле можна визначити як похідну $\partial\Phi/\partial P$ (рис. 3, б), вираз (3) можна переписати у вигляді $E = \alpha P + \beta P^3$. Звідси можна знайти діелектричну сприйнятливості χ :

$$\chi^{-1} = \frac{\partial E}{\partial P} = \alpha + \beta P^2 \quad (4)$$

(рис. 3, в). У цьому випадку можна вважати, що $\chi \approx \varepsilon$, оскільки $\varepsilon = 1 + \chi$, а діелектрична проникність сегнетоелектриків дуже велика ($\varepsilon \gg 1$), тому $\varepsilon^{-1} = \alpha + \beta P^2$.

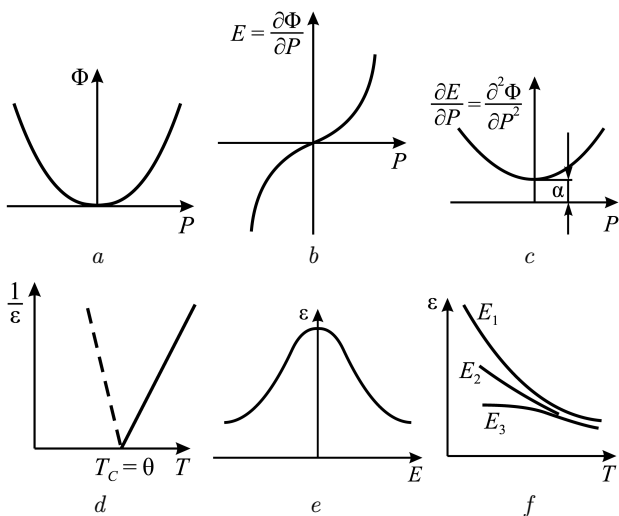


Рис. 3. Теорія Ландау. Залежності термодинамічного потенціалу (а) та його похідних (b, c) від параметра впорядкування P вище при температурах T_C . Температурні залежності оберненої діелектричної проникності (d), діелектричної нелінійності (e) та діелектричної проникності в неполярній фазі за різних керівних полів $E_1 < E_2 < E_3$ (f)

Для електрично індукованої штучної піроелектрики використовується неполярна (параелектрична) фаза, яка описується теорією Ландау у випадку, коли перший член у поліномі (4) є додатним: $\alpha > 0$. Таким чином, розглядається параелектрична фаза сегнетоелектрика за температури вище температури фазового переходу: $T > T_C$ (рис. 3, d). У цьому випадку умовою стабільності фази є співвідношення $\partial\Phi/\partial P = 0$ і $\partial^2\Phi/\partial P^2 > 0$. Перший з цих виразів можна звести до кубічного рівняння $\alpha P + \beta P^3 = 0$, яке може мати лише один дійсний корінь $P_1 = 0$, оскільки параметром порядку є поляризація, а вище T_C високотемпературна фаза є неупорядкованою.

Далі розглянемо температурну залежність діелектричної проникності вище точки Кюрі (рис. 3, d), яка впливає з наведених вище формул і є законом Кюрі–Вейса: $\varepsilon^{-1} = \alpha_0(T - \theta)$ або $\varepsilon = C(T - \theta)^{-1}$, де C – стала Кюрі–Вейса. Водночас діелектрична проникність залежить не тільки від температури, але й від напруженості електричного поля (рис. 3, f). З наведених вище виразів впливає, що в параелектричній фазі повинна спостерігатися значна діелектрична нелінійність (рис. 3, e). Річ у тім, що залежність $P(E)$ характеризується наявністю області наси-

чення (рис. 3, b); тому діелектрична проникність $\varepsilon \sim \partial P/\partial E$ у параелектриках зменшується в сильному електричному полі. Загальна формула, яка враховує як ε -нелінійність, так і її температурну залежність у параелектричній фазі, має вигляд [5]

$$\varepsilon(T, E) = \frac{C}{T - \theta} \left[1 + 3\beta\varepsilon_0^3 E^2 \frac{C^3}{(T - \theta)^3} \right]^{-\frac{1}{3}}. \quad (5)$$

Очевидно, що в неполярній фазі, чим ближче температура параелектрика до температури фазового переходу, тим вища діелектрична нелінійність. Разом з тим, чим більше діелектрична проникність залежить від температури, тим сильніша залежність $\varepsilon(T)$ і, отже, тим вищий штучний “піроелектричний” коефіцієнт. Це означає, що найвище значення індукованого піроелектричного ефекту можна спостерігати поблизу температури Кюрі–Вейса. Це відбувається тому, що чим ближче температура до точки Кюрі, тим крутіша залежність діелектричної проникності від температури. До того ж, значення такої “піроелектричності” стає більшим, коли в матеріалі зменшується другий коефіцієнт Ландау, β , тобто коли послаблюються далекосяжні сили в кристалічній ґратці, що забезпечують стабільність полярного кристала.

Слід зазначити, що крутий нахил залежності $\varepsilon(T)$ також зумовлює збільшення діелектричної проникності, що знижує загальну чутливість піроелектричних сенсорів. Тому, вибираючи матеріал для піроелектричного сенсора, необхідно шукати компромісні рішення. Дійсно, дуже висока діелектрична проникність у сегнетоелектриках-релаксорах ($\varepsilon_{\max} \sim 5 \cdot 10^4$) може не відповідати умові дуже великої діелектричної проникності через розмиття їхнього фазового переходу, оскільки залежність $\varepsilon(T)$ у них є більш пологою. Однак у параелектричній фазі звичайних сегнетоелектриків, за температури фазового переходу ($T \approx \theta$, тобто в точці Кюрі), їхня діелектрична проникність досягає значень $\varepsilon \approx 5 \cdot 10^3$, і їх параелектрична фаза (за температури $T > \theta$) може бути більш перспективною для застосування в сенсорах, оскільки вона не містить термічно нестабільних доменів у критичній області. До того ж, для деяких параелектриків другий коефіцієнт Ландау, β , може бути меншим через слабкі далекосяжні взаємодії в кристалічній ґратці.

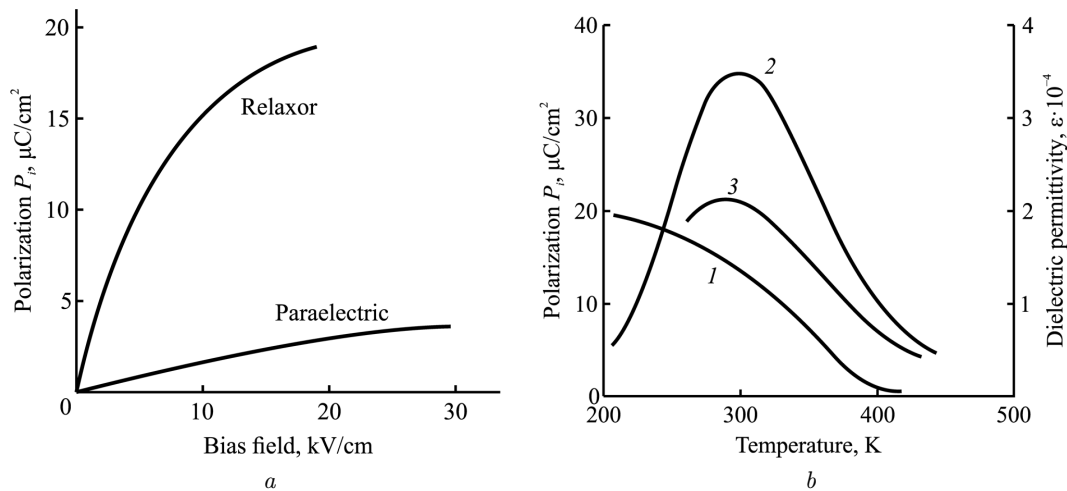


Рис. 4. Сегнетоелектричні характеристики релаксора. Порівняння електрично індукованої поляризації P_i в PMN і параелектричному BST (а). Властивості PMN (b): поляризація P_i , індукована полем 10 кВ/см (1); діелектрична проникність для $E_{\text{bias}} = 0$ (2); діелектрична проникність для $E_{\text{bias}} = 10$ кВ/см (3)

Для оцінки можливостей використання вищезазначених основних класів матеріалів у динамічних теплових сенсорах проведено порівняння індукованої поляризації в сегнетоелектрику-релаксорі $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ (PMN) з аналогічною поляризацією параелектричного матеріалу $\text{Ba}(\text{Ti}_{0,6}\text{Sr}_{0,4})\text{O}_3$ (BST), показаної на рис. 4, а. Видно, що електрично індукована поляризація в PMN значно більша, ніж у BST. Причина полягає в тому, що сегнетоелектрики-релаксори мають значно вищу діелектричну проникність. Як і у звичайних сегнетоелектриках, у сегнетоелектриках-релаксорах їх поляризація залежить від температури (рис. 4, б). Для технічних цілей важливо, щоб у зміщувальному електричному полі сегнетоелектрик-релаксор проявляв електрично індукований піроелектричний ефект, величина якого порівнянна з піроелектричним коефіцієнтом звичайного піроелектрика. Водночас, порівняно з індукованим піроелектричним ефектом, що спостерігається в параелектриках типу BST, індукований піроелектричний ефект у PMN є більш термічно стабільним завдяки меншому нахилу залежності $P_i(T)$.

Фізичний механізм створення штучної піроелектрики в параелектриках проілюстровано на рис. 5, де показано температурну залежність внутрішньої (неіндукованої) поляризації, що змінюється з температурою як $P(T) \sim (\theta - T)^{0,5}$, де 0,5 – критичний індекс Ландау. Як уже зазначалося, са-

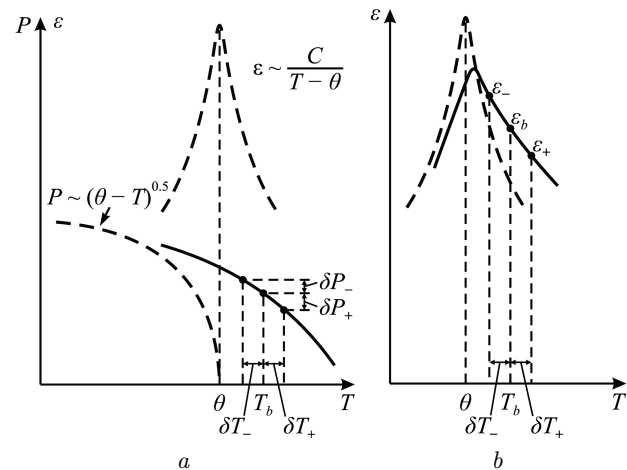


Рис. 5. Штучний піроелектричний ефект, викликаний полем зміщення в параелектричній фазі сегнетоелектрика. Температурні залежності діелектричної проникності сегнетоелектрика ϵ та поляризації P без електричного поля (штрихова лінія) та під дією прикладеного електричного поля зміщення (суцільна лінія) (а). Діелектрична проникність без поля зміщення (штрихова лінія) та під дією електричного поля зміщення (суцільна лінія) (б)

ме в цьому випадку використовується залежність $P_i(T)$, що дає змогу отримати первинний піроелектричний ефект, як на рис. 2, а.

Суцільна лінія на рис. 5, а демонструє поляризацію, індуковану прикладеним електричним полем, яке зміщує фазовий перехід до вищої температури.

Електричне поле зміщення E_b за заданої температури T_b створює “робочу область”, в якій індукована поляризація дорівнює P_b (без поля електричного зміщення ця неполярна область не може проявляти піроелектричний ефект). Слід зазначити, що електричне поле зміщення, зміщуючи фазовий перехід, не тільки індукує полярну фазу замість параелектричної, але й дає можливість регулювати чутливість “піроелектричного елемента”, а також може компенсувати вплив зміни зовнішніх умов на його роботу.

У робочій області, створеній полем зміщення, зміна температури параелектрика на величину $+\delta T$ (або на $-\delta T$) приводить до відповідної зміни індукованої поляризації (на величину $+\delta P$ або $-\delta P$, відповідно), що, у свою чергу, викликає появу змінного піроелектричного струму.

Роль електричного поля E_b полягає в тому, що воно підтримує індуковану поляризацію E_b і протидіє розпаду штучно створеної полярної структури під дією температури. Ця рівновага порушується зовнішнім нагріванням або охолодженням; але завдяки зміні температури встановлюється нова рівновага, яка супроводжується зміною поляризації, що можливо зареєструвати як індукований піроелектричний струм, що подається на підсилювальний транзистор.

Слід зазначити, що механізм виникнення штучного піроелектричного ефекту в параелектрику можна описати по-іншому (див. рис. 5, *b*). В електричному полі, прикладеному до сегнетоелектрика, фазовий перехід і максимум діелектричної проникності зміщуються в бік вищих температур і одночасно дещо розширюються. У робочій області, індукованій керівним електричним полем і центрованою у точці E_b , що відповідає базовій температурі T_b , піроелектричний конденсатор-датчик має базову ємність C_b , що відповідає діелектричній проникності ϵ_b , і містить індукований полем електричний заряд $Q_b \sim C_b$.

Якщо температура такого конденсатора-датчика збільшиться на $+\delta T$, то його ємність зменшиться на δC . У цьому випадку виникає надлишковий заряд $-\delta Q_b$, який протікає у вхідному колі підсилювача, свідчачи про електричний сигнал щодо підвищення температури. Навпаки, при зниженні температури на $-\delta T$ ємність такого датчика збільшується, і датчик завдяки намагнічувальному полю заряджається додатковим зарядом $+\delta Q_b$,

що також виявляється електричним сигналом, але протилежного знака.

Індукований електричним полем штучний піроелектричний ефект у параелектричній кераміці застосовується в матричних інфрачервоних датчиках зображення. Піроелектрична чутлива матриця виготовляється з використанням методів гібридної мікроелектроніки й містить багато однакових елементів, кожен з яких оснащений окремим транзисторним підсилювачем. Щодо параелектрика, то доцільно використовувати саме параелектричну кераміку, в якій легше, ніж у кристалі, забезпечити повну однорідність мініатюрних чутливих елементів. Керівне електричне поле забезпечує піроелектричні властивості всіх елементів шляхом застосування поля електричного зміщення, яке індукує й підтримує піроелектричний ефект. Піроелектрики використовуються не тільки в піроелектричних віддіконах, але й у високочутливій пірометрії, в детекторах руху, інфрачервоних термометрах тощо.

5. Висновки

Причина термоіндукованої поляризації полягає в тому, що в піроелектриках існує тонко збалансована динамічна рівновага між рівнем самоорієнтації полярних зв'язків йонних пар, об'єднаних у кластери, та розупорядкуванням цієї орієнтації під впливом теплового руху. Окрім полярних кристалів, квазіпіроелектричний ефект можна отримати в неполярних кристалах, створюючи в них індуковану полярність шляхом прикладання зовнішнього електричного поля. Цей ефект можна порівняти з природним піроелектричним ефектом у діелектриках з дуже високою діелектричною проникністю, який застосовується в інтегрально-матричних датчиках температури. У статті досліджено різні механізми термоелектричного ефекту в діелектриках та запропоновано моделі, що пояснюють основні явища, включно зі зміною знака піроелектричного коефіцієнта за низьких температур. Описано механізми отримання електрично індукованого піроелектричного ефекту в параелектриках і сегнетоелектриках-релаксорах.

1. R.W. Whatmore, S.J. Ward. Pyroelectric infrared detectors and materials – A critical perspective. *J. Appl. Phys.* **133**, 080902 (2023).

2. V.L. Gurevich. Dielectric relaxation and the thermopolarization effect in crystals. *Sov. Phys. Usp.* **25**, 633 (1982).
3. W. Xusheng. A study of tertiary pyroelectric effect. *Ferroelectr. Lett. Sect.* **12**, 115 (1991).
4. D.G. Schlom, L.-Q. Chen, C.J. Fennie, V. Gopalan, D.A. Muller, X. Pan, R. Ramesh, R. Uecker. Elastic strain engineering of ferroic oxides. *MRS Bulletin* **39**, 118 (2014).
5. Y. Poplavko. *Electronic Materials. Principles and Applied Science* (Elsevier, 2019) [ISBN: 978-0-12-815780-0].
6. I.S. Jeludev. *Basics of Ferroelectricity* (Atomizdat, 1973) (in Russian).
7. Y. Poplavko, Y. Didenko, D. Tatarchuk. Thermal expansion anomalies in polar and ferroelectric crystals. *Ferroelectrics* **614**, 145 (2023).

Одержано 01.08.25.

Переклад на українську мову О. Войтенка

Yu.M. Poplavko, Yu.V. Didenko, D.D. Tatarchuk

ELECTRICALLY INDUCED
AND CONTROLLABLE PYROELECTRICITY

The main reason for the pyroelectric effect in a polar crystal is that any change in temperature disrupts the estab-

lished equilibrium between the degree of self-orientation of polar clusters and the intensity of thermal motion in the crystal lattice. This causes thermally induced electric polarization, which is compensated by electric charges that arise on the surface of the pyroelectric material. The conventional pyroelectric effect is only possible in crystals with unidirectional polar symmetry, but another physical mechanism is proposed below, which makes it possible to expand the capabilities of remote temperature measurement. Electrically induced pyroelectricity, maintained and controlled by a bias electric field, is significantly manifested only in paraelectrics and relaxor ferroelectrics, whose high polarizability leads to the appearance of polar clusters. The competition between their ordering under the applied bias field and the disordering effect of thermal motion leads to a thermopolarization effect similar to the primary pyroelectric effect.

Keywords: pyroelectric effect, artificial pyroelectricity, non-polar crystals, paraelectrics, relaxor ferroelectrics.