

## ПИРОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ КРИСТАЛЛОВ ПРУСТИТА И ПИРАРГИРИТА

С. Л. Бравина, А. К. Кадашук, Н. В. Морозовский, Н. И. Остапенко,  
Ю. А. Скрышевский, М. Т. Шнак

Изучение кристаллов сегнетоэлектриков прустита ( $\text{Ag}_3\text{AsS}_3$ ) и пираргирита ( $\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ ) представляет интерес как с научной, так и с прикладной точек зрения. К настоящему времени исследованы их оптические, акустические, пироэлектрические и диэлектрические и полупроводниковые свойства [1-5]. Однако сообщения об излучении света этими кристаллами малочисленны [6].

Поскольку кристаллы прустита и пираргирита обладают высокой пироактивностью в широком интервале температур ( $T=5\div 230$  К) [4, 5], нами исследована возможность возбуждений их пироэлектрической люминесценции (ПЭЛ) путем изменения температуры кристаллов с определенной скоростью  $dT/dt$ , а также проведено сопоставление основных закономерностей ПЭЛ и пироэлектрических свойств этих кристаллов. Отсутствие такого сопоставления в предшествующих немногочисленных работах по ПЭЛ ряда органических и ионных кристаллов [7-9] не позволило объяснить существенные особенности ПЭЛ.

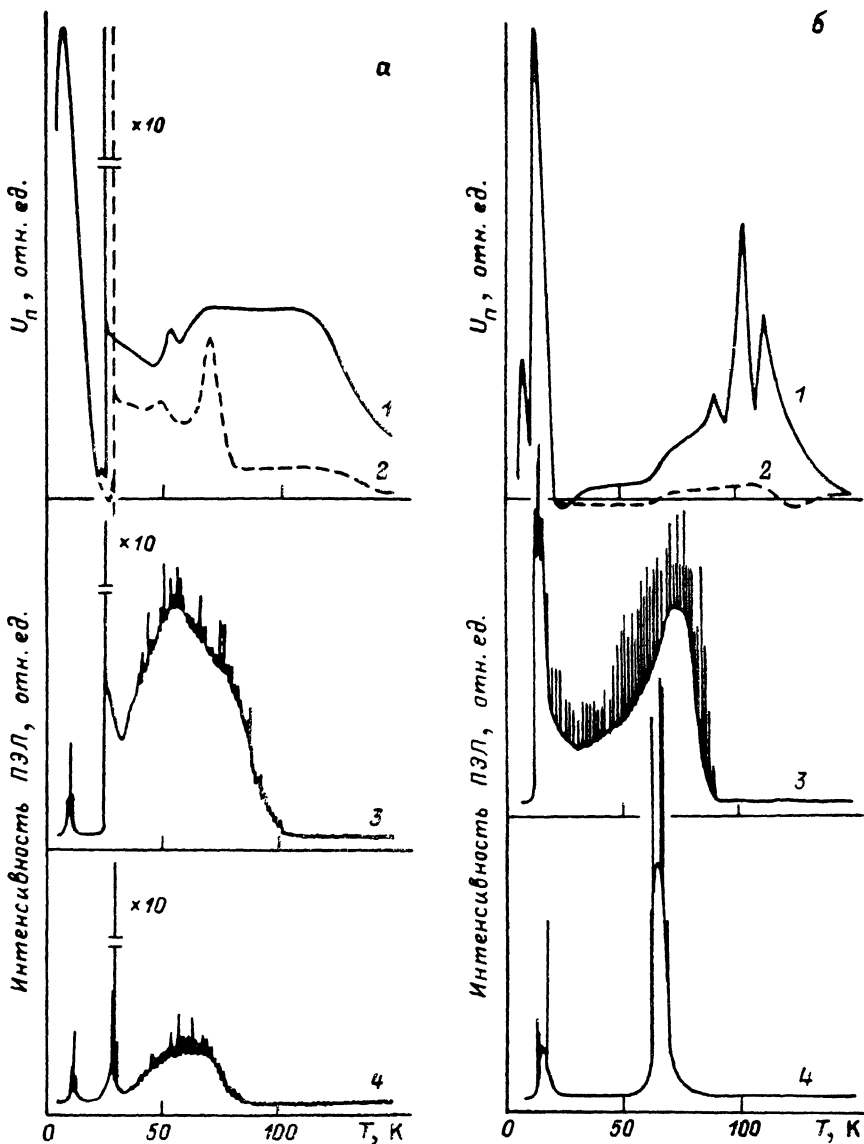
Как известно [8], появление ПЭЛ при изменении температуры пироактивного кристалла связано с электрическим полем, возникающим в кристалле вследствие пироэлектрического эффекта. Величину этого поля можно определить по формуле  $E_{\text{п}}=(\gamma/\epsilon\epsilon_0)\Delta T$ , где  $\gamma$  — пирокоэффициент,  $\epsilon$  — диэлектрическая проницаемость,  $\epsilon_0=8.85\cdot 10^{-12}$  Ф/м. Оценки показывают, что при изменении температуры  $\Delta T=1$  К для исследуемых материалов величина  $E_{\text{п}}$  может достигать значений  $10^5-10^7$  В/м в соответствии с изменением  $\gamma/\epsilon$  при изменении температуры.

Исследования ПЭЛ проводились в проточном оптическом азотно-гелиевом криостате. Образцы в виде плоскопараллельных пластин полярного среза толщиной около 1 мм вырезались из монокристаллов, выращенных по методу Бриджмена. Излучение ПЭЛ регистрировалось фотоэлектронным умножителем ФЭУ-79 с последующим усилением и записью самопишущим прибором. Поскольку ход зависимости  $\gamma(T)/\epsilon(T)$  очень чувствителен к величине  $dT/dt$  и направлению изменения температуры [5], измерения ПЭЛ и динамического пироотклика  $U_{\text{п}}\sim\gamma/\epsilon$  ( $c$  — объемная теплоемкость) проводились на одних и тех же образцах при одинаковых условиях изменения температуры кристаллов.

На рисунке приведены температурные зависимости интенсивности ПЭЛ для кристаллов прустита (а) и пираргирита (б), измеренные в атмосфере гелия при давлениях  $p=10^3\div 10^5$  Па и  $dT/dt=10$  К/мин. Для сравнения там же приведены температурные зависимости пироотклика  $U_{\text{п}}$ . Видно, что ПЭЛ прустита и пираргирита наблюдается как при понижении, так и при повышении температуры кристаллов и носит характер вспышек, расположенных на непрерывном фоне. При стабилизации температуры после ее изменения наблюдается исчезновение вспышек и релаксационное уменьшение интенсивности непрерывного излучения. Эти особенности свидетельствуют в пользу пироэлектрического характера наблюдаемой люминесценции.

Из сравнения температурных зависимостей интенсивности ПЭЛ и пироэлектрических характеристик прустита и пираргирита следует, что температуры максимумов ПЭЛ этих кристаллов соответствуют областям максимального изменения величин их пироотклика или его знака. Например, для прустита (см. рисунок, а) наблюдаются три области максимальной интенсивности ПЭЛ, соответствующие фазовому переходу II рода (ФП II) вблизи 60 К, ФП I рода (ФП I), который сопровождается температурным гистерезисом 24—28 К [1-5], и участку резкого изменения  $U_{\text{п}}$  вблизи 9 К. В окрестности ФП I интенсивность ПЭЛ максимальна, а температурная область ее существования минимальна. Это обусловлено резким скачкообразным характером превращений при ФП I и связанными с этим изменениями параметра кристаллической решетки «с» [10], упругих [1], электрофизических [2, 3] и пироэлектрических [4, 5] характеристик кристалла. Остальные вспышки ПЭЛ меньшей интенсивности, как и скачкообразные изменения  $U_{\text{п}}$  в области температурного гистерезиса [4], могут быть связаны со скачкообразными перестройками доменно-подобной переходной структуры [11], возникновение которой обусловлено наличием в области ФП I упругих и неупругих деформаций [12] и связанных с ними высоких электрических полей.

Для пираргирита (см. рисунок, б) максимумы ПЭЛ соответствуют областям резкого изменения величины  $U_n$  вблизи 70 и 15 К и участкам изменения фазы  $U_n$  (знака  $\gamma$ ) в интервале 20—40 К и вблизи 70 К. При малой скорости нагрева кристалла ( $dT/dt=1$  К/мин), когда смены знака  $\gamma$  в интервале 20—40 К и вблизи 70 К не происходит [4], ПЭЛ наблюдается только в области низкотемпературного ФП II, которому соответствует резкий минимум  $U_n$  вблизи 9 К [4, 5], и состоит из нескольких отдельных вспышек света.



Температурные зависимости  $U_n$  (1, 2) и ПЭЛ (3, 4) прустита (а) и пираргирита (б).  
1, 3 — охлаждение; 2, 4 — нагрев.

При нагреве с  $dT/dt \approx 10$  К/мин после охлаждения с такой же скоростью температурное положение максимумов ПЭЛ в прустите и пираргирите изменяется так же, как и температурное положение соответствующих им аномалий  $U_n$  (см. рисунок).

Понижение  $dT/dt$  до 1 К/мин приводит к сглаживанию аномалий  $U_n$  [5] и уменьшению интенсивности ПЭЛ. При этом смещение температур аномалий  $U_n$  относительно их значений при  $dT/dt \approx 10$  К/мин [6] сопровождается таким же смещением температур максимумов ПЭЛ.

Изменение температурного положения областей интенсивной ПЭЛ исследуемых кристаллов в зависимости от величины  $dT/dt$  и направления изменения температуры вероятнее всего связано с изменениями в системе собственных дефектов подрешетки серебра. Об изменении степени дефектности кристаллов прустита вследствие изменения их температуры с большой скоростью свидетельствуют наблюдавшиеся в [2] увеличение коэффициента поглощения ультразвуковых волн при увеличении  $dT/dt$  и релаксационное понижение этого коэффициента при стабилизации температуры после ее быстрого изменения. Наблюдавшееся в [8] подобное поведение  $U_{\text{п}}$  прустита и пираргирита свидетельствует о полярном характере этих дефектов.

Наблюдаемое нами понижение интенсивности ПЭЛ при понижении  $dT/dt$  соответствует данным [13] о корреляции электролюминесценции с кинетикой переключения поляризации сегнетоэлектрических кристаллов под действием изменяющегося во времени внешнего электрического поля. В случае ПЭЛ роль этого поля играет  $E_{\text{п}}$ , величина и скорость изменения которого зависят от температуры и  $dT/dt$ .

Наличие максимумов ПЭЛ в областях резкого изменения величины  $U_{\text{п}}$  или знака  $\gamma$ , которым соответствуют существенные изменения величины или знака  $E_{\text{п}}$ , позволяет предположить, что в исследуемых кристаллах имеют место явления, подобные протекающим при поляризационной электролюминесценции [14], возникающей при излучательной рекомбинации носителей заряда, предварительно разделенных внешним электрическим полем. Отсутствие ПЭЛ в кристаллах прустита и пираргирита при  $T > 100$  К может быть связано с ростом их электропроводности [2, 4] и экранировкой  $E_{\text{п}}$  собственными носителями заряда.

Следует отметить, что интенсивность ПЭЛ в исследованном спектральном диапазоне существенно зависит от давления окружающего газа. При понижении давления от  $10^5$  до  $10^8$  Па интенсивность ПЭЛ увеличивается, а затем уменьшается до нуля при дальнейшем понижении давления до  $10-1$  Па. Изучение спектрального состава излучения с помощью набора интерференционных фильтров (полоса пропускания  $10-15$  нм) показало, что излучение в основном сосредоточено в красной и ближней ИК областях спектра. Поскольку спектр излучения гелия при электрическом пробое занимает весь оптический диапазон [15], а ширина запрещенной зоны исследуемых кристаллов около 2 эВ [6], можно предположить, что наблюдаемая ПЭЛ связана в основном с излучением прустита и пираргирита.

Наблюдаемое излучение может быть вызвано возбуждением приповерхностного слоя исследуемых кристаллов вследствие передачи энергии от возбужденных действием  $E_{\text{п}}$  адсорбированных молекул газового окружения.

Таким образом, для кристаллов прустита и пираргирита наблюдается хорошее соответствие зависимости интенсивности ПЭЛ от температуры с пироэлектрическими характеристиками исследуемых кристаллов. Результаты работы показывают, что исследование ПЭЛ является чувствительным методом обнаружения температурных изменений спонтанной поляризации полярных материалов, связанных как с фазовыми переходами, так и изменением знака ширококоэффициента. Изучение спектрального состава ПЭЛ позволяет исследовать процессы рекомбинации носителей заряда.

## Литература

- [1] Смоленский Г. А., Синий И. Г., Прохорова С. Д. и др. ФТТ, 1981, т. 23, № 7, с. 2017—2027.
- [2] Вильчинскас Ш. П., Зарембо Л. К., Новиц В. К., Сердобольская О. Ю. ФТТ, 1981, т. 23, № 6, с. 1822—1824.
- [3] Новиц В. К., Дрождин С. Н., Попова Т. В. и др. ФТТ, 1975, т. 17, № 12, с. 3499—3504.
- [4] Брагина С. Л., Морозовский Н. В. В кн.: Сегнетоэлектрики. Минск, 1986, с. 111—118.
- [5] Брагина С. Л., Кременчукский Л. С., Морозовский Н. В. и др. Преприят № 26 Ин-та физики АН УССР. Киев, 1982. 31 с.
- [6] Бобонич П. П., Довгошей Н. И. ФТП, 1985, т. 19, № 12, с. 2194—2195.
- [7] Patel J. S., Hanson D. M. Nature, 1981, v. 293, N 5832, p. 445—447.
- [8] Dreger Z., Kalinowski G., Nowak R., Sworakowski G. Chem. Phys. Lett., 1985, v. 116, N 2/3, p. 192—196.
- [9] Jaque F., Herreros G. M., Sanchez C. Sol. State Commun., 1973, v. 12, N 1, p. 63—66.
- [10] Абдиқамалов Б. А., Иванов В. И., Шехтман В. Ш., Шмытько И. М. ФТТ, 1978, т. 20, № 10, с. 2963—2968.
- [11] Горин Ю. Ф., Бабушкин А. Н., Кобелев Л. А., Савелькаев А. С. Письма в ЖЭТФ, 1985, т. 41, № 10, с. 424—426.
- [12] Барьяхтар В. Г., Витебский И. М., Яблонский Д. А. ФТТ, 1981, т. 23, № 5, с. 1448—1455.
- [13] Флерова С. А. Изв. АН СССР. Сер. физ., 1984, т. 48, № 6, с. 1233—1237.

[14] Гуро Г. М., Ковтолюк Н. Ф. ФТП, 1969, т. 3, № 5, с. 636—642.

[15] Зайдель А. Н., Прокофьев В. К., Райский С. М. и др. Таблицы спектральных линий. М.: Наука, 1969. 784 с.

Институт физики АН УССР  
Киев

Поступило в Редакцию  
19 марта 1987 г.  
В окончательной редакции  
27 июля 1987 г.

Журнал технической физики, т. 58, в. 7, 1988

## О СКАЧКООБРАЗНОЙ ТРАНСФОРМАЦИИ МАГНИТНОЙ КАПЛИ

В. Г. Баитовой, В. Э. Кашевский, А. О. Кузубов

Капля магнитной жидкости привлекает большой интерес как модельный объект для исследования статических и динамических трансформаций формы поверхности раздела жидких сред с различной магнитной проницаемостью в поле [1-5]. Как установлено в опытах [3], при достаточно большой магнитной проницаемости жидкости ( $\mu \geq 20$ ) равновесное удлинение капли в зависимости от напряженности приложенного поля  $H$  изменяется по достижении критического значения напряженности  $H_c$  скачком — на порядок. Интересна динамика этого перехода [4]: при небольшом превышении  $H$  над  $H_c$  капля, имеющая удлинение  $\sim 2$ , длительное время ( $\sim 1$  мин) практически не изменяется, а затем вытягивается в течение несколь-

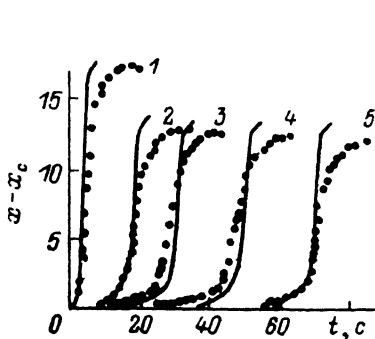


Рис. 1.

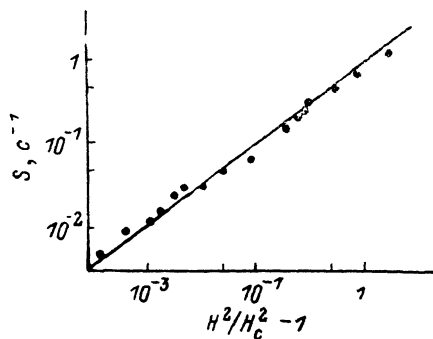


Рис. 2.

ких секунд. Теоретическое описание этого процесса выполнено [4, 5] лишь на его начальной стадии. Здесь он описан полностью, предложена модель, пригодная для исследования более широкого класса трансформаций капли в стационарных и переменных полях. Для описания равновесных форм магнитной капли весьма успешно используется ее представление эллипсоидом вращения [2-5]. Это сильно упрощает исследование, делая тривиальной магнитостатическую задачу и сводя описание формы к единственной переменной. Ценность этих преимуществ становится особенно очевидной при сравнении теории с экспериментом [3]. Желая сохранить их, полагаем, что и в динамике капля остается эллипсоидом вращения. Поскольку в динамике, как и в статике [2], невозможно удовлетворить граничным условиям одновременно на всей поверхности эллипсоида, воспользуемся, как и в [3, 4], интегральным энергетическим методом. Полная энергия капли  $E = T + U$  складывается из кинетической  $T$  и потенциальной  $U$ . Последняя есть сумма поверхностной  $U_\sigma$  и магнитной  $U_M$

$$T = \frac{1}{2} \int_V \rho v^2 dV, \quad U_\sigma = \sigma S, \quad U_M = -V \int_0^{H_0} M dH_0.$$