

УДК 53.043; 537.226.82

## АНОМАЛИЯ В ГЕНЕРАЦИИ ПИРОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ТОКА ПРИ ИЗМЕНЕНИИ ТЕМПЕРАТУРЫ МОНОКРИСТАЛЛА ТАНТАЛАТА ЛИТИЯ С ПОСТОЯННОЙ СКОРОСТЬЮ

М. Э. Гильц<sup>1</sup>, И. А. Кищин<sup>1,2</sup>, А. А. Кленин<sup>1</sup>,  
А. С. Кубанкин<sup>1,2</sup>, А. Н. Олейник<sup>1</sup>

*Недавно было установлено, что в определенном диапазоне скоростей изменения температуры (6–8 °С/мин) монокристалла танталата лития ( $LiTaO_3$ ) наблюдается повышение интенсивности генерации рентгеновского излучения. В данной работе исследуется генерация пироэлектрического тока в зависимости от скорости изменения температуры. Определены четыре стадии динамики генерации пироэлектрического тока. В том же диапазоне скоростей (6–8 °С/мин) наблюдается аномально продолжительная стадия насыщения тока, которая, вероятнее всего, и является причиной наблюдаемого эффекта повышения интенсивности рентгеновского излучения. Приведено описание наблюдаемой аномалии, а также закономерности в динамике пироэлектрического тока при изменении температуры пироэлектрического материала с постоянной скоростью.*

**Ключевые слова:** танталат лития, пироэлектрический эффект, распространение тепла в твердом теле, диэлектрики.

*Введение.* Пироэлектрический эффект уникален тем, что он, по сути, связывает электрические и тепловые свойства отдельного материала и позволяет осуществить управление одним свойством через другое. В настоящее время, пироэлектрический эффект известен как в природных минералах [1], так и в синтезированных материалах (объемные монокристаллы [2, 3], керамика [4], полимеры [5], двумерные пленки

<sup>1</sup> Белгородский государственный университет, 308015 Россия, Белгород.

<sup>2</sup> ФИАН, 119991 Россия, Москва, Ленинский пр-т, 53; e-mail: oleynik\_a@bsu.edu.ru.

[6]). Возможность генерации электричества за счет очень малого изменения температуры нашла применение в детектировании потоков инфракрасного излучения [7, 8], в электронно-оптических преобразователях [9]. В последнее время активно развивается направление компактных электрогенераторов и устройств накопления энергии, применяющих пирозлектрический эффект [10–13]. Также стоит отметить, что осуществление пирозлектрического эффекта для монокристаллов ниобата лития и танталата лития [14], а также керамики цирконата-титаната свинца [15, 16] в условиях окружающего вакуума приводит к генерации сильного электрического поля, а также к генерации различных частиц [14, 17, 18] (электронов, положительных ионов, рентгеновских фотонов и нейтронов), что делает перспективным создание ускорителей и дефлекторов на основе пирозлектрического эффекта [19, 20]. Столь широкие перспективы применения обуславливают актуальность детального изучения взаимосвязи теплового воздействия на пирозлектрический материал и последующего электрического отклика.

Ярким примером влияния взаимосвязи электрических и тепловых свойств пирозлектриков является наличие оптимальной скорости изменения температуры пирозлектрического кристалла, при которой интенсивность генерируемого рентгеновского излучения в пирозлектрическом ускорителе максимальна [21]. Показано, что при скорости изменения температуры монокристалла танталата лития в диапазоне 6–8 °С/мин наблюдается пиковое значение интенсивности рентгеновского излучения по сравнению с другими значениями скорости изменения температуры (диапазон скоростей изменения температуры 0.5–24 °С/мин, при этом диапазон изменения температуры был одинаков для каждого измерения). Таким образом, параметры изменения температуры пирозлектрического материала очень сильно влияют не только на первичный электрический отклик, но и на вторичные процессы.

Данная работа посвящена более детальному исследованию влияния скорости изменения температуры монокристалла танталата лития ( $\text{LiTaO}_3$ ) именно на электрический отклик, проявляемый в виде генерации пирозлектрического тока. Определены четыре стадии динамики пирозлектрического тока, проявление и длительность которых определяется скоростью изменения температуры пирозлектрического материала. Показано, что как раз в диапазоне 6–8 °С/мин наблюдается аномально продолжительная генерация пирозлектрического тока на высоком уровне, что и обуславливает наблюдаемый ранее эффект повышения интенсивности рентгеновского излучения.

*Методика эксперимента.* На рис. 1 представлена схема измерения пирозлектрического тока при изменении температуры монокристалла танталата лития с постоянной

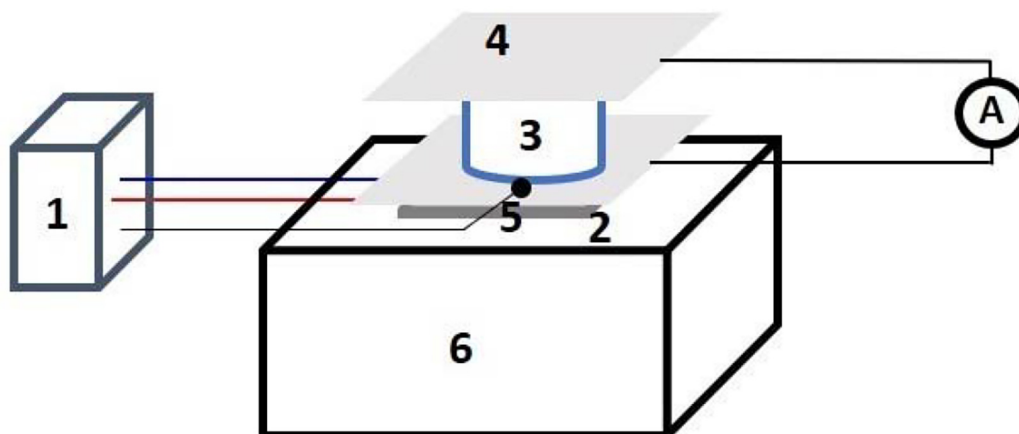


Рис. 1: Схема измерения пьезоэлектрического тока при изменении температуры монокристалла танталата лития с постоянной скоростью.

скоростью. Сборка из пьезоэлектрического образца 3, двух алюминиевых фольг 4, покрывавших полярные поверхности монокристалла, элемента Пельтье 2 и металлического радиатора 6 соединялась вместе при помощи проводящего эпоксидного клея ЕРОХУ Н21D. Вся сборка помещалась внутрь металлической камеры для избежания внешних наводок. Обе алюминиевые фольги, размер которых  $22 \times 22 \text{ мм}^2$ , были соединены последовательно в цепь с пикоамперметром. Таким образом пьезоэлектрический образец можно представить как конденсатор, а индуцируемый пьезоэлектрический ток является током разрядки конденсатора. Изменение температуры с постоянной скоростью осуществлялось при помощи терморегулятора 1, который питал элемент Пельтье, при этом подаваемая мощность регулировалась согласно показаниям терморпары 5, которая располагалась у основания кристалла  $\text{LiTaO}_3$ . Среднее значение фонового тока в цепи (фоновый ток – это ток в цепи, когда монокристалл находится в состоянии термодинамического равновесия) не превышало  $1.5 \text{ пА}$  (уровень пьезоэлектрического тока – единицы и десятки нА). Влияния контактных явлений между фольгой, клеем, поверхностью монокристалла не было замечено. Используемый эпоксидный клей обладает отличной электро- и теплопроводностью, что позволяет пренебречь потерями тепла и тока в цепи по причине его использования.

Используемые образцы *Z*-ориентированного монокристалла танталата лития изготовлены в Институте химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева Кольского научного центра РАН (Россия). Образцы представляли собой цилиндры диаметром 20 мм и высотой 10 мм. Термо-

регулятор разработан ООО Марафон (Россия), параметры питания элемента Пельтье меняются пропорционально-интегрально-дифференцирующим регулятором (ПИД-регулятор). Пироэлектрический ток измерялся при помощи одноканального пикоамперметра Keithley 6485.

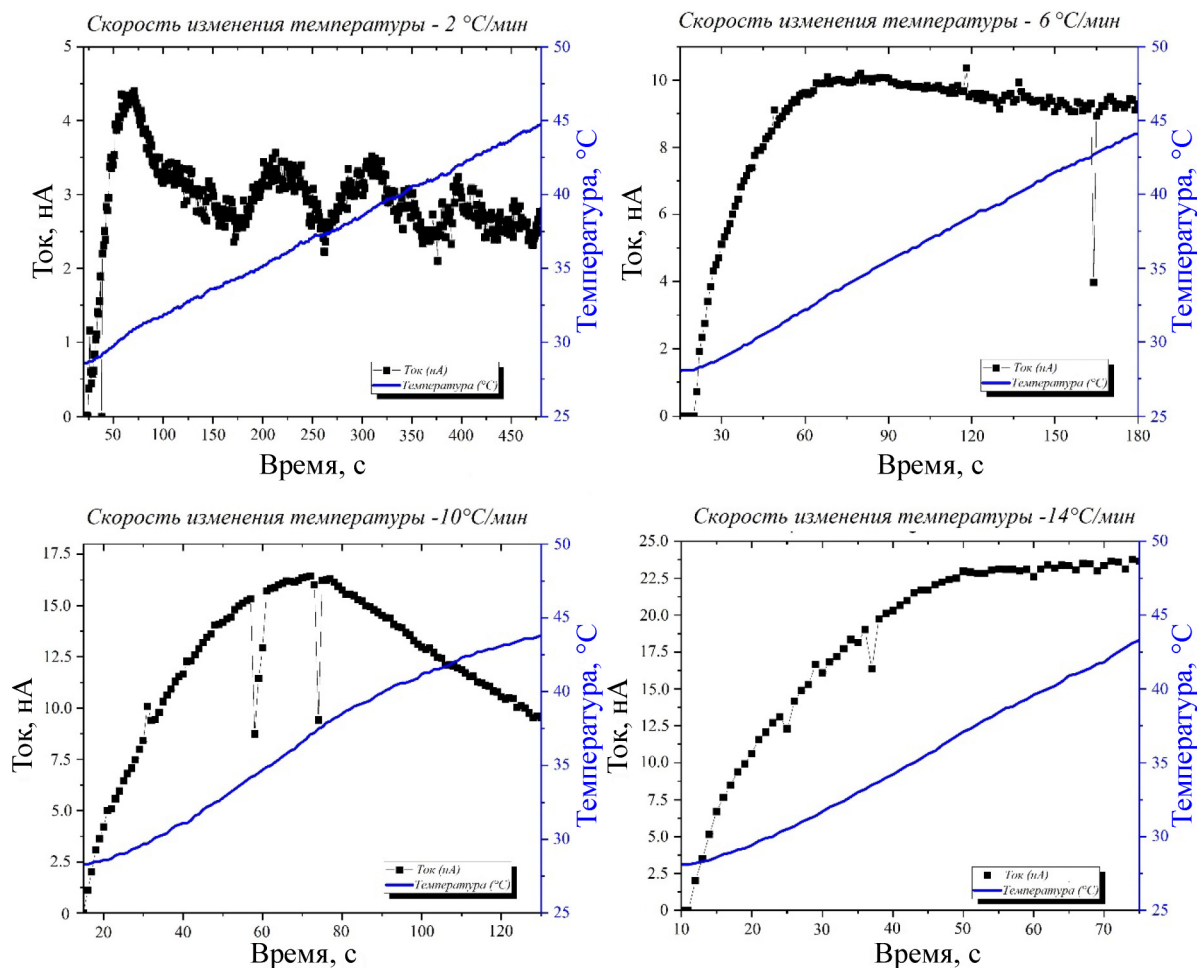


Рис. 2: Кривые электрического тока и показания термопары, полученные при нагреве образца танталата лития с различной скоростью. (Значение скорости указано над каждым графиком.)

Для сравнения параметров генерируемого тока при разных скоростях изменения температуры необходимо обеспечить одинаковые условия проведения эксперимента, в частности необходимо проводить измерения в одном и том же диапазоне изменения температуры пироэлектрического образца. Это позволяет обеспечить одинаковое количество заряда, генерируемого в каждом измерении и корректно сравнивать различные

скорости изменения температуры без учета влияния самой разности температур. Во всех проведенных измерениях диапазон изменения температуры был фиксирован – 15°. При нагреве температура изменялась от  $28.0 \pm 1.0$  °С до  $43.0 \pm 1.0$  °С, при охлаждении с  $31.0 \pm 1.0$  °С до  $16.0 \pm 1.0$  °С. Соответственно, время набора  $t_{\text{acq}}$  при разных значениях скорости изменения температуры отличалось и зависело от значения скорости:

$$t_{\text{acq}} = \frac{15}{\frac{d(\Delta T)}{dt}}. \quad (1)$$

При нагреве были проведены измерения при значениях скорости изменения скорости в диапазоне 2–22 °С/мин, при охлаждении 2–10 °С/мин с шагом 2 °С/мин. В каждой точке проводилось по три отдельных измерения при нагреве и охлаждении пироэлектрического образца, при этом погрешность выдержки скорости не превышала 0.4 °С/мин. Таким образом было проведено исследование генерации электрического тока при нагреве и охлаждении образцов танталата лития при фиксированном диапазоне изменения температуры и различных значениях скорости изменения температуры.

*Результаты и обсуждение.* На рис. 2 представлены кривые электрического тока полученные при различных скоростях нагрева (2, 6, 10, 14 °С/мин). Можно выделить четыре типа кривых генерируемого тока, которые определяются скоростью изменения температуры, а также продолжительностью термического воздействия. Первый тип кривой проявляется при малых скоростях изменения температуры (до 4 °С/мин). В данном случае кривую измеряемого тока можно разделить на четыре стадии динамики генерации тока. Например, в случае 2 °С/мин первые 60 секунд – стадия роста пироэлектрического тока, вторая стадия ( $t = 60 - 80$  с) – насыщение и стабилизация уровня пироэлектрического тока на одном и том же уровне, третья стадия – снижение уровня пироэлектрического тока ( $t = 80 - 150$  с) и четвертая стадия – осцилляции тока ( $t = 150 - 480$  с) с амплитудой до 1 нА преимущественно в сторону увеличения уровня тока и периодом до 90 секунд.

Второй тип кривых проявляется при скорости выше 8 °С/мин и меньше 12 °С/мин. В этом случае отсутствует последняя стадия осцилляции тока. Третий тип кривых встречается в диапазоне 6–8 °С/мин, в нем отсутствует стадия снижения уровня генерируемого тока, а стадия насыщения уровня генерируемого тока длится 100–120 секунд вместо 20. Четвертый тип кривых встречается при скорости изменения температуры выше 12 °С/мин, он включает в себя только первую стадию роста и стадию насыщения продолжительностью 15–20 секунд.

Весьма примечателен тот факт, что исчезновение стадии не происходит последовательно с увеличением скорости изменения температуры образца (или, что одно и то же в условиях эксперимента, с уменьшением продолжительности термического воздействия). В области 6–8 °С/мин третья стадия снижения уровня генерируемого тока отсутствует, а при более высокой скорости, 8–12 °С/мин вышеуказанная стадия присутствует. Тем самым, характер кривой генерируемого тока зависит от величины скорости изменения температуры, причем зависимость нетривиальная и связана не только с тем, что продолжительность изменения уменьшается.

Другая интересная особенность – первая стадия активного роста генерируемого тока длится одно и то же время  $60 \pm 5$  секунд, независимо от заданной скорости изменения температуры образца. Скорее всего эта величина связана с толщиной пироэлектрического образца и особенностями распространения теплового возбуждения внутри образца и соответствующим электрическим откликом [2]. Природа заключительной стадии осцилляции при малых скоростях изменения температуры до конца непонятна. Возможно, это явление может быть связано с увеличением влияния потерь тепла через боковые поверхности кристалла, что создает дополнительный поперечный градиент температуры и инициацию третичного пироэлектрического эффекта, связанного с неравномерным распределением температуры [22].

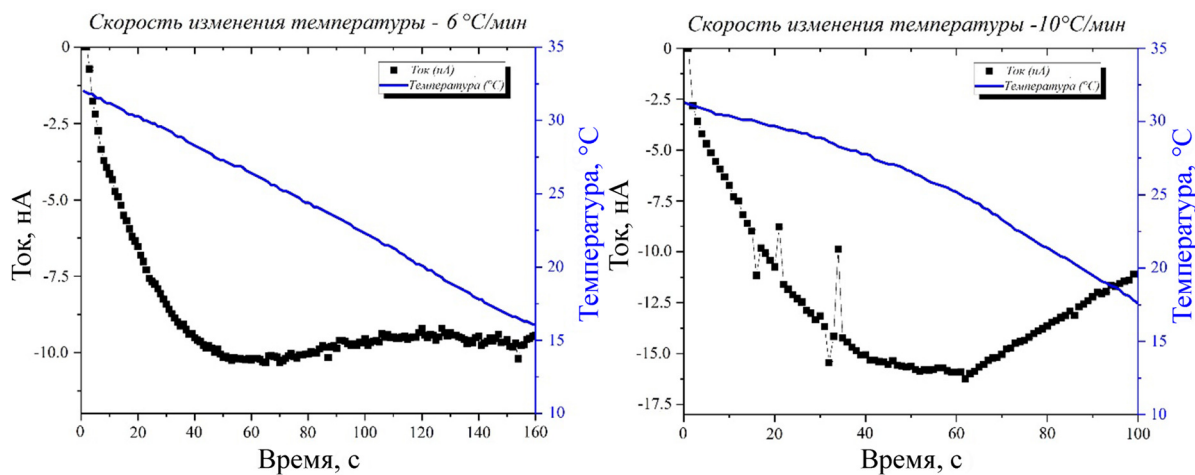


Рис. 3: Кривые электрического тока и показания термопары, полученные при охлаждении образца танталата лития с различной скоростью. (Значение скорости указано над каждым графиком.)

Исследования динамики генерации тока при охлаждении образца танталата лития были ограничены возможностями используемого элемента Пельтье и используемых ра-

диаторов. Однако проведенных измерений при охлаждении до скорости  $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$  оказалось достаточно, чтобы отметить те же самые особенности и в случае охлаждения. На рис. 3 представлены кривые электрического тока и показания термопары при охлаждении образца (скорость – 6 и  $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ ). При охлаждении также наблюдается отсутствие стадии падения уровня генерируемого тока и более продолжительная стадия насыщения уровня генерируемого тока в области  $6\text{--}8\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ . С повышением скорости изменения температуры стадия падения тока снова появляется. Таким образом, эта особенность остается в силе и при охлаждении образца и является неотъемлемым свойством, которое проявляется вне зависимости от вида термического воздействия и полярности заряда, индуцируемого на поверхность.

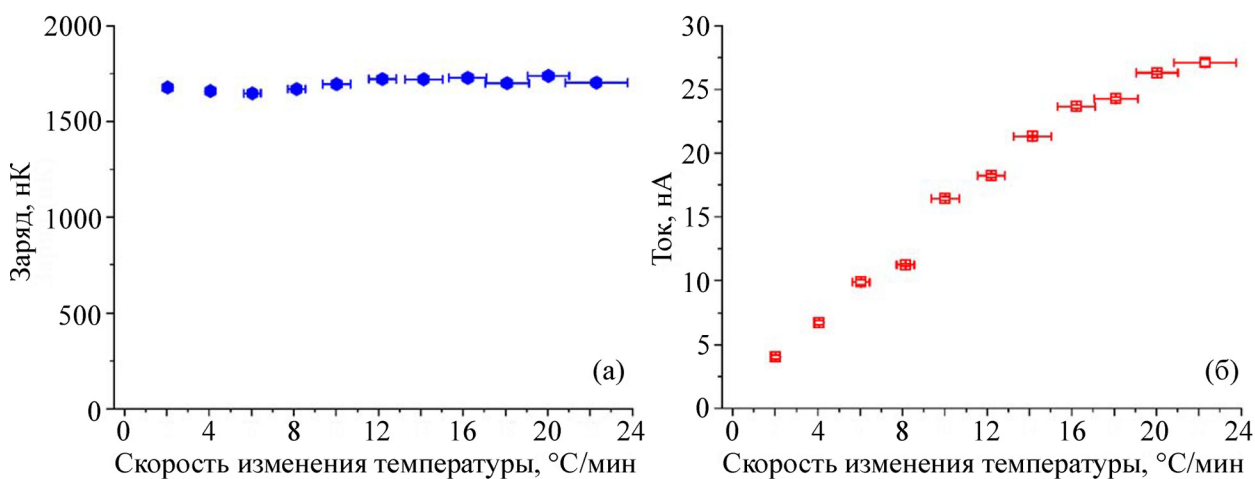


Рис. 4: (а) количество заряда, зарегистрированное в измерениях при нагреве образца, в зависимости от скорости изменения температуры; (б) зависимость величины тока насыщения от скорости изменения температуры образца при нагреве.

Одинаковый диапазон изменения температуры во всех измерениях приводил к тому, что вне зависимости от скорости изменения температуры и времени измерения, регистрировалось примерно одно и то же количество генерируемого заряда, что и показано на рис. 4(а). Это обстоятельство полностью объясняется природой пирозлектрического эффекта. В то же время величина генерируемого электрического тока прямо пропорциональна скорости изменения температуры; на рис. 4(б) показана зависимость величины тока в стадии насыщения от скорости изменения температуры. Ток линейно растет с увеличением скорости изменения температуры вплоть до скорости  $16\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$  (за исключением отклонения около области  $8\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ , которое и обеспечивает наблюдаемую аномалию).

Таким образом, обнаруженная динамика генерации электрического тока зависит от скорости изменения температуры пирозэлектрика нетривиальным образом, хотя в целом наблюдаемая картина не противоречит физике пирозэлектрического эффекта. Пока остается открытым вопрос: каков механизм резкого увеличения продолжительности стадии насыщения уровня генерируемого тока и одновременного уменьшения величины тока насыщения в этой стадии в диапазоне скорости изменения температуры 6–8 °С/мин. Но по всей видимости, именно этот эффект и ведет к наличию оптимальных условий изменения температуры для генерации сильных электрических полей и сопутствующих эффектов генерации частиц.

*Заключение.* Экспериментально исследованная зависимость динамики пирозэлектрического тока от скорости изменения температуры образца танталата лития при постоянном диапазоне изменения температуры представлена в данной работе. Обнаружено, что наблюдается четыре стадии динамики пирозэлектрического тока при изменении температуры с постоянной скоростью: стадия роста тока, стадия насыщения, стадия снижения и медленные осцилляции около некоторого ненулевого значения. Все четыре стадии наблюдаются только при малых скоростях изменения температуры (до 2 °С/мин).

В области 6–8 °С/мин как при нагреве, так и при охлаждении, наблюдается аномалия динамики пирозэлектрического тока, заключающаяся в большей продолжительности стадии насыщения тока, по сравнению с остальными значениями скорости изменения температуры. Отметим, что наблюдаемая аномалия оказывает влияние на проявление пирозэлектрического эффекта и сопутствующих явлений. В частности, именно в этой области 6–8 °С/мин скорости изменения температуры для образцов танталата лития схожей геометрии наблюдалось резкое увеличение интенсивности рентгеновского излучения при использовании образца в пирозэлектрическом ускорителе [21]. Наблюдаемая аномалия также может найти применение для компактных электрогенераторов, устройств накопления, хранения и конверсии энергии, которые используют пирозэлектрический эффект.

Статья подготовлена в рамках реализации программы развития НИУ “БелГУ” на 2021-2030 г.г. (Программа стратегического академического лидерства “Приоритет-2030”). Работа А. Олейника была поддержана Российским научным фондом (грант РФФ № 21-72-00006).

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

- [1] D. Bruster, *Edinburgh J. Sci.* **7**, 231 (1824).



- [2] А. А. Буш, *Пьезоэлектрический эффект и его применения (учебное пособие)* (М., ГОУВПО МИРЭА, 2005).
- [3] А. К. Таганцев, УФН **152**, 423 (1987).
- [4] S. B. Lang, J. of App. Phys. **40**, 4335 (1969).
- [5] T. Furukawa, IEEE Trans. on Electric. Ins. **24**, 375 (1989).
- [6] J. D. Zook, S. T. Liu, J. of App. Phys. **49**, 4604 (1978).
- [7] InfraTec, Pyroelectric Infrared Detectors. URL: <https://www.infratec-infrared.com/sensor-division/service-glossary/pyroelectric-detector/>
- [8] Dias, Pyroelectric Infrared Detectors. URL: [http://www.dias-infrared.de/pdf/basics\\_eng.pdf](http://www.dias-infrared.de/pdf/basics_eng.pdf)
- [9] Б. Г. Гончаренко, Г. И. Брюхневич, И. М. Олихов, Патент № 2160479 от 10.12.2000.
- [10] D. Zabek, J. Taylor, V. Ayel, et al., J. of App. Phys. **120**, 024505 (2016).
- [11] T. Zhao, W. Jiang, H. Liu, et al., Nanoscale **8**, 8111 (2016).
- [12] A. Sultana, M. M. Alam, T. R. Middy, D. Mandal, Applied Energy **221**, 299 (2018).
- [13] A. Thakre, A. Kumar, H. C. Song, D. Y. Jeong, J. Ryu, Sensors **19**, 2170 (2019).
- [14] J. D. Brownridge, *Trends in Electro-Optics Research* (Nova Science Publisher, New York, 2005).
- [15] A. V. Shchagin, V. S. Miroshnik, V. I. Volkov, A. N. Oleinik, Appl. Phys. Lett. **107**, 233505 (2015).
- [16] A. N. Oleinik, E. V. Bolotov, M. E. Gilts, et al., Bull. Lebedev Phys. Inst. **48**, 127 (2021).
- [17] J. D. Brownridge, Appl. Phys. Lett. **85**, 1298 (2004).
- [18] B. Naranjo, J. Gimzewski, S. Putterman, Nature **434**, 1115 (2005).
- [19] R. Ghaderi, F. A. Davani, Appl. Phys. Lett. **106**, 042906 (2015).
- [20] A. N. Oleinik, A. S. Kubankin, R. M. Nazhmudinov, et al., JINST **11**, 08007 (2016).
- [21] A. S. Kubankin, A. S. Chepurnov, O. O. Ivashchuk, et al., AIP Advances **8**, 035207 (2018).
- [22] V. F. Kosorotov, L. S. Kremenchugskij, L. V. Levash, L. V. Shchedrina, Ferroelectrics **70**, 27 (1986).

Поступила в редакцию 2 ноября 2022 г.

После доработки 31 января 2023 г.

Принята к публикации 1 февраля 2023 г.