

УДК 537.226.33

© 1990

ПИРОЭФФЕКТ И ТЕРМОСТИМУЛИРОВАННЫЕ ЯВЛЕНИЯ В КРИСТАЛЛАХ СЕМЕЙСТВА ТРИГЛИЦИНСУЛЬФАТА

С. Л. Бравина, Н. В. Морозовский, Ю. А. Скрышевский

Для монокристаллов семейства ТГС в интервале температур 4.2—300 К изучено поведение динамического пироотклика $U_{\text{п}}$, диэлектрической проницаемости ϵ , пироэлектрической люминесценции (ПЭЛ) и термотоков $I_{\text{т}}$, протекающих в цепи образца при изменении температуры. Обнаружен ряд особенностей поведения $U_{\text{п}}$, ϵ , ПЭЛ и $I_{\text{т}}$. Обсуждаются причины, приводящие к появлению этих особенностей и к различию исходных и конечных значений пироэлектрических и диэлектрических параметров и характеристик ПЭЛ после цикла 293—4.2—293 К. Указывается на существование деформационного вклада в аномалии ПЭЛ и $I_{\text{т}}$ в интервале 40—60 К, где аномалия ϵ наблюдается при отсутствии аномалии $U_{\text{п}}$.

Исследования пироэлектрических и термостимулированных явлений в кристаллах триглицинсульфата (ТГС) [1-5], в том числе пироэлектрического эффекта [1, 2] и пироэлектрической люминесценции (ПЭЛ) — испускания света пироактивным материалом при изменении его температуры [3-5], — проводились в основном в области комнатных температур и сегнетоэлектрического фазового перехода (температура Кюри $T_c \approx 322$ К). Это связано с применением монокристаллов семейства ТГС для пироэлектрических приемников излучения [5].

Изучению низкотемпературного пироэффекта в ТГС посвящено сравнительно мало работ [6, 7]: в [6] в интервале 0.4—40 К исследовано поведение динамического пироотклика, а в [7] — поведение статического пирокоэффициента в интервале 4.2—300 К. При этом ПЭЛ и другие связанные с пироэффектом явления оставались практически не исследованными при низких температурах.

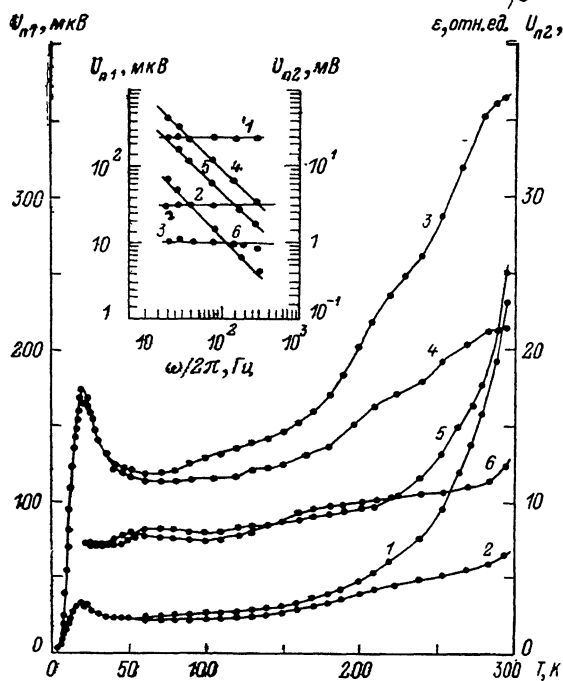
Интерес к изучению низкотемпературных свойств монокристаллов семейства ТГС стимулируется сообщениями об обнаружении оптических [8, 9] и диэлектрических [10, 11] аномалий ниже 80 К [8, 10] и в интервале 100—150 К [9-11], наличие которых связывалось как с возможностью фазовых переходов [8, 9], так и с изменением подвижности доменных стенок при понижении температуры [10, 11].

Совместное изучение динамического пироотклика $U_{\text{п}}$, диэлектрической проницаемости ϵ , электропроводности σ , ПЭЛ, а также термотоков $I_{\text{т}}$, протекающих в цепи образца при изменении температуры, в ряде пироактивных материалов [12, 13] показывает эффективность такого подхода при выяснении связи наблюдаемых явлений со структурными изменениями и другими процессами, проявляющимися в изменении $U_{\text{п}}$, ϵ , σ и параметров ПЭЛ и $I_{\text{т}}$.

В настоящей работе для монокристаллов семейства ТГС в интервале температур 4.2—300 К изучены поведение $U_{\text{п}}$, ПЭЛ и $I_{\text{т}}$, а также изменения $U_{\text{п}}$, ϵ , σ и характеристик ПЭЛ, возникающие в результате охлаждения от 293 до 4.2 К и последующего нагрева до комнатных температур.

Динамический пироотклик измерялся при облучении образца синусоидально модулированным тепловым потоком плотностью $\sim 10^{-5}$ Вт/мм² в двух режимах: пиротока, когда $U_{\text{п}} = U_{\text{п1}} \sim \gamma/c$ (γ — пирокоэффициент,

σ — объемная теплоемкость), и пирозд, когда $U_{\pi} = U_{\pi 2} \sim \gamma / \sigma \varepsilon \omega$ (ω — частота модуляции теплового потока). Это позволяло определять величину ε из пирозлектрических измерений по отношению $U_{\pi 1} / U_{\pi 2} \sim \varepsilon$, а также путем анализа зависимостей $U_{\pi}(\omega)$ контролировать характер пирозактивности (объемный, поверхностный) [14]. Изменение режима измерения U_{π} осуществлялось путем изменения сопротивления нагрузки в цепи образца. Возможность проведения измерений при изменяющейся во времени и постоянной температуре позволяет наблюдать сигнал пирозотклика, его релаксационные и другие изменения, а также импульсы Баркгаузена, связанные с перестройкой доменной структуры [13–15].



Изменения ε и σ контролировались также путем мостовых измерений.

ПЭЛ и ее изменения регистрировались с помощью фотомножителя ФЭУ-79. Одновременно с регистрацией оптического сигнала регистрировались токи I_{π} . ФЭУ и электроды образца с помощью согласующих усилительных каскадов подсоединялись к самопишущим приборам. Исследования проводились в оптическом азотно-гелиевом криостате. Образцы

Рис. 1. Зависимости $U_{\pi 1}(T)$ (1, 2), $U_{\pi 2}(T)$ (3, 4) и $\varepsilon(T)$ (5, 6) для L- α -ТГС при охлаждении (1, 3, 5) и нагреве (2, 4, 6) со скоростью $dT/dt \approx 1$ К/мин.

На вставке — зависимости $U_{\pi 1}(\omega)$ (1–3) и $U_{\pi 2}(\omega)$ (4–6) при 205 (1, 4) 20 (2, 5) и 10 К (3, 6).

в виде плоскопараллельных пластин полярного b -среза площадью от 15 до 40 мм² толщиной от 0.1 до 1 мм имели нанесенные вакуумным напылением серебряные электроды, один из которых покрывался золотой чернью.

Температурные зависимости $U_{\pi 1}$, $U_{\pi 2}$, ε , интенсивности ПЭЛ I_{π} и I_{π} представлены на рис. 1–3.

При понижении температуры происходит более существенное понижение $U_{\pi 1}$, чем $U_{\pi 2}$, соответствующее понижению γ и ε . Вблизи 150 К сильная зависимость $U_{\pi}(T)$ сменяется слабой. Интенсивность импульсов теплового эффекта Баркгаузена, наблюдавшегося на экране осциллографа на фоне синусоидального сигнала U_{π} при постоянной скорости изменения температуры, понижалась при изменении температуры от 293 до 200 К, была максимальной в интервале 150–120 К и минимальной ниже 80 К. Вблизи этой температуры также наблюдается изменение характера ПЭЛ.

В интервале 40–60 К в области широкого минимума U_{π} обнаружено более резкое изменение ε , чем вне этой области, а при повышенной скорости изменения температуры наблюдаются неустойчивости амплитуды и фазы U_{π} . В этом же интервале наблюдаются наиболее существенные аномалии ПЭЛ и I_{π} .

Положение самой низкотемпературной аномалии ПЭЛ и I_{π} соответствует участку резкой зависимости $U_{\pi}(T)$ ниже низкотемпературного максимума $U_{\pi}(T)$, который наблюдается вблизи 19 К для L- α -ТГС и подобен наблюдавшемуся для чистого ТГС вблизи 16 К [6].

Изменение давления окружающей атмосферы P приводит к изменению

вида аномалий и характеристик ПЭЛ и I_T , что свидетельствует о существенной роли обмена с околообъектной средой. При понижении P от 10^5 до 10^3 Па $I_{\text{пэл}}$ возрастает, а при дальнейшем понижении P до $10-1$ Па $I_{\text{пэл}}$ понижается. Спектр наблюдаемого излучения занимает весь оптический диапазон. Такое изменение $I_{\text{пэл}}$ при изменении P находится в соответствии с известной зависимостью от P напряженности электрического поля пробоя газового промежутка [16].

Низкотемпературные особенности I_T подобны особенностям ПЭЛ. При последующем нагреве от 4.2 до 293 К наблюдаются менее резкие зависимости $U_{\text{п}}(T)$ и $\varepsilon(T)$, чем при охлаждении, а также пониженные значения $I_{\text{пэл}}$ и I_T .

По окончании цикла изменения температуры конечные величины $U_{\text{п}}$, ε и σ существенно ниже исходных и релаксируют к ним со временем. Исходные значения восстанавливаются в течение нескольких часов. При этом также происходит рост величины токов переполаризации, подавленных сразу после нагрева до комнатной температуры. Релаксация $U_{\text{п}}$, ε и σ происходит по закону, близкому к логарифмическому, и сопровождается их скачкообразными изменениями, интенсивность которых понижается до нулевой по окончании процесса релаксации. Высокотемпературная область ПЭЛ после охлаждения сдвигается в сторону T_0 (рис. 3), а резкие температурные зависимости $U_{\text{п}}$ вблизи T_0 наблюдаются в более узкой области температур, чем для образцов, не подвергавшихся глубокому охлаждению.

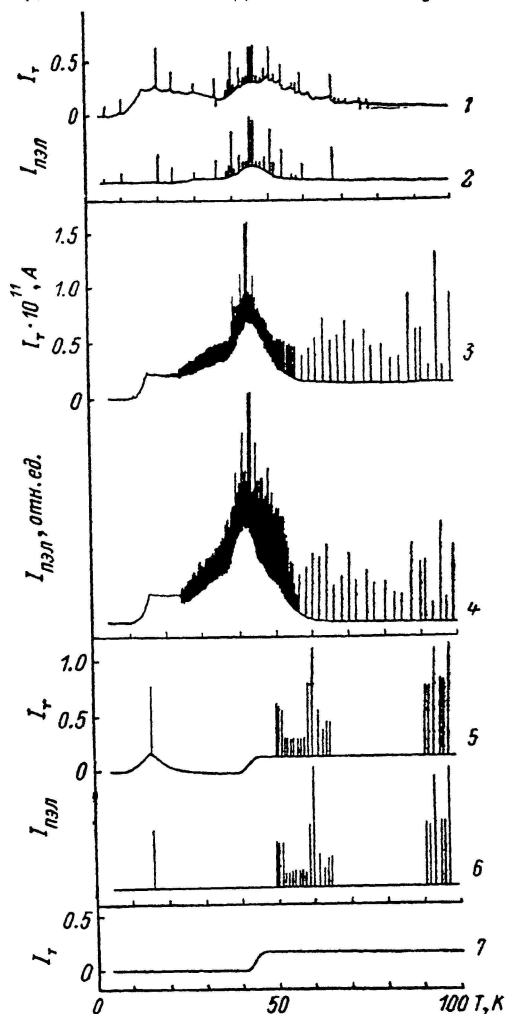


Рис. 2. Температурные зависимости I_T (1, 3, 5, 7) и $I_{\text{пэл}}$ (2, 4, 6) для ТГС в режиме охлаждения ($dT/dt \approx 5$ К/мин) при $P=10^5$ (1, 2), 10^3 (3, 4), 30 (5, 6) и 4 Па (7).

Изменение степени униполярности сказывается на величинах $U_{\text{п}}$, ε и σ обычным образом [17]: с понижением степени униполярности происходят понижение $U_{\text{п}}$, рост ε и σ без существенных изменений особенностей $U_{\text{п}}(T)$ при низких температурах.

Амплитудно-фазовый анализ $U_{\text{п}}$ и контроль зависимостей $U_{\text{п}}(\omega)$ при 293, 100, 40, 20 и 10 К (рис. 1, вставка) показали, что $U_{\text{п}}$ сохраняет объемный характер, а наблюдаемые изменения емкости и электропроводности образцов не изменяют режимы измерения $U_{\text{п}}$. Зависимости $\varepsilon(T)$, полученные из пьроэлектрических и мостовых измерений, подобны.

Для исследованных нами кристаллов семейства ТГС (L- α -ТГС, ТГС: Sr^{3+} , ТГФБ, ДТГФБ, ТГСе) наблюдается качественно подобная картина. В частности, для ТГСе низкотемпературный максимум $U_{\text{п}}$ наблюдается вблизи 15 К.

Как и для других исследованных нами материалов [12, 13], имеется корреляция в изменениях $U_{\text{п}}$, ϵ , характеристик ПЭЛ и $I_{\text{т}}$, что свидетельствует о взаимосвязи этих изменений. В низкотемпературной области максимумы $U_{\text{п}}$ и особенности ПЭЛ и $I_{\text{т}}$ отражают переход от близких зависимостей $\gamma(T)$ и $c(T)$, когда $\gamma/c \approx \text{const}$, к различным, когда при понижении температуры в интервале, расположенном выше температуры максимума $U_{\text{п}}$, уменьшение $\gamma(T)$ происходит медленнее, чем уменьшение $c(T)$, а ниже температуры максимума $U_{\text{п}}$ — быстрее. В интервале 100—200 К изменения характера зависимости $U_{\text{п}}(T)$, $\epsilon(T)$, эффекта Баркгаузена, характеристик ПЭЛ и $I_{\text{т}}$ отражают, по-видимому, известную перестройку доменной структуры [10, 11], которая связывается с реориентацией NH_2 -групп [18] и ранее интерпретировалась как фазовый переход [14].

В области температур 40—60 К изменение характера зависимости $\epsilon(T)$, характеристик ПЭЛ и $I_{\text{т}}$ наблюдается при отсутствии существенных изменений зависимости $U_{\text{п}}(T)$. Такое поведение $\epsilon(T)$ и $U_{\text{п}}(T)$ коррелирует с данными [8] о ступенеобразном изменении $\epsilon(T)$ в интервале 40—50 К при отсутствии аномалии спонтанной поляризации. Основным же

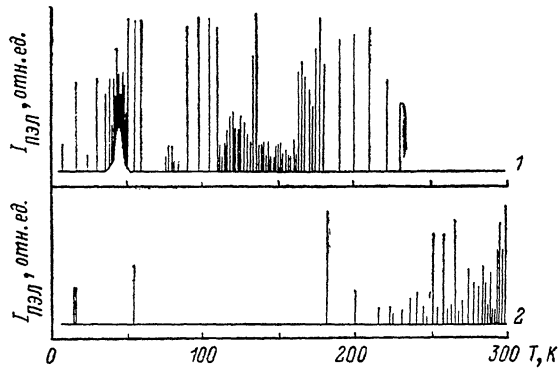


Рис. 3. Температурные зависимости $I_{\text{ПЭЛ}}$ для ТГФБ при охлаждении (1) и нагреве (2). $dT/dt \approx 5$ К/мин, $P = 10^3$ Па.

Данные [8] для ТГС, а также полученные в [19] для GASH аналогичные изменения спектров ИК-пропускания рассматривались как результат замораживания внешних колебаний молекул в объеме образца. Происходящие изменения интерпретировались как фазовый переход, при котором вследствие различия углов разориентации дипольных моментов структурных единиц элементарной ячейки в объеме и в приповерхностном слое появляется низкотемпературная сверхструктура, напоминающая несоизмерную. Возникновение подобных структур сопровождается появлением напряжений и деформаций упругого и неупругого характера, а также эффектами «памяти» и релаксационными явлениями [20].

Наблюдаемое поведение $U_{\text{п}}$, $I_{\text{пэл}}$, $I_{\text{т}}$ и ϵ указывает на то, что изменения, приводящие к образованию низкотемпературной структуры, накапливаясь постоянно в довольно широкой области температур, становятся существенными при низких температурах, где они проявляются в виде соответствующих аномалий.

Ввиду известного для сегнетоэлектриков [21] различия диэлектрических свойств и степени дефектности объема и приповерхностного слоя последний является концентратором как электрического поля, так и механических напряжений и должен играть существенную роль в явлении ПЭЛ.

Таким образом, в интервале 40—60 К наряду со свечением вследствие пробоя околообъектной среды возможен вклад в наблюдаемое излучение поляризационной люминесценции [22], возникающей при излучательной рекомбинации носителей заряда, предварительно разделенных электрическим полем, и деформационной люминесценции [23], возникающей при возбуждении центров свечения подвижными протяженными дефектами, перемещение которых инициируется деформацией. Сказанное для ПЭЛ справедливо и для $I_{\text{т}}$: наряду с очевидной пирозлектрической компонентой

и адсорбционно-десорбционной компонентой (о чем говорит зависимость ПЭЛ и I_T от P), по-видимому, имеет с деформационная компонента, связанная с наличием заряженных протяженных дефектов [24]. Ступенчатое изменение $I_T(T)$ при низких давлениях при отсутствии резкой пьезоэлектрической аномалии, по-видимому, связано с деформационной компонентой, наличие которой проявляется в разреженной атмосфере, когда пробой в газе затруднен и адсорбционно-десорбционная компонента становится менее существенной вследствие истощения околообъектной среды.

Наблюдаемое в интервале 40—60 К аномальное поведение свойств монокристаллов семейства ТТС не определяется типом легирующих примесей и кислотных комплексов. Эта ситуация подобна наблюдавшейся для ТТСе, ТТС и ТТФБ в интервале 120—150 К [27], где близкие температурные зависимости уширения линий протонного магнитного резонанса связывались с реориентацией групп NH_3 .

Характер изменения величин U_n и ϵ и их температурных зависимостей после охлаждения от 293 до 4.2 К и последующего нагрева до 293 К, близость низкотемпературных и конечных значений U_n и ϵ и их релаксация к исходным величинам позволяют предположить сохранение образовавшейся в результате глубокого охлаждения низкотемпературной структуры до температур, существенно превышающих температуру ее появления, и постепенный переход от низкотемпературной структуры к исходной. Восстановление исходного состояния связано с «отжигом» остаточных деформаций структурных мотивов и сопровождается изменениями всех подсистем кристалла, в том числе дефектной подсистемы и доменной структуры, что проявляется, в частности, в скачкообразных изменениях U_n , ϵ и σ .

Сопоставление полученных результатов с данными по влиянию других воздействий на свойства монокристаллов семейства ТТС показало, что в результате цикла изменения температуры 293—4.2—293 К и увеличения степени легирования ТТС L— α -аланином и ионами Cu^{2+} и Cr^{3+} [4] происходит качественно подобное изменение γ и ϵ — их понижение, а воздействие ионизирующим излучением на ТТФБ и ТТСе [25] приводит к понижению крутизны зависимости $\epsilon(T)$, подобному наблюдаемому после глубокого охлаждения.

Деградация токов переполяризации после цикла 293—4.2—293 К коррелирует с данными [4] о переходе ТТС в нереверсируемое состояние при сильном легировании и с данными о деградации петель сегнетоэлектрического гистерезиса ТТФБ и ТТСе вследствие γ -облучения [25] и ТТС в результате длительного реверсирования поляризации внешним электрическим полем [26], что сопровождалось появлением новой квазиизоморфной исходной сегнетоэлектрической фазы вследствие изменений в системе водородных связей и положения групп SO_4 , обнаруженных рентгенодифрактометрически [26].

Ввиду близости рассматриваемых низкотемпературных аномалий к области «квантовых» температур [28] можно предположить, что их причиной являются процессы, связанные с «замораживанием» конфигурации протонов и характерные для других сегнетоэлектриков типа «порядок—беспорядок» [29], которые приводят к изменению положения и искажению как общих для ТТСе, ТТС и ТТФБ групп NH_3 , так и комплексов SeO_4 , SO_4 и BeF_4 (в ТТСе, ТТС и ТТФБ соответственно), состояние которых в основном определяет величины γ и ϵ и их температурные зависимости.

Дальнейшая информация об особенностях обнаруженных низкотемпературных аномалий в монокристаллах семейства ТТС может быть получена методами рентгеноструктурного анализа, а также радио- и оптической спектроскопии.

- [1] Кременчугский Л. С., Ройшина О. В. Пирозлектрические приемники излучения. Киев: Наукова думка, 1979. 382 с.
- [2] Гаврилова Н. Д., Новик В. К., Сорокина Е. А., Хрусталева Л. Б. // ФТТ. 1981. Т. 23. № 6. С. 1775—1778.
- [3] Robertson G. D., Baily Jr., Baily N. A. // J. Appl. Phys. 1968. V. 39. N 6. P. 2905—2908.
- [4] Porgowski R., Żak M. // Acta Phys. Polon. A. 1985. V. 67. N 3. P. 567—570.
- [5] Саввинов А. М., Сидоркин А. С., Чернышев В. В., Либерман З. А. // ЖТФ. 1985. Т. 55. № 9. С. 1877—1879.
- [6] Mangin J., Hadni A. // Phys. Rev. B. 1983. V. 27. N 12. P. 7730—7735.
- [7] Гаврилова Н. Д., Максимов Е. Г., Новик В. К., Дрождин С. Н. // ФТТ. 1985. Т. 27. № 9. С. 2597—2609.
- [8] Hadni A., Gerbaux X. // J. Phys. C. 1985. V. 18. N 24. P. 4805—4817.
- [9] Al-Eithan E. Y., Bates A. R., Gough W. // Proc. 8th Intern. Confer. Raman Spectrosc. / Ed. J. Lascombe and V. Huong Pham. Chichester: Wiley, 1982. P. 471.
- [10] Kuramoto K., Motegi H., Nakamura E., Kosaki K. // J. Phys. Soc. Jap. 1986. V. 55. N 1. P. 377—383.
- [11] Gaffar M. A., Al-Haity L. I., Al-Muraikhi M., Mohamed A. A. // J. Phys. C. 1988. V. 21. N 9. P. 1831—1838.
- [12] Bravina S. L., Kadashchuk A. K., Morozovsky N. V., Ostapenko N. I., Skryshesky Yu. A. // Ferroelectrics. 1988. V. 83. P. 119—125.
- [13] Бравина С. Л., Кадашук А. К., Морозовский Н. В., Остапенко Н. И., Скрышевский Ю. А. // ЖТФ. 1990. Т. 60. № 1. С. 97—101.
- [14] Бравина С. Л., Морозовский Н. В. // ФТП. 1984. Т. 18. № 10. С. 1944—1949.
- [15] Бравина С. Л., Кременчугский Л. С., Морозовский Н. В. и др. // ФТТ. 1987. Т. 29. № 3. С. 740—743.
- [16] Meek J. M., Craggs J. D. Electrical breakdown of gases. Oxford: Clarendon Press, 1953. 508 p.
- [17] Gilletta F. // Phys. St. Sol. A. 1972. V. 12. N 1. P. 143—146.
- [18] Stankowski J., Galezewski A., Waplak S. e. a. // Ferroelectrics. 1974. V. 6. P. 209.
- [19] Hadni A., Gerbaux X. // J. Phys. C. 1988. V. 21. N 10. P. 2045—2057.
- [20] Ünruh H. G. // J. Phys. C. 1983. V. 16. N 17. P. 3245—3255.
- [21] Лайнс М., Гласс А. Сегнетоэлектрики и родственные им материалы. М.: Мир, 1981. 736 с.
- [22] Гуро Г. М., Ковтолюк Н. Ф. // ФТП. 1969. Т. 3. № 5. С. 636—642.
- [23] Сенчуков Ф. Д., Шмурак С. З. // ФТТ. 1970. Т. 12. № 1. С. 9—12.
- [24] Перцев Н. А. // ФТТ. 1988. Т. 30 № 9. С. 2805—2810.
- [25] Варикаш В. М., Зарембовская Т. А., Лагутина Ж. П. // Кристаллография. 1972. Т. 17. № 4. С. 873—874.
- [26] Franco F., Granadas J., Lopez-Folgado A., Fernandes-Ferrez J., Solans X. // Ferroelectrics. 1984. V. 55. P. 193—196.
- [27] Blinc R., Detoni S., Pintar M. // Phys. Rev. 1961. V. 124. N 4. P. 1036—1038.
- [28] Lawless W. N. // Ferroelectrics. 1980. V. 24. P. 327—335.
- [29] Curteus R. // J. Phys. Lett. 1982. V. 43. N 2. P. L199—L201.

Институт физики АН УССР
Киев

Поступило в Редакцию
8 декабря 1989 г.