

Низкотемпературное пирозлектричество (Обзор)

© В.К. Новик, Н.Д. Гаврилова

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
119899 Москва, Россия

E-mail: novikmp@org.ru

(Поступил в Редакцию 14 октября 1999 г.
В окончательной редакции 14 декабря 1999 г.)

Излагается современное состояние комплекса проблем, связанных с исследованием и применением пирозлектрического эффекта при низких ($T < 30$ К) температурах. Обсуждаются причины качественно различного поведения температурных зависимостей суммарного пирозлектрического коэффициента $\gamma^\sigma(T)$ линейных пирозлектриков и сегнетоэлектриков. Анализируются причины повсеместного описания экспериментальных зависимостей $\gamma^\sigma(T)$ теориями, развитыми для температурных зависимостей первичного пирокоэффициента $\gamma^e(T)$. В связи с этим рассматривается корректность определения вторичного пирокоэффициента $\gamma^s(T)$ по макроскопически измеряемым коэффициентам теплового расширения. Обосновывается перспективность применения термодинамически неравновесных полярных сред их низкотемпературных пирозлектрических материалов. Обзор содержит следующие разделы. 1. Введение. 2. Теории низкотемпературного пирозлектричества. 3. Методические условия измерений. 4. Экспериментальные факты и их обсуждение: а) совершенные монокристаллы, б) проблема вторичного пирокоэффициента, в) монокристаллы с дефектами. 5. Пирозлектрические материалы для низкотемпературных приложений. 6. Заключение.

1. Введение

Под пирозлектрическим эффектом понимается изменение спонтанного электрического момента единицы объема (спонтанная поляризация) диэлектрического моно- или поликристалла при однородном изменении температуры этого объема. Пирозлектрический эффект относится к широкому классу термоэлектрических явлений в диэлектриках, внешне проявляющихся как электризация при изменении температуры. Спонтанная поляризация присуща электрикам, принадлежащим к десяти полярным классам симметрии 1, 2, m, mm2, 3, 3m, 4, 4mm, 6, 6mm. Число полярных диэлектриков (в массе своей органических) превышает, по разным оценкам, миллион соединений, что составляет приблизительно пятую часть всех кристаллических твердых тел.

Применительно к комнатным и более высоким температурам пирозлектричество линейных пирозлектриков и сегнетоэлектриков изучено с полнотой, необходимой для реализации традиционной последовательности "физика явления—идеология управления свойствами—материаловедение—практические приложения". В настоящее время ряд пирозлектрических преобразователей включает разнообразные тепловые детекторы излучения, тепловизионные матрицы, хроматографические детекторы, термометры, датчики дериватографов, анемометры, датчики ударных волн и т.д. Все они выпускаются фирмами нашей страны и за рубежом.

Интерес к изучению низкотемпературного пирозлектричества был первоначально продиктован уверенностью в существовании при $T \rightarrow 0$ единых простых закономерностей проявлений этого эффекта, общих для всей столь емкой группы твердых тел. Одновременно эти исследования должны были стать исходным этапом

для развертывания ряда работ по применению низкотемпературного пирозлектричества. Объем совокупной информации, накопленный в исследованиях, дает основания для появления этого обзора.

В обзоре обсуждается современное состояние комплекса проблем, связанных с исследованием и применением пирозлектрического эффекта при низких ($T < 30$ К) температурах. Содержание обзора ориентировано на обобщенное изложение (1) фундаментальных закономерностей, обуславливающих температурные зависимости пирокоэффициентов совершенных и дефектных монокристаллов в интервале $1.5 < T < 30$ К (2), способов управления свойствами таких материалов (3), основ пирозлектрического материаловедения.

Границы этого интервала указывают: верхняя — на предел, которым обычно ограничено действие комплекса типичных низкотемпературных механизмов; нижняя — на область, в которой отсутствуют однозначно установленные экспериментальные факты. В дальнейшем интервал $T < 1.5$ К будет обсуждаться как область сверхнизких температур.

2. Теория низкотемпературного пирозлектричества

Общепринятой количественной мерой пирозлектрического эффекта является пирозлектрических коэффициент

$$\gamma_i^\sigma(T) = (\partial \mathbf{P}_s / \partial T)_{E_i} = (\partial P_s / \partial T) \mathbf{p} + (\partial \mathbf{p} / \partial T) P_s$$

$$\mathbf{p} = \mathbf{P}_s / P_s,$$

где $\gamma_i^\sigma(T)$ — пирозлектрический коэффициент при постоянном механическом напряжении $\sigma = 0$, $\mathbf{P}_s(T)$ —

спонтанная поляризация; T — температура; $E_i \cong 0$ — электрическое поле на пирозлектрике.

Спонтанная поляризация и пирозлектрический коэффициент представляют собой, естественно, векторные величины. Однако, поскольку измерения этих величин проводятся на образцах с фиксированной кристаллографической ориентацией "i", знаки векторов и индекс в изложении теории можно опустить.

Из термодинамических соотношений для пирозлектрического эффекта неоднократно показано, что пирозлектрический коэффициент при постоянном механическом напряжении $\gamma^\sigma(T)$ может быть представлен как сумма двух компонент

$$\gamma^\sigma(T) = \gamma^\varepsilon(T) + \gamma^s(T), \quad (1)$$

где $\gamma^\varepsilon(T)$ — первичный пироккоэффициент, который мог бы быть измерен при сохранении размеров и формы кристалла, т.е. при отсутствии температурной деформации $\varepsilon = \text{const} = 0$; $\gamma^s(T)$ — вторичный пироккоэффициент, $\gamma^s(T) = d_{ijk}^{T,E}(T) c_{jklm}^{T,E}(T) \alpha_{lm}^{\sigma,E}(T)$.

Здесь $d_{ijk}^{T,E}$, $c_{jklm}^{T,E}$, $\alpha_{lm}^{\sigma,E}$ — соответственно пьезоэлектрические коэффициенты, коэффициенты упругой жесткости, коэффициенты теплового расширения, суммирование производится по всем повторяющимся индексам; i — направление, параллельное спонтанной поляризации.

Общие феноменологические теории могут быть развиты лишь для компоненты $\gamma^\varepsilon(T)$. Второе слагаемое $\gamma^s(T)$, содержащее значительное, особенно для низких симметрий, число температурно зависимых компонент, отражает индивидуальные свойства кристаллов. Лишь для $T \leq 6$ К, где принято [1] считать $\alpha_{lm}^{\sigma,E}(T) \sim T^3$, это слагаемое можно было бы априорно учесть как $\gamma^s(T) \sim T^3$.

Условия термодинамической стабильности (целостности) кристалла [2] и третий закон термодинамики [3] накладывают ограничения на тип зависимости $\gamma^\varepsilon(T)$ при $T \rightarrow 0$ для $T \leq 0.1\Theta_D$ (Θ_D — температура Дебая).

Согласно [2], должно выполняться

$$|\gamma^\varepsilon(T)| < \beta T, \quad (2)$$

где β — постоянный коэффициент.

Согласно [3], должно выполняться

$$|\gamma^\varepsilon(T)| \sim T^n \quad \text{при } n \geq 3. \quad (3)$$

Отсюда для термодинамически равновесных полярных сред при $T \rightarrow 0$ температурная зависимость первичного пироккоэффициента должна быть кубической или более высокой степени. Для термодинамически неравновесных полярных сред может выполняться [4] при $T \rightarrow 0$

$$\gamma^\sigma(T) = \text{const}. \quad (4)$$

Термодинамические же соотношения позволяют [5] установить в общем виде связь между $\gamma^\varepsilon(T)$ и температурной зависимостью удельной теплоемкости при постоянном объеме $C_v(T)$. Поскольку спонтанная поляризация при постоянной деформации P_s^ε и общая внутренняя энергия U являются однозначными функциями температуры, они могут быть выражены как функции друг друга.

Если температурно-зависимую часть общей внутренней энергии ΔU разложить в ряд по степеням ΔP_s^ε , то $\Delta U = a_1 \Delta P_s^\varepsilon + \text{члены } (\Delta P_s^\varepsilon)^2, (\Delta P_s^\varepsilon)^3 \text{ и т.д.}$, отсюда при $T \rightarrow 0$, опуская члены высших порядков,

$$C_v(T) = (\partial U / \partial T)_v \sim (\partial P_s^\varepsilon / \partial T) = \gamma^\varepsilon(T). \quad (5)$$

Пропорциональность распространяется на вклад в теплоемкость и пироккоэффициент каждой участвующей в изменении P_s^ε колебательной моды, а также любого другого активного в пирозлектричестве процесса [6] (см. также (6f,g) и [7]).

Все экспериментально подтвержденные теории низкотемпературного пирозлектричества, как явления температурного изменения суммарного (из нескольких компонент) дипольного момента единицы объема (спонтанной поляризации $P_s^\varepsilon(T)$ при неизменном объеме и форме), исходят из того, что температурное изменение дипольного момента любой компоненты осуществляется посредством только пространственных смещений зарядов, формирующих эти диполи, но не величины самих зарядов, остающихся постоянными при любом изменении температуры. И хотя никаких экспериментальных свидетельств противного в настоящее время не имеется, для полноты обзора укажем на теоретическую работу [8], где рассматривается вклад в пирозлектричество диполей с температурно-зависимым зарядом. Носителями зарядов названных диполей могут быть в отдельности и в совокупности любые заряженные структурные единицы кристаллической решетки: отдельные ионы, молекулы и молекулярные комплексы.

Известные экспериментальные факты указывают на участие в низкотемпературных смещениях заряженных структурных единиц лишь двух общих фундаментальных механизмов: а) ангармонизма акустических и оптических колебаний решетки; б) смещения заряженных структурных единиц в асимметричных потенциальных ямах. Частные механизмы низкотемпературных структурных и магнитных фазовых переходов, проявляющиеся в пирозлектричестве, в настоящее время практически не изучены, их общепризнанные теории не созданы и в данном разделе обсуждаться не будут. Соответствующие экспериментальные факты будут изложены далее.

а) Ангармонизм колебаний решетки. Канонические зависимости. Каноническими будем называть температурные зависимости пироккоэффициента, обусловленные ангармонизмом колебаний заряженных структурных единиц кристаллической решетки.

Температурная зависимость пироккоэффициента, обусловленная коллективным ангармонизмом акустических колебаний, дается выражением [6,9–11]

$$\gamma^\varepsilon(T) = AD(\Theta_D/T), \quad (6a)$$

то же — ангармонизмом отдельных полярных оптических мод [9–13]

$$\gamma^\varepsilon(T) = \sum B_i E(\Theta_{Ei}/T), \quad (6b)$$

где $\gamma^\varepsilon(T)$ — первичный пироккоэффициент; A и B_i — постоянные коэффициенты; $D(\Theta_D/T)$ и $E(\Theta_{Ei}/T)$ —

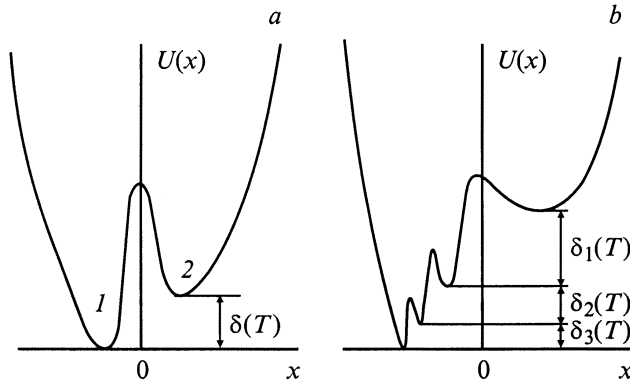


Рис. 1. Потенциальное поле локализуемой частицы: *a* — асимметричный двухъямный потенциал; *b* — гипотетический многоямный потенциал; $\delta(T)$ — энергетический зазор.

функции Дебая и Эйнштейна удельной теплоемкости при постоянном объеме; Θ_D и Θ_{Ei} — соответствующие характеристические температуры.

Отметим, что еще в 1922 г. Борном было указано [14] на необходимость получения экспериментальных данных от гелиевых температур для создания общей теории пирозлектричества. Им же [10] для широкого интервала температур обосновано

$$\gamma^\varepsilon(T) = AD(\Theta_D/T) + \sum B_i E(\Theta_{Ei}/T). \quad (6c)$$

б) Смещение заряженных структурных единиц в асимметричных потенциальных ямах. При низких и сверхнизких температурах в тепловых и электрических свойствах полярных кристаллов убедительно проявляются особенности потенциального рельефа с характерными значениями энергетического зазора $\delta \sim 1 \text{ meV}$ (рис. 1, *a, b*). В частности, наличие двух или нескольких ям в потенциальном поле элементов структуры решетки с подобной разностью глубин должно приводить при понижении температуры к смещениям их усредненного пространственного расположения вследствие упорядочения локализации этих элементов в потенциальных ямах.

Для описания проявлений этого механизма была использована модель Изинга в приближении среднего поля [15]. В рамках этого приближения была рассчитана зависимость $\gamma^\varepsilon(T)$ для элементов структуры, упорядочивающихся в двухъямном потенциале с энергетическим зазором $\delta(T)$ (рис. 1, *a*), с дипольным моментом элемента p , составляющим углы ξ_1 и ξ_2 с направлением спонтанной поляризации матрицы в минимумах 1 и 2 соответственно при разности S энергий связи элемента с кристаллическим каркасом в положениях 1 и 2

$$\gamma^\varepsilon(T) = Np(\cos \xi_1 - \cos \xi_2) \times \frac{\ln^2[(1-w)/w]}{b \ln[(1-w)/w] + (bw-a)/w(1-w)}, \quad (6d)$$

где

$$a = \frac{1}{k_b} \left[\frac{8\pi}{3} p(\cos \xi_1 - \cos \xi_2)(Np \cos \xi_2 \pm P_s(T=0)) + S \right],$$

$$b = \frac{8\pi}{3k_b} Np^2(\cos \xi_1 - \cos \xi_2)^2; \quad T = (bw-a)/\ln[(bw-a)/w],$$

$$W(T) = \frac{1}{1 + \exp(-\delta(T)/k_b T)},$$

$$\delta(T) = k_b[a - bW(T)], \quad (6e)$$

k_b — постоянная Больцмана, $W(T)$ — вероятность заполнения позиции 1: при $T = 0$ $W = 1$, при $T \rightarrow \infty$ $W = 0.5$; N — число упорядочивающихся элементов структуры в единице объема. Если бы представлялось возможным рассчитать значения a и b по микроскопическим величинам δ , N , p , ξ_1 , ξ_2 , S , P_s , то можно было бы получить зависимость $\gamma^\varepsilon(T)$ в явном виде. К сожалению, экспериментальное определение значений такого набора величин весьма затруднительно и поэтому параметры a и b рассчитываются как подгоночные.

Выражение (6d) имеет универсальный характер и с успехом описывает как низкотемпературные [16], так и высокотемпературные в интервале $\sim 50\text{--}250 \text{ K}$ зависимости $\gamma^\sigma(T)$ (см. канкринит, нефелин [17]).

При описании высокотемпературных зависимостей учет влияния упорядочивающихся диполей на величину энергетического зазора $\delta(T)$ является необходимым и принципиальным (см. в (6e) член “ $-bW(T)$ ”). Физически это означает, что в формировании двухъямного потенциала участвуют соизмеримо как соседние атомы кристаллической решетки, так и сам упорядочивающийся заряженный структурный элемент.

Эффективный в низкотемпературном пирозлектричестве двухъямный потенциал с зазором $\delta \sim 1 \text{ meV}$ представляет собой не что иное, как слабо искаженный, скажем, дефектами, одноямный потенциал исходной решетки. В этом случае упорядочивающийся элемент структуры (протон) никак не может существенно изменить величину $\delta(T)$. Тогда для $T \leq 4 \text{ K}$ можно принять $\delta(T) = \delta(0) = \text{const} = ak_b$, что и подтверждается обработкой экспериментальных данных [16] по формуле (6d), дающей для легированного триглицинсульфата $a \cong 5.2 \text{ K}$, $b = 0$, т. е. $\delta(0) \cong 0.23 \text{ meV}$.

Введение условия $b = 0$ позволяет значительно упростить громоздкое выражение (6d)

$$\gamma^\varepsilon(T) = \frac{k_b}{\delta} Np(\cos \xi_1 - \cos \xi_2) \left(\frac{\delta/2k_b T}{\text{Ch}(\delta/2k_b T)} \right)^2. \quad (6f)$$

Для этого же случая температурная зависимость теплоемкости процесса упорядочения дается формулой

$$C_v(T) = Nk_b \left(\frac{\delta/2k_b T}{\text{Ch}(\delta/2k_b T)} \right)^2. \quad (6g)$$

Пропорциональность $C_v(T) \sim \gamma^\varepsilon(T)$ очевидна (см. (5)).

Рассмотренная модель температурного смещения одной структурной единицы в двухъямном потенциале служит отправной точкой для очевидного обобщения на случаи: 1) одновременного смещения нескольких структурных единиц в соответствующих потенциальных ямах; 2) последовательного смещения структурной единицы в многоямном потенциале. И хотя эти обобщения будут реализованы, скорее всего, в виде численных моделей, сами модели должны стать первым шагом на пути создания теории пироэлектрических материалов, используемых как рабочие тела при $T \ll 1.5$ К.

3. Методические условия измерений

Предметом количественного анализа зависимостей $\gamma^\sigma(T)$ для конкретных типов монокристаллов должны быть экспериментальные кривые, полученные на образцах только предельной степени совершенства, и начинающиеся с температур 1.5–2 К.

Технически чистые монокристаллы несут, к сожалению, заметные признаки индивидуальности образцов (кривые 1 и 2 на рис. 5, а).

Выполнение названных условий получения кривых $\gamma^\sigma(T)$ необходимо: 1) для установления объективной связи пироэлектричества с динамикой решетки; 2) для использования этих кривых как эталонных при сравнении с зависимостями $\gamma^\sigma(T)$ таких же монокристаллов с дефектами с целью изучения влияния дефектов на эти зависимости; 3) для учета вклада в зависимость $\gamma^\sigma(T)$ самых низкочастотных мод с волновыми числами $5\text{--}15\text{ см}^{-1}$, надежно идентифицируемых только при $T \geq 1.5$ К.

Выбор методики низкотемпературных измерений пирокоэффициента имеет исключительное значение. Принятая методика должна обеспечивать получение численного значения пирокоэффициента в каждом измерительном акте с максимальным устранением из результатов определения пирокоэффициента сопутствующих паразитных сигналов и помех уже в этом измерительном акте. Последующая статистическая процедура обработки должна оперировать с этими предварительно "очищенными" численными данными.

Среди многочисленных известных методик таким требованиям удовлетворяет только статическая методика с графической регистрацией импульса пироэлектрического тока при ступенчатом приращении температуры ΔT от стабилизированного значения T_1 к стабилизированному значению T_2 .

Временная зависимость пироэлектрического тока и ряда постоянно сопутствующих эффектов (термополяризационных и электретоковых токов) при ступенчатом изменении температуры качественно различны. Запись позволяет выделить пироэлектрический импульс с необходимой точностью и, проинтегрировав этот ток, определить выделившийся пироэлектрический заряд ΔQ . По значениям ΔT и ΔQ в каждом измерительном акте

непосредственно рассчитывается значение пирокоэффициента γ^σ для температуры T по соотношению

$$\gamma^\sigma(T) = \Delta Q / S \Delta T,$$

где S — площадь образца; $\Delta T = T_2 - T_1$; $T = (T_1 + T_2)/2$; $\Delta T \ll T$.

Многочисленные повторения измерений, как реверсивных около одного значения T (сначала приращение от $T_1 \rightarrow T_2$, затем — $T_2 \rightarrow T_1$), так и проходы вверх и вниз по температуре, позволяют набрать необходимый массив данных для последующей математической обработки.

Следует иметь в виду, что при $T = 1.5\text{--}2$ К должно выдерживаться $\Delta T \approx 0.05\text{--}0.15$ К. Типичные значения пирокоэффициента при этих температурах $\gamma^\sigma \sim 5 \cdot 10^{-14} \text{ С} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{К}^{-1}$, т.е. на шесть порядков меньше, чем при комнатных. Удовлетворительная погрешность измерения зарядовых сигналов может быть обеспечена при их уровне $\Delta Q \geq 10^{-13}$ С. Поэтому для получения зарядовых сигналов такого уровня объективно необходимы образцы большой площади $S \approx 5\text{--}7 \text{ см}^2$.

Техника эксперимента, обеспечивающая выполнение названных условий, оказывается очень деликатной [18]. В процессе измерений образцы не должны иметь температурных градиентов, быть механически свободными. Их толщина должна составлять $\sim 2\text{--}3$ мм во избежание деформации натяжением напыленных электродов. Электрический тракт, выводящий пироэлектрический сигнал из холодной зоны, должен иметь минимальную термическую электризацию ($< 10^{-15}$ С) при сопротивлении собственной изоляции $\sim 10^{14}$ Ом.

Процедура исследования специфических для низких температур механизмов пироэлектричества требует в обязательном порядке измерения зависимостей $\gamma^\sigma(T)$ на образцах срезов, считывающихся неполярными при комнатных температурах. Причина этого — возможное появление компонент спонтанной поляризации по таким направлениям, т.е. понижение симметрии решетки при охлаждении кристалла. Получение объективных результатов измерений $\gamma^\sigma(T)$ является итогом кропотливого и нелегкого совместного труда ростовиков и физиков-экспериментаторов. Именно этим объясняется сравнительно малое число корректных работ по низкотемпературному пироэлектричеству.

4. Экспериментальные факты и их обсуждение

А. Совершенные монокристаллы. Выражения (6а), (6с) удивительно точно описывают корректно измеренные зависимости $\gamma^\sigma(T)$ широкого ряда линейных пироэлектриков [11,17,19,20–24], а выражение (6б) — сегнетоэлектриков самых различных типов [11,13,16,17,25–30]. Соотношения (6а), (6б), (6с) выполняются как для бинарных соединений (A^2B^6), так и для монокристаллов, насчитывающих несколько десятков и сотен атомов в элементарной ячейке (турмалин,

Таблица 1. Аппроксимация экспериментальных зависимостей $\gamma^\sigma(T)$ выражениями (6a), (6b), (6c)

Соединение	Температурный интервал, К		Параметры аппроксимации $\Theta_D, \text{K}; \nu_{Ei}, \text{cm}^{-1}$	Ссылки
	измерения $\gamma^\sigma(T)$	аппроксимации $\gamma^\sigma(T)$		
Линейные пьезоэлектрики				
ZnO	5–300	5–300	240 K, 436	[17]
CdS	5–300	5–300	120 K, 292	[17]
Розовый турмалин	5–900	5–850	220 K, 486, 3560	[17]
Резорцин $\text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})_2$	5–350	5–320	115 K, 177, 520	[17]
$(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_4)\text{Na}$	4.2–350	5–350	200 K, 818	[21]
$(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_4)\text{K}$	10–350	10–350	250 K, 375	[21,22]
$(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_4)\text{Rb}$	10–350	10–350	140 K, 319	[21,22]
$\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	5–350	5–300	265 K, 325, 1200	[17,24]
$\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	1.5–350	1.5–325	275 K, 100, 189, 765	[23]
Сегнетоэлектрики				
LTT, $T_C \cong 13 \text{ K}$	5–100	5–11	13.9; 29.8	[17,30]
TGS, $T_C = 322 \text{ K}$	5–330	7–270	50.4; 173; 615; 1535	[17]
TGS, $T_C = 322 \text{ K}$	1.5–330	1.5–100	10; 47.2; 154	[16,30]
KDP + Cr^{3+} , $T_C = 122 \text{ K}$	5–130	5–100	33.4; 129; 500	[17,24]
KDP, $T_C = 122 \text{ K}$	1.5–130	1.5–100	30.5; 130; 546	[27,29,30]
DKDP, $T_C = 213 \text{ K}$	1.5–220	1.5–55	76.5; 197	[27,29,30]
LiNbO_3 , $T_C = 1470 \text{ K}$	5–500	5–350	50; 79.3; 230	[17,24]
LiNbO_3 , $T_C = 1470 \text{ K}$	1.5–80	1.5–80	81.9; 161	[16]
LiTaO_3 , $T_C = 890 \text{ K}$	10–200	10–200	81; 218	[13]
LiTaO_3 , $T_C = 890 \text{ K}$	1.5–80	1.5–80	80.5; 171	[16]
KTiOPO_4 , $T_C = 165 \text{ K}$	5–80	14–80	96.2	[25]

триглицинсульфат, борациты). Некоторые примеры приведены в табл. 1.

Монокристаллы, указанные в таблице как измеренные от 1.5 K, представляли собой совершенные или наилучшие по качеству для современных технологий образцы. Остальные образцы можно охарактеризовать как технически чистые. Образец турмалина — минерального происхождения.

Высокосовершенные и технически чистые образцы демонстрируют в своей группе полярных диэлектриков качественно одно и то же поведение (см. $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, TGS, KDP, LiNbO_3 , LiTaO_3), отличаясь лишь численным значением параметров аппроксимации. Присутствие дефектов в образцах, недостатки измерительных методик, повышенные значения начальных температурных точек аппроксимации, безусловно, варьируют параметры аппроксимации, но принципиально не могут изменить вид функций аппроксимации. Обращает на себя внимание малое число слагаемых членов в аппроксимациях, описывающих зависимости $\gamma^\sigma(T)$ в широких температурных интервалах. Отсюда следует, что даже в таких многоатомных монокристаллах как турмалин и триглицинсульфат (TGS) в температурном изменении спонтанной поляризации участвует весьма ограниченное число полярных оптических мод.

Массив экспериментальных фактов [11,13,16,17,19–30] позволяет констатировать: а) зависимости $\gamma^\sigma(T)$ описываются теориями, развитыми для $\gamma^\varepsilon(T)$; б) индивидуальность проявлений пьезоэлектрических свойств при $T \rightarrow 0$

сводится к единым закономерностям, общим для каждого из двух типов полярных диэлектриков — линейных пьезоэлектриков (6a), (6c) и сегнетоэлектриков (6b). Зависимость $\gamma^\sigma(T)$ при $T \rightarrow 0$ обусловлена у первых ангармонизмом акустических колебаний (6a), (6c), у вторых — ангармонизмом оптических колебаний (6b) или точнее ангармонизмом нижней полярной моды (рис. 2).

Выражение (6b) описывает низкотемпературное поведение $\gamma^\sigma(T)$ сегнетоэлектриков самой различной симметрии и химического состава, собственных и несобственных, водородосодержащих (LTT [16], KDP [17,27,29], DKDP [27,29], TGS [16,17,26]), кислородно-октаэдрических (BaTiO_3 [17], LiNbO_3 [11,16,17], LiTaO_3 [13,16], борацитов [17,24]), бескислородных (Ag_3AsS_3 [17,31], TlInS_2 [28]), с температурами фазовых переходов от 13 (LTT — литий-галлий тартрат) до 1470 K (LiNbO_3).¹

Определение по пьезоэлектрическим измерениям (рис. 3) значения дебаевских температур Θ_D линейных пьезоэлектриков практически совпадают со значениями, установленными из калориметрических данных и по измерениям упругих констант, а величины $\Theta_{Ei} = \hbar\omega_{Ei}/k_b$ точно соответствуют волновым числам

¹ В связи с этим общим заключением представляется интересным измерение $\gamma^\sigma(T)$ сегнетоэлектрической фазы ($T_C \cong 47 \text{ K}$) монокристалла ВССД, испытывающего перед этим переходом 15 структурных превращений [32].

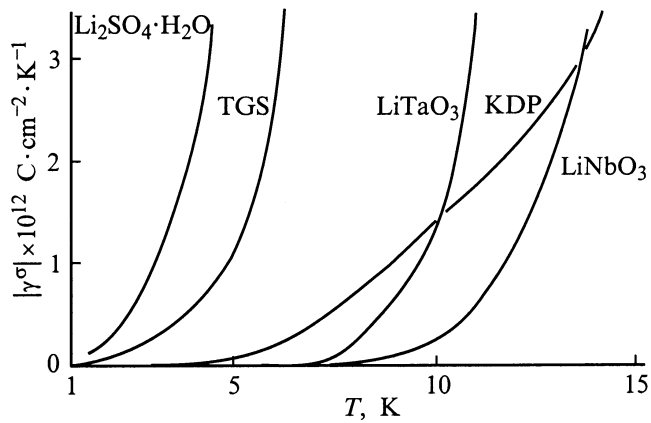


Рис. 2. Низкотемпературные участки зависимостей $\gamma^\sigma(T)$ совершенных монокристаллов. Кривые: $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ — [22]; TGS (триглицинсульфат) — [15]; LiTaO_3 — [15]; KDP (дигидрофосфат калия) — [26,28]; LiNbO_3 — [15]. Экспериментальные точки опущены. Для монокристаллов $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в интервале 1.5–6 К выполняется соотношение $\gamma^\sigma(T) \sim T^3$ [22].

ν_i мод, найденных экспериментально в колебательных спектрах линейных пьезоэлектриков и сегнетоэлектриков. Способы определения Θ_D и Θ_{Ei} ясны из рис. 3.

Для всех изученных линейных пьезоэлектриков, у которых измерены температурные зависимости удельной теплоемкости $C_{p,E}(T) \cong C_v(T)$, в области низких температур выполняется соотношение (5). Пропорциональность $C_{p,E}(T) \sim \gamma^\sigma(T)$ справедлива для соединений A^2B^6 до температур $T \geq 100$ К [11,19], для образцов $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ — до 20 К [23], для образцов резорцина

$\text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})_2$ — до 85 К [16]. Отметим, что для столь разнородных монокристаллов отношение пьезокоэффициента к удельной мольной теплоемкости (рис. 4) варьируется в относительно малых пределах

$$|(\partial\gamma^\sigma/\partial C_{p,E})| = 0.92 - 3.2 C \cdot \text{mol} \cdot \text{cal}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}.$$

Образование сегнетоэлектрических компонент в плоскости, перпендикулярной полярной оси линейных пьезоэлектриков (Ag_3AsS_3 [31], NH_4HSeO_4 [33], LiKSO_2 [34]), вызывает качественное искажение канонической зависимости (6с) пьезокоэффициента по этой полярной оси, особенно сильное в области температур фазовых переходов. Такое сочетание "сегнетоэлектрик в линейном пьезоэлектрике" должно оказаться, по-видимому, достаточно общим.

Менее известно и совершенно не изучено формирование ортогональной компоненты поляризации с не установленными признаками сегнетоэлектричества. Такая компонента образуется в монокристаллах $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ниже 110 К [23]. Проявления подобных же особенностей следует ожидать в монокристаллах линейного пьезоэлектрика $\text{Ba}(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, демонстрирующего anomalous поведение зависимости $\gamma^\sigma(T)$ с двойной сменой знака пьезокоэффициента при 22.5 и 158 К. Этот тип особого полярного состояния, возможно, будет объяснен [35] потерей эргодичности при фазовом переходе типа стекла в ансамбле молекул воды. Для сегнетоэлектриков известны следующие причины отклонения зависимостей $\gamma^\sigma(T)$ при $T > 1.5$ К от канонических закономерностей (6а)–(6с).

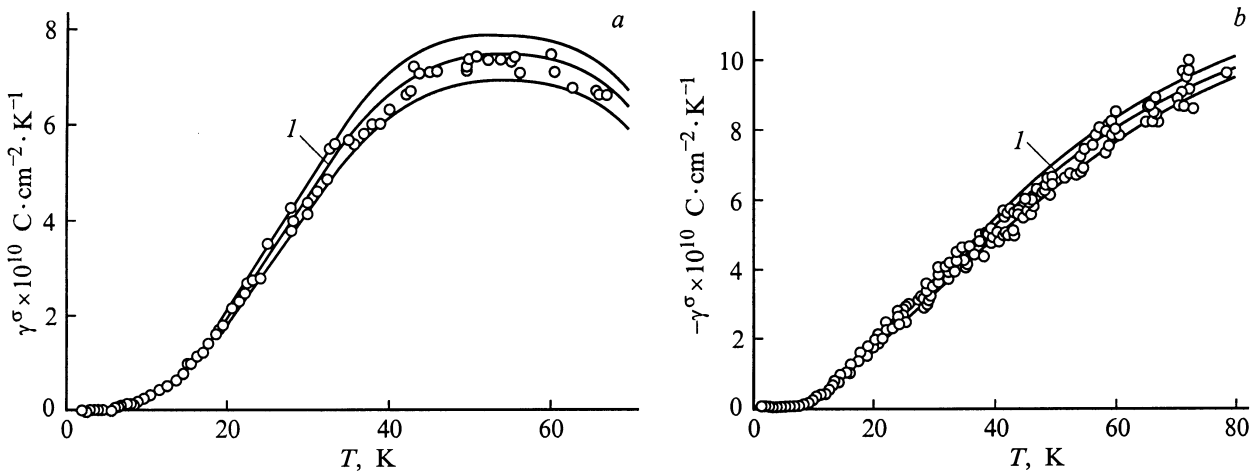


Рис. 3. Аппроксимации экспериментальных зависимостей $\gamma^\sigma(T)$ совершенных монокристаллов: *a* — зависимость $\gamma^\sigma(T)$ полярного среза монокристалла $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в интервале 1.5–325 К описывается выражением $\gamma^\sigma(T) = [3.3D(275 \text{ К}) - 2.3E(144 \text{ К}) - 8.8E(272 \text{ К}) - 22.7E(1102 \text{ К})] \times 10^{-9} \text{ C} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$. Характеристические температуры Θ_D и Θ_{Ei} определяются по центральной кривой *I* "коридора", включающего всю совокупность экспериментальных точек между кривыми $\gamma^\sigma(T) = AD(\Theta_D \pm 5\%) + \Sigma B_i E(\Theta_{Ei} \pm 5\%)$. На рисунке представлен фрагмент общей кривой [22] в интервале 1.5–70 К. *b* — зависимость $\gamma^\sigma(T)$ полярного среза монокристалла TGS в интервале 1.5–100 К описывается выражением $\gamma^\sigma(T) = [-1.49E(14.5 \text{ К}) - 437E(68 \text{ К}) - 1100E(22 \text{ К})] \times 10^{-12} \text{ C} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$. Характеристические температуры Θ_{Ei} определяются по центральной кривой *I* коридора, включающего всю совокупность экспериментальных точек между кривыми $\gamma^\sigma(T) = \Sigma B_i E(\Theta_{Ei} \pm 5\%)$. На рисунке представлен фрагмент общей кривой [15] в интервале 1.5–80 К.

1) Присутствие низкотемпературных структурных фазовых переходов подобных имеющим место в монокристаллах $\text{Ca}_2\text{Sr}(\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_2)_6$ [36] и $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{HgCl}_3$ [37].

2) Низкотемпературное упорядочение элементов структуры монокристалла, например, протонов в KDP [30], не носящее характера фазового перехода (см. далее).

3) Присутствие низкотемпературных магнитных переходов. Гигантские аномалии пироккоэффициента при этих переходах наблюдались в сегнетоэлектриках BaNiF_4 [7], Cu-Br , Co-I и Fe-Br борацитах [24,38], в магнетите Fe_3O_4 [39,40] и KNiPO_4 [41]. В [7] отмечена пропорциональность температурных зависимостей "магнитной" компоненты пироккоэффициента и соответствующей общности удельной теплоемкости, что иллюстрирует общность соотношения (5).

Б. Проблема вторичного пироккоэффициента. Успешное описание экспериментальных зависимостей суммарного пироккоэффициента $\gamma^\sigma(T)$ теориями, развитыми для первичного пироккоэффициента $\gamma^\varepsilon(T)$, естественно ставит вопрос о применимости этих теорий к $\gamma^\varepsilon(T)$ и о роли зависимости $\gamma^s(T)$ (см. (1)). Проблема соотношения компонент суммарного пироккоэффициента была поставлена еще в 1899 г. [42], когда авторитетом братьев Кюри и В. Рентгена был взят под сомнение сам факт существования первичного пирозлектричества. В [42] посредством методик, исключая влияние погрешности абсолютных измерений величины γ^σ и компонент γ^s , на образцах, вырезанных из одного монокристалла турмалина, установлено: $|\gamma^\varepsilon(22.2^\circ\text{C})/\gamma^\sigma(22.2^\circ\text{C})| \cong 0.2$.

В работе [43] был экспериментально определен знак суммарного пироккоэффициента турмалина — отрицательный. В настоящее время признана общность этого заключения. Рентгеноструктурными и пирозлектрическими измерениями для всех изученных полярных диэлектриков доказан спад спонтанной поляризации при повышенных температурах, в том числе и для соединений, характеризующихся при низких температурах многократной сменой знака зависимости $\gamma^\sigma(T)$, таких, например, как $\text{Ba}(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [44,45].

Разделения эффектов для отдельных температурных точек или для узких температурных интервалов производились неоднократно, традиционно исходя, вслед за [42], из представления о $\alpha_{\text{lm}}^{\sigma,E}(T)$ (1) как о макроскопически измеряемой величине. Эти результаты отражены в обзорах [46,47] и изложены в статьях: $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ — [48]; $\alpha\text{-Cu}(\text{IO}_3)_2$, $\text{Nd}(\text{IO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ — [49]; LiKSO_4 — [50]; тонкие $\sim 1 \mu\text{m}$ пленки керамики PZT, монокристаллов PbTiO_3 и ZnO — [51]. Авторам однако известны лишь две работы (ZnO — [52], CdS — [53]), где рассчитаны зависимости $\gamma^\varepsilon(T)$ в интервале 10–260 К по экспериментально определенным в этом интервале зависимостям $\alpha_{\text{lm}}^{\sigma,E}(T)$. И хотя работы [46–53] значительно уступают по погрешности исследований работе [42], отраженный в них массив данных позволяет сделать некоторые общие критические заключения. Рассмотрим

имеющиеся данные о соотношении $\gamma^\sigma(T)$, $\gamma^\varepsilon(T)$ и $\gamma^s(T)$ совместно с известными экспериментальными зависимостями $\alpha_{\text{lm}}^{\sigma,E}(T)$ с точки зрения реализации повсеместно выполняющейся закономерности — описания зависимости $\gamma^\sigma(T)$ теориями, развитыми для $\gamma^\varepsilon(T)$.

Линейные пирозлектрики. Соотношение между первичным и вторичным пироккоэффициентами по знаку и величине является функцией температуры [50,52,53]. В области комнатных температур для кристаллов в реориентируемых элементами структуры величина первичного пироккоэффициента значительно превышает величину вторичного [45,48,49].

В некоторых пирозлектриках компоненты тензора теплового расширения в отдельных температурных диапазонах имеют отрицательный знак: в монокристаллах ZnO и CdS $\alpha_{\text{lm}}^{\sigma,E}(T) < 0$ при $T < 125 \text{ K}$ [54,55], в монокристаллах $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ $\alpha_{33} < 0$ в области комнатных температур [48]. Температуры смены знака $\alpha_{\text{lm}}^{\sigma,E}(T)$ не получили никакого отражения на зависимостях $\gamma^\sigma(T)$ этих монокристаллов.

Для ZnO зависимости $\alpha_{\text{lm}}^{\sigma,E}(T)$ в интервале 8–300 К аппроксимируются двумя эйнштейновскими функциями разных знаков с волновыми числами $\nu_{E1} = 76$ и $\nu_{E2} = 410 \text{ cm}^{-1}$ [54]. Первая мода в зависимости $\gamma^\sigma(T)$ не проявилась, вторая — близка к моде 436 cm^{-1} (табл. 1). Низкотемпературная дебаевская компонента [1] в зависимости $\alpha_{\text{lm}}^{\sigma,E}(T)$ ZnO подавлена (в пределах ошибки аппроксимации) [54], в то время как в зависимости $\gamma^\sigma(T)$ эта компонента является основной [11,17]. Рассчитанные зависимости $\gamma^\varepsilon(T)$ для ZnO и CdS [52,53] не описываются каноническими зависимостями (6а)–(6с).

В целом, основываясь на данных [46–53], можно констатировать отсутствие какой-либо единой установленной тенденции соотношения $\gamma^\sigma(T)$, $\gamma^\varepsilon(T)$ и $\gamma^s(T)$ даже для монотонных зависимостей $\gamma^\sigma(T)$ линейных пирозлектриков.

Сегнетоэлектрики. Первичный пироккоэффициент сегнетоэлектриков известен лишь при комнатных температурах, где он, как правило, в 5–50 раз больше, чем вторичный [46,47,51], т. е. ожидаемый вклад акустических колебаний, проявляющийся через тепловое расширение, крайне мал и при этих температурах. В зависимостях $\gamma^\sigma(T)$ сегнетоэлектриков (рис. 2), измеренных от 1.5 К, этот вклад (дебаевский член (6а)) вообще не отмечен.

В попытке объяснить [11] эти экспериментальные факты было высказано предположение об относительной малости для сегнетоэлектриков вклада в $\gamma^\sigma(T)$ акустических колебаний (член $D(\Theta_D/T)$ в (6с)) сравнительно с вкладом оптических (член $E(\Theta_{Ei}/T)$ в (6с)). Но высокочувствительные измерения на совершенных монокристаллах LiNbO_3 и LiTaO_3 [16] дали в широком интервале 1.5–7 К значение пироккоэффициента $\gamma^\sigma < 10^{-14} \text{ C} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$, т. е. продемонстрировали отсутствие каких-либо низколежащих возбуждений (рис. 2). Для сравнения укажем, что для линейного пирозлектрика $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ $\gamma^\sigma(3 \text{ K}) \cong 1 \cdot 10^{-12} \text{ C} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$ (там же).

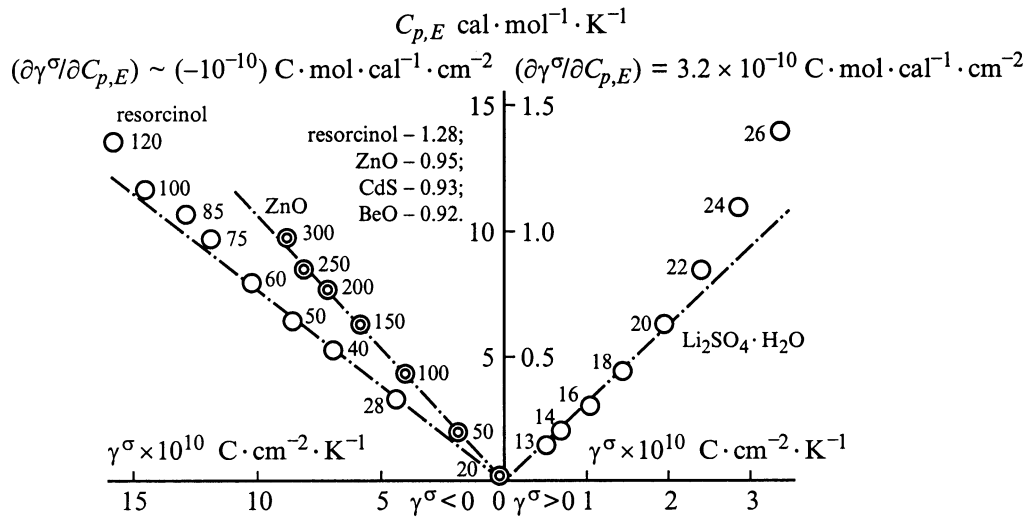


Рис. 4. Зависимость $C_{p,E} = f(\gamma^\sigma)$ для группы линейных пьезоэлектриков. Около точек на кривых указаны абсолютные температуры.

Измеренные от 0.5 К зависимости $C_p(T)$ монокристаллов BaTiO_3 и KDP [56], LiNbO_3 , LiTaO_3 , NaNO_2 , BaTiO_3 и ТГС [57] дали для $T < 6$ К $C_p(T) \sim T^3$. Кривые $C_p = f(\gamma^\sigma)$, построенные в температурном интервале 1.5–7 К для KDP, LiNbO_3 , LiTaO_3 , не показали, естественно, линейных зависимостей, как это имело место и для монокристаллов ТГС [16].

Напомним о выполнении пропорциональности между C_p и γ^σ для линейных пьезоэлектриков (рис. 4).

Совокупность экспериментальных фактов заставляет поставить вопрос. Могут ли в принципе акустические колебания участвовать в создании и температурном изменении спонтанной поляризации сегнетоэлектриков?

Пропорциональность $\gamma^\sigma(T) \sim C_p(T)$ (рис. 4) в линейных пьезоэлектриках при низких температурах указывает на участие всех атомов решетки в формировании и температурном изменении полярного состояния через посредство акустических колебаний решетки. Представляется обоснованным связать с участием акустических колебаний в полярных свойствах линейных пьезоэлектриков (1) единую ориентацию спонтанной поляризации по объему кристалла (2), невозможность ее реверсирования (реориентации) внешним полем и (3) ее сохранение вплоть до температур деструкции.

Добавим, что в твердом теле феномен фазового перехода "неполярная фаза–линейный пьезоэлектрик" противоречит принципу Ноймана, а соответствие этому принципу сегнетоэлектрических фазовых переходов в свое время было предметом интенсивных дискуссий, до тех пор пока экспериментально не была доказана гемиздрия (гемиморфизм) монокристаллов сегнетоэлектриков [58].

Теории сегнетоэлектрических фазовых переходов, как известно, основываются на концепции оптической мягкой моды, обуславливающей перегруппировку лишь нескольких атомов в элементарной ячейке, в то время как положения всех остальных атомов, формирующих каркас

и ответственных за решеточную компоненту теплоемкости, остаются неизменными [59].

Иными словами, структурная модель сегнетоэлектрика может рассматриваться как неполярный (электронейтральный) каркас, в котором размещен реверсируемый сегнетоэлектрический дипольный мотив. Естественно, что ангармонизм акустических колебаний неполярного каркаса не может внести вклад ни в одну из компонент пьезокоэффициента. Если же допустить, что ангармонизм длинноволновых акустических колебаний ответствен за формирование \mathbf{P}_s в сегнетоэлектрических доменах с антипараллельным направлением \mathbf{P}_s и это направление может реверсироваться внешним полем, то пришлось бы согласиться с возможностью смены направления ангармонизма всего спектра акустических ветвей в объемах отдельных доменов, а при переполяризации монокристалла — и со сменой направления ангармонизма колебаний всех атомов. Учитывая деформации, сопутствующие перечисленным ситуациям, следует признать нереальным сохранение целостности монокристалла в этих гипотетических условиях.

Однако отрицательный ответ на поставленный вопрос никак не исключает вклада акустических колебаний в макроскопически измеряемые (дилатометрия) зависимости $\alpha_{lm}^{\sigma,E}(T)$, фиксирующие главным образом тепловое расширение именно электронейтрального каркаса. Авторам не удалось найти зависимости $\alpha_{lm}^{\sigma,E}(T)$ монокристаллов ТГС, KDP, LiNbO_3 и LiTaO_3 в области гелиевых температур. Но нет сомнений в том, что хотя бы для одного из этих четырех монокристаллов должно выполняться из этих четырех монокристаллов должно выполняться $\alpha_{lm}^{\sigma,E}(T) \sim T^3$ [1] и степенная компонента должна была бы проявиться в зависимостях $\gamma^\sigma(T)$ этих сегнетоэлектриков подобно случаю $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (рис. 2). Но по каким-то объективным причинам эта компонента не отражена в зависимости $\gamma^\sigma(T)$ ни одного из четырех классических, модельных разнородных сегнетоэлектриков.

Отсутствие такой связи можно иллюстрировать примерами и из области более высоких температур. Сильная аномалия $\alpha_{33}(T)$ в LiNbO_3 при 60 К [60] не нашла никакого отражения в зависимости $\gamma^\sigma(T)$ [11]. Температурные точки 108 и 117 К смены знака $\alpha_{\text{lm}}^{\sigma,E}(T)$ монокристаллов KDP [59] никак не проявились на зависимости $\gamma^\sigma(T)$ монокристаллов $\text{KDP} + \text{Cr}^{3+}$ [27,29]. Не наблюдается вклада акустических колебаний и в зависимости $\gamma^\sigma(T)$ сегнетоэлектрической компоненты, возникшей в матрице линейного пирозлектрика Ag_3AsS_3 перпендикулярно его полярной оси [17].

Такая ситуация вынуждает уточнить физический смысл члена $\alpha_{\text{lm}}^{\sigma,E}(T)$ в (1), так как именно этот член определяет температурную зависимость $\gamma^\sigma(T)$. Экспериментально многократно показано, что можно принять $d_{\text{ijk}}^{T,E}(T) \cong \text{const}$ и $c_{\text{ijklm}}^{T,E}(T) \cong \text{const}$. Иными словами, должно ли значение $\gamma^\sigma(T)$ рассчитываться (1) по макроскопически измеряемым коэффициентам теплового расширения $\alpha_{\text{lm}}^{\sigma,E}(T)$ или (2) в выражении для $\gamma^\sigma(T)$ должны учитываться только те составляющие макроскопически измеряемого $\alpha_{\text{lm}}^{\sigma,E}(T)$, которые созданы физическими механизмами и элементами структуры, непосредственно формирующими пирозлектричество в данной кристаллической решетке?

Перечисленные примеры типичного несоответствия зависимостей $\gamma^\sigma(T)$ макроскопически определяемым зависимостям $\alpha_{\text{lm}}^{\sigma,E}(T)$ исключают описание $\gamma^\sigma(T)$ теориями, развитыми для $\gamma^\varepsilon(T)$, что противоречит выполняемой закономерности.

Рассмотрим второе предположение. Суммарный пироккоэффициент $\gamma^\sigma(T)$ является аддитивной функцией проявления ряда "n" физических механизмов (коллективный ангармонизм акустических колебаний, ангармонизм отдельных полярных мод, процесс упорядочения элементов структуры, процесс магнитного упорядочения), каждый из которых вносит свой вклад в свободную энергию и соответственно в теплоемкость $C_{\text{vn}}(T)$ (см. (5)). Но этот же вклад формирует адекватную компоненту теплового расширения, пропорциональную $[\alpha_{\text{lm}}^{\sigma,E}(T)]_n \sim C_{\text{vn}}(T)$ [61]. С учетом (5) $\gamma_n^\varepsilon(T) \sim C_{\text{vn}}(T) \sim [\alpha_{\text{lm}}^{\sigma,E}(T)]_n$, из чего следует, что "n"-компоненты первичного пироккоэффициента и теплового расширения имеют одну и ту же температурную зависимость.

Поэтому и температурная зависимость суммарного пироккоэффициента

$$\gamma^\sigma(T) = \sum_1^n \left\{ \gamma_n^\varepsilon(T) + [d_{\text{ijk}}^{T,E} c_{\text{ijklm}}^{T,E} \alpha_{\text{lm}}^{\sigma,E}(T)]_n \right\}$$

должна описываться теориями, развитыми для первичного пироккоэффициента.

Впервые такой вывод для частного случая линейных пирозлектриков был сделан в [6]. Высказанное предположение о трактовке члена $\alpha_{\text{lm}}^{\sigma,E}(T)$ в выражении (1) является принципиальным условием, позволяющим непротиворечиво объяснить повсеместное описание экспе-

риментальных зависимостей $\gamma^\sigma(T)$ теориями, развитыми для $\gamma^\varepsilon(T)$.

В настоящее время неясно, каким образом выделить активные в пирозлектричестве компоненты макроскопически измеряемых зависимостей $\alpha_{\text{lm}}^{\sigma,E}(T)$, но, возможно, это будет реализовано через взаимосвязь теплового расширения и других свойств полярных диэлектриков, подобно способам, обсужденным в [60, с.34].

В. Монокристаллы с дефектами. Наряду с отмеченными успехами в приложении канонических зависимостей к описанию $\gamma^\sigma(T)$ уже в ранних [11,17,62,63] и более поздних [16,25,27–30,64–66] работах при $T < 30$ К отмечались существенные отклонения от этих зависимостей, включая даже смену знака пироккоэффициента, как для линейных пирозлектриков, так и сегнетоэлектриков (рис. 5–7).

В работах [11,17] было высказано предположение, что причина этих отклонений вызвана дефектностью образцов монокристаллов. Позднее, после накопления экспериментальных фактов об этом общем явлении, в [16,66] было предложено рассматривать спонтанную поляризацию кристалла \mathbf{P}_s как состоящую из двух компонент: спонтанной поляризации матрицы $\mathbf{P}_{s,m}$ и дополнительной компоненты $\mathbf{P}_{s,ad}$, появление которой вызвано не ангармонизмом колебаний решетки, а какими-то другими физическими механизмами. Обычно $|\mathbf{P}_{s,ad}|/|\mathbf{P}_s| \sim 10^{-6} - 10^{-4}$.

Таким образом, $\mathbf{P}_s(T) = \mathbf{P}_{s,m}(T) + \mathbf{P}_{s,ad}(T)$, т. е. результирующий пироккоэффициент равен

$$\gamma^\sigma(T) = \frac{\partial}{\partial T} [\mathbf{P}_{s,m}(T) + \mathbf{P}_{s,ad}(T)] = \gamma_m^\sigma(T) + \gamma_{ad}^\sigma(T)$$

или в проекциях на кристаллографические оси $\gamma_i^\sigma(T) = \gamma_{m_i}^\sigma(T) + \gamma_{ad_i}^\sigma(T)$.

Отсюда понятно, что температурная зависимость дополнительной компоненты пироккоэффициента, необходимая для идентификации ее физического механизма, может быть определена как разность двух экспериментально определяемых зависимостей: $\gamma_i^\sigma(T)$ и $\gamma_{m_i}^\sigma(T)$, т. е. $\gamma_{ad_i}^\sigma(T) = \gamma_i^\sigma(T) - \gamma_{m_i}^\sigma(T)$. В этой разности член $\gamma_i^\sigma(T)$ представляет собой температурную зависимость пироккоэффициента реального (с дефектами) монокристалла, а член $\gamma_{m_i}^\sigma(T)$ — температурную зависимость пироккоэффициента совершенного, бездефектного образца, которая и описывается каноническими соотношениями (6a)–(6c).

Рис. 5 и 6 иллюстрируют типичные эволюции зависимостей $\gamma_i^\sigma(T)$ совершенного и высококачественного кристаллов при введении в их матрицы различного вида примесных дефектов.

Зависимость $\gamma^\sigma(T)$ по полярной оси монокристаллов ТГС, выращенных из трижды перекристаллизованного сырья выше точки Кюри, может рассматриваться как эталон низкотемпературных пирозлектрических свойств сегнетоэлектриков (кривая 1 на рис. 5, a). Ее аппроксимация выражением (6b) приведена в табл. 1. Технически чистый образец уже заметно отличается (кривая 2 на

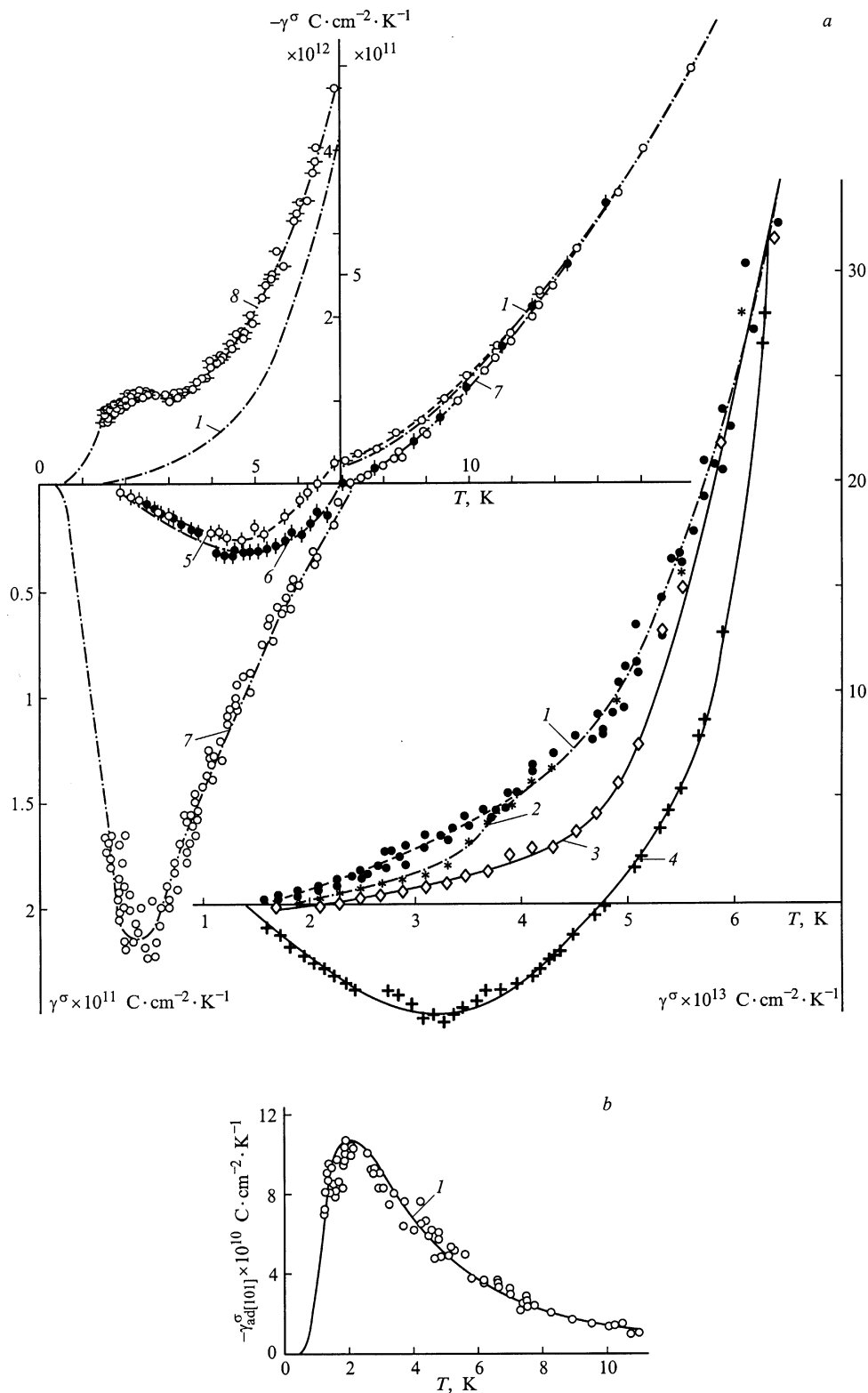


Рис. 5. Температурные зависимости $\gamma^\sigma(T)$ совершенных и примесных монокристаллов ТГС: *a* — зависимости $\gamma^\sigma(T)$ полярного среза монокристаллов группы ТГС. Кривые: 1 — совершенный, наиболее чистый монокристалл; 2 — технически чистый монокристалл; 3 — ТГС + *L*, α -аланин ≈ 0.02 вес.% (АТГС); 4 — ТГС + *L*, α -аланин ≈ 0.08 вес.% + $\text{Cr}^{3+} \approx 0.08$ вес.% (АТГС + Cr^{3+}); 5 — ТГС + *L*, α -аланин ≈ 0.06 вес.% + $\text{Cu}^{2+} \approx 0.04$ вес.% (АТГС + Cu^{2+}); 6 — ТГС + *L*, α -аланин ≈ 0.06 вес.% + $\text{Fe}^{3+} \approx 0.04$ вес.% (АТГС + Fe^{3+}); 7 — ТГС + $\text{Cr}^{3+} \approx 0.03$ вес.% (ТГС + Cr^{3+}); 8 — ТГС + *L*, α -аланин ≈ 0.01 вес.% + $\text{P}^{3+} \approx 0.1$ вес.% (АТГСФ); штрих-пунктир (совпадающий с кривой 1) — теоретическая аппроксимация (кривая 1 на рис. 3, *b*). *b* — зависимость $\gamma_{ad}^\sigma(T)$ неполярного [101]-среза монокристалла ТГС + Cr^{3+} . Кривая 1 — аппроксимация по (6f) при $b = 0$ К; $a = 5.2$ К; $\delta = 0.23$ меВ.

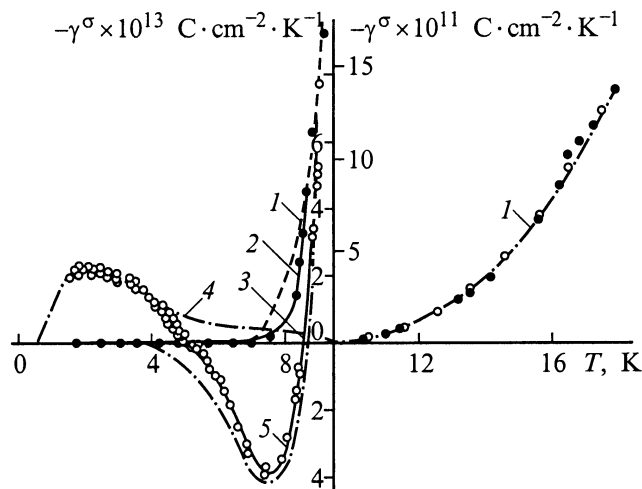


Рис. 6. Температурные зависимости $\gamma^\sigma(T)$ полярного среза высококачественного и примесного монокристаллов LiTaO_3 . Кривые: 1 — аппроксимация по (6b); 2 — высококачественный монокристалл; 3 — $\text{LiTaO}_3 + \text{Rh}^{3+} \approx 1.5$ вес.%; 4 — аппроксимация зависимости $\gamma_{ad_1}^\sigma(T)$ по (6f) при $b = 0$ К; $a \approx 5$ К; $\delta \approx 0.25$ меВ; 5 — разность кривых 3 и 4.

рис. 5, а) по своим свойствам. Наличие примесей приводит к появлению компоненты $\gamma_{ad}^\sigma(T)$ противоположного знака (кривые 2–7 на рис. 5, а) или совпадающей по знаку (кривая 8 на рис. 5, а) с $\gamma_m^\sigma(T)$ (кривая 1 на рис. 5, а).

Монокристаллы LiTaO_3 не удается вырастить столь же совершенными, как монокристаллы ТГС, но зависимости $\gamma^\sigma(T)$ высококачественных образцов LiTaO_3 (кривая 1, 2 на рис. 6) подтверждают общие тенденции. Примесные монокристаллы $\text{LiTaO}_3 + \text{Rh}^{3+}$ демонстрируют (кривая 3 на рис. 6) присутствие двух разнородных компонент $\gamma_{ad_1}^\sigma(T)$ и $\gamma_{ad_2}^\sigma(T)$. Первая компонента идентифицируется как созданная гидроксильными группами OH^- [16] и описывается выражением (6f) (кривая 4 на рис. 6). Вторая компонента $\gamma_{ad_2}^\sigma(T)$, которую можно выделить вычитанием из кривой 3 кривых 1 и 4, обусловлена упорядочением более тяжелых, чем протон, элементов структуры, тип которых не установлен. Обращает на себя внимание единая температура ($T = 2.2$ К) пиков $\gamma_{ad_1}^\sigma(T)$, обусловленных упорядочением протонов (кривые 7, 8 на рис. 5, а; кривая 4 на рис. 6).

Температурный интервал проявления компонент $\gamma_{ad}^\sigma(T)$ ограничен: вне зависимости от их природы все кривые $\gamma^\sigma(T)$ монокристаллов с дефектами сливаются с зависимостями $\gamma_m^\sigma(T)$ (кривые 1 на рис. 5, а и 6) в области 10–15 К.

Выращивание совершенных бездефектных монокристаллов для измерения эталонных зависимостей $\gamma_m^\sigma(T)$ крайне трудоемко само по себе. Еще более сложно получение стехиометрических по водороду монокристаллов с короткими, сильными Н-связями. Эта нестехиометрия, являющаяся, как можно предположить, следствием неконгруэнтности ростового процесса, должна

рассматриваться как естественная дефектность структуры, вносящая сильнейший вклад в низкотемпературные аномалии электрических свойств полярных монокристаллов [23,27,67,68,70]. Зависимость $\gamma^\sigma(T)$ еще более усложняется, если эта естественная дефектность сопряжена с низкотемпературным упорядочением протонной подсистемы решетки. Именно такая ситуация характерна для монокристаллов KDP (рис. 7). На этом рисунке кривая 2 демонстрирует зависимость $\gamma^\sigma(T)$ высокосоввершенного монокристалла KDP, кривая 3 — образца с массовыми пузырьковыми включениями, кривая 4 — технически чистого образца, кривая 5 — образца $\text{KDP} + \text{Cr}^{3+}$. У образцов, соответствующих кривым 2–4, сохраняется естественное свободное состояние протонов. Экспериментальные точки кривой 1 отражают зависимость $\gamma^\sigma(T)$ высокосоввершенного монокристалла KDP, подвергнутого двухчасовому отжигу при 180°C . Пребывание при температуре выше фазового перехода из тетрагональной фазы в моноклинную по ряду причин [27,29,30] блокирует свободную подвижку протонов, что проявляется как восстановление (1) характерного λ -пика диэлектрической проницаемости при сегнетоэлектрическом фазовом переходе и (2) канонической зависимости $\gamma^\sigma(T)$ (кривая 1), описываемой выражением (6b) (табл. 1). Обращают на себя внимание разные уровни и знаки зависимостей $\gamma_{ad}^\sigma(T)$, определяемых вычитанием из кривых 2–5 кривой 1. Нетрудно видеть, что введение хрома в матрицу KDP (кривая 5) исключает вклад протонной компоненты и создает новую, противоположного знака. Слияние кривых 1–5 при $T > 20$ К подтверждает общность заключения об ограниченном температурном интервале проявления компоненты $\gamma_{ad}^\sigma(T)$. Случай KDP мог бы быть описан [30] посредством обобщения выражений (6d), (6f) для варианта смещения всех протонов элементарной ячейки в их потенциальных ямах. Но такое обобщение не было развито. Добавим, что роль именно протонов [30] в хорошо известных аномалиях диэлектрической проницаемости и пьезокоэффициента KDP наглядно подтверждается трансформацией λ -пика $\varepsilon_{33}(T)$ в плато, имеющей место в монокристалле KDA (изоморфном KDP) при гидростатическом сжатии [69].

Разносторонняя экспериментальная проверка возможных механизмов формирования дефектами $\gamma_{ad_i}^\sigma(T)$ вскрыла типичный универсальный процесс — смещение заряженного элемента структуры кристалла в двух- или многоямяном потенциале с энергетическим зазором между глубинами ям $\delta \leq 1$ меВ.

Такая ситуация может быть создана в монокристалле искусственно — посредством введения примесей, облучения светом (Ag_3AsS_3 [24,31]), проникающей радиацией [16,26,66], или быть присущей кристаллу из-за имеющейся нестехиометрии по водороду [27,62,67], или вследствие слабосвязанных с каркасом молекул воды [22]. Характерным свидетельством низкотемпературного включения механизма упорядочения присущих кристаллу элементов структуры является возникновение

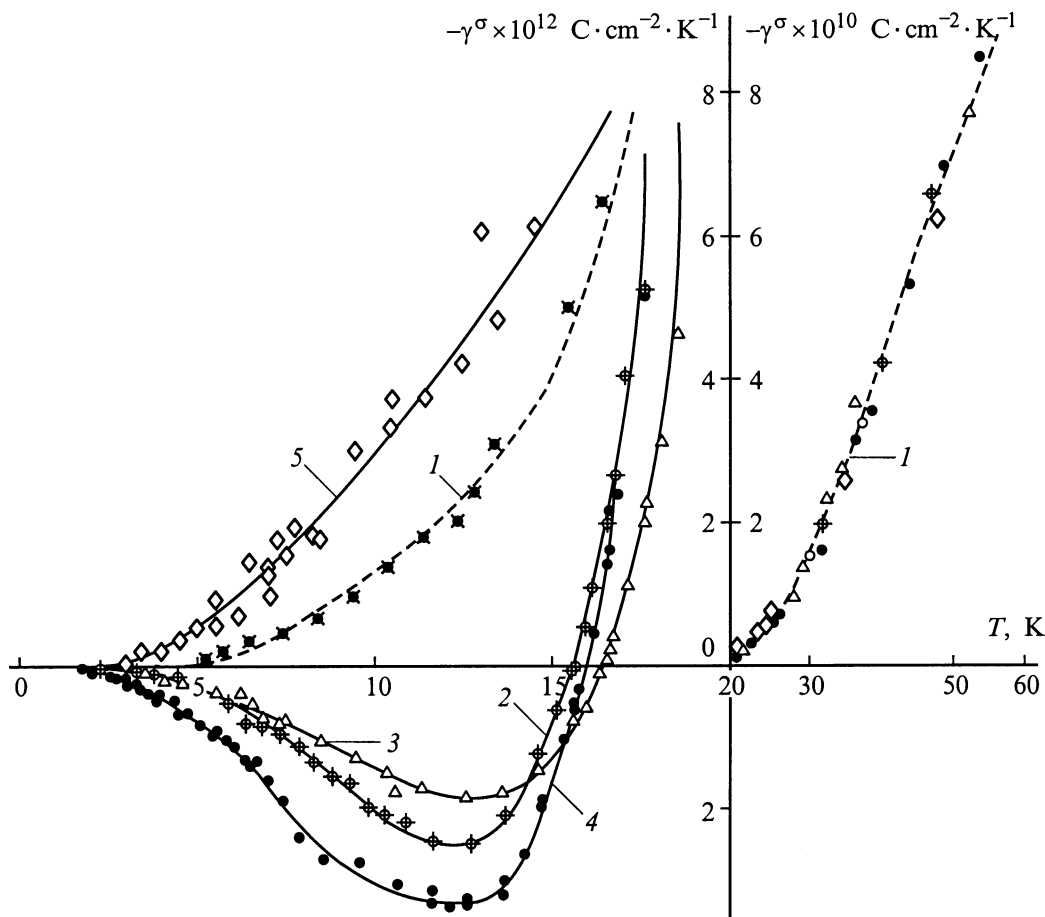


Рис. 7. Температурные зависимости $\gamma^\sigma(T)$ полярного среза монокристаллов KDP. Кривые: 1 — аппроксимация по (6b) зависимости $\gamma^\sigma(T)$ высокосовершенного монокристалла, отожженного при 180°C; 2 — высокосовершенный монокристалл; 3 — монокристалл с массовыми пузырьковыми включениями; 4 — технически чистый монокристалл; 5 — KDP + Cr³⁺ ≈ 0.05 вес.%.

компонент поляризации по неполярным при $T \sim 300$ К кристаллографическим направлениям [16,23,26,66].

Искусственные воздействия на объем монокристалла искажают исходный потенциальный рельеф полярной матрицы и одновременно формируют новые заряженные мобильные или реориентируемые элементы структуры (ионы, диполи). В настоящее время для $T \leq 15$ К надежно идентифицирован только один мобильный элемент структуры — протон. Это его свойство объясняется, по-видимому, экстремально малой массой и большой подвижностью.

Если искаженный потенциальный рельеф характеризуется появлением однотипного, упорядоченно распределенного в объеме монокристалла двухъямного потенциала с $\delta(x, y, z) = \text{const}$, то температурный процесс локализации заряженного элемента структуры в этом потенциале формирует при понижении температуры дополнительную компоненту спонтанной поляризации $\mathbf{P}_{s,ad}(T)$, сохраняющую постоянную кристаллографическую ориентацию. В этом случае температурные зависимости проекций пироккоэффициента $\gamma_{ad_i}^\sigma(T)$ по координатным направлениям взаимно пропорциональны и описываются

выражением (6f) (рис. 5, b). Такие зависимости, обусловленные локализацией протонов на искаженных водородных связях в монокристаллах ТГС + Cr³⁺, АТГС + Fe³⁺, АТГС + Cu²⁺, АТГСФ (кривые 5–8 на рис. 5, a) и протонов гидроксильных групп OH⁻, захваченных из атмосферы монокристаллами LiTaO₃ при их выращивании (рис. 6), наблюдались в работах [16,26,66] и также были описаны выражением (6f).

Однако, как и следовало ожидать, случай однотипных, трансляционно-инвариантных искажений является скорее исключением. Но этот случай демонстрирует физическую осуществимость модели, которая может быть непротиворечиво обобщена и использована для объяснения (а при необходимости и для реализации) $\gamma_i^\sigma(T) \neq 0$ при $T \ll 4$ К. Размытые, не описываемые выражением (6f) экстремумы $\gamma_{ad_i}^\sigma(T)$ монокристаллов АТГС и АТГС + Cr³⁺ (кривые 3, 4 на рис. 5, a) [16], LiNbO₃ + Fe³⁺, LiTaO₃ + Rh³⁺ (кривая 5 на рис. 6) [14,66], KDP (кривые 2–4 на рис. 7) [27,61] в рамках этой модели объясняются пространственным распределением величины энергетического зазора $\delta(x, y, z)$ при разнородных, вообще говоря, локализуя-

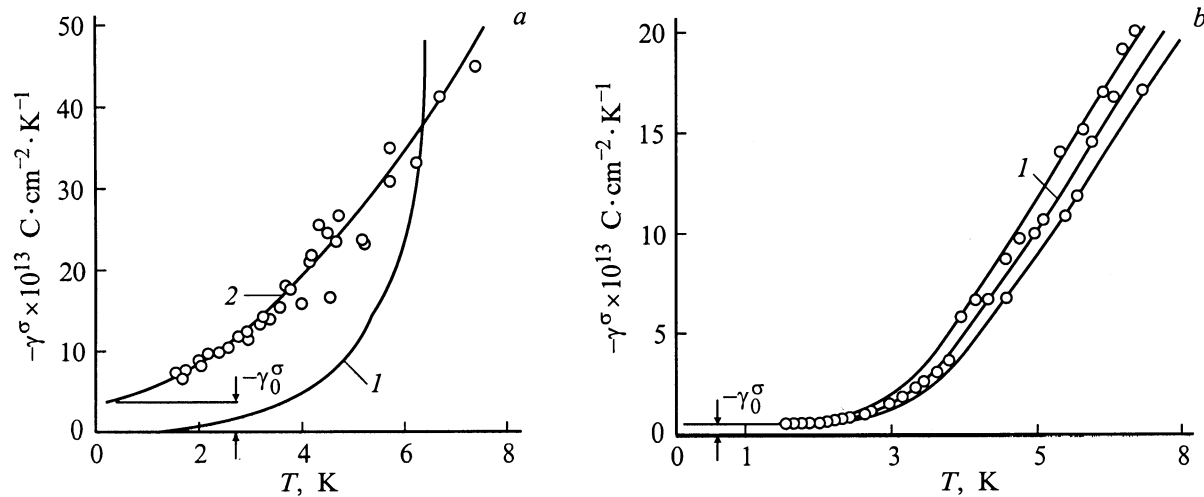


Рис. 8. Постоянная составляющая в зависимости $\gamma^\sigma(T)$ сегнетоэлектриков, содержащих стеклоподобную фазу: *a* — монокристаллы группы ТГС. Кривые: *1* — совершенный монокристалл ТГС (кривые *1* на рис. 3, *b* и 5, *a*); *2* — γ -облученный монокристалл АТГСФ, доза 35 Mrad, аппроксимация зависимостью $\gamma^\sigma(T) = (3.6 + 1.43T^{1.709} + \dots) \times 10^{-13} \text{ C} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$. *b* — сегнетокерамика типа ЦТС-40. Кривая *1* — аппроксимация зависимостью $\gamma^\sigma(T) = [0.5 + E(24 \text{ K}) + \dots] \times 10^{-13} \text{ C} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$.

щихся элементах структуры. Для всех этих монокристаллов возрастание пьезокoeffициента $\gamma_{adi}^\sigma(T)$ начинается при $T \geq 1.5 \text{ K}$, из чего можно заключить, что варьируемые значения δ остаются порядка $\delta \cong 1 \text{ meV}$. Специально отметим, что нижний предел $T \geq 0.5 \text{ K}$ характерен лишь для локализуемого протона (случаи АТГС, АТГС + Cr^{3+} , КДР). Для более тяжелых локализуемых компонент у монокристалла $\text{LiNbO}_3 + \text{Fe}^{3+}$ этот предел составляет $T > 5 \text{ K}$, у монокристалла $\text{LiTaO}_3 + \text{Rh}^{3+}$ — $T > 4 \text{ K}$ (кривая 5 на рис. 6) [16].

Следующая из выражений (6f) однозначная связь величины δ и низкотемпературной границы возрастания пьезокoeffициента иллюстрируется кривыми 7 (рис. 5, *a*) и 1 (рис. 5, *b*). В данном случае $T \approx 0.5 \text{ K}$, чему соответствует величина энергетического зазора $\delta \approx 0.23 \text{ meV}$.

Для подтверждения сказанного и сама модель и предположение, объясняющее размытость экстремумов $\gamma_{adi}^\sigma(T)$ пространственным распределением величины энергетического зазора, были проверены экспериментом [26]. Облучение монокристаллов ТГС разной степени дефектности γ -квантами в дозах, близких к потере целостности решетки, должно приводить к удалению большинства протонов с их связей с последующей локализацией в потенциальных ямах при широкой вариации значения энергетического зазора $\delta(x, y, z) = 0 - \delta_{\text{max}}$.

По итогам изучения γ -облученного ТГС [71] можно заключить, что глубины этих ям (и соответственно значения $\delta(x, y, z)$) значительно меньше, чем в исходной, искаженной дефектами решетке, ибо только при этих условиях возможна облегченная транспортировка протонов через объем, завершающаяся выходом из кристалла свободного водорода. Если локализация протонов действительно протекает при значениях $\delta(x, y, z) = 0 - \delta_{\text{max}}$, то низкотемпературные экстремумы зависимости $\gamma_i^\sigma(T)$

примесных монокристаллов ТГС должны размыться в сторону $T \rightarrow 0$ и трансформироваться в зависимость, аппроксимируемую при $T \leq 1.5 \text{ K}$, как постоянная составляющая или близкая к ней. Вид температурной зависимости этой новой компоненты, которая при общем искажении решетки уже не может рассматриваться как дополнительная, должен отражать появление множества температурнозависимых электрических диполей разной направленности и разной объемной концентрации. Температурные зависимости величины диполей определяются индивидуальными значениями энергетического зазора, варьируемыми по объему от предельно малых ($\delta \ll 1 \text{ meV}$) значений. При этом ориентирующее действие остаточной спонтанной поляризации матрицы ответственно за отличие от нуля интегральное по объему значение поляризации обсуждаемой компоненты.

Эксперименты с γ -облученными монокристаллами АТГСФ действительно свидетельствуют о присутствии постоянной составляющей в зависимостях $\gamma_i^\sigma(T)$ (рис. 8, *a*). Этот результат дает основание предположить, что значение пьезокoeffициента в γ -облученных монокристаллах останется на уровне порядка $10^{-13} \text{ C} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$ и при $T \ll 1.5 \text{ K}$, в то время как для совершенных монокристаллов ТГС уже при $T = 1.5 \text{ K}$ $\gamma^\sigma < 10^{-14} \text{ C} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$ (рис. 2). Сохранение $\gamma_i^\sigma \neq 0$ при $T \rightarrow 0$ в данном случае не нарушает третьего закона термодинамики, поскольку γ -облученные монокристаллы являются термодинамически неравновесной системой. Эволюция зависимостей $\gamma_i^\sigma(T)$ при γ -облучении монокристаллов группы ТГС, содержащих различные примеси, прослежена в [26].

Эта эволюция представляет непосредственный интерес для разработки пьезоэлектрических материалов, используемых при $T \ll 4 \text{ K}$, поэтому рассмотрим ее

подробнее. Малые и средние ($D \leq 5$ Mrad) дозы слабо изменяют значение $\mathbf{P}_s(0)$. Воздействие этих доз на Н-связи примесных кристаллов сводится, как и следовало ожидать, к разрушению имевшихся связей и образованию новых. Компонента $\mathbf{P}_{s,ad}(T)$ определяется двумя этими процессами.

Выделим три типа реакции примесных кристаллов на повышенные ($D \cong 10$ Mrad) дозы γ -облучения: 1) подавление исходного уровня и изменение вида зависимости $\gamma_{adi}^\sigma(T)$; 2) практическое сохранение исходного уровня и вида зависимости $\gamma_{adi}^\sigma(T)$; 3) увеличение исходного уровня и изменение вида зависимости $\gamma_{adi}^\sigma(T)$.

Реакция монокристаллов ТГС + Cr^{3+} и АТГСФ относится к первому типу. В монокристаллах ТГС + Cr^{3+} и АТГСФ, в которых создания примесями высокоупорядоченная подрешетка протонов формирует $\gamma_{adi}^\sigma(T)$, γ -облучение разрушает этот порядок, удаляя протон с прежних связей и образуя новые, не имеющие дальнего порядка. Следствием этого разрушения при дозе 10 Mrad являются кардинальные изменения в поведении $\gamma_{adi}^\sigma(T)$: а) монокристаллы ТГС + Cr^{3+} теряют компоненты $\gamma_{adi}^\sigma(T)$ по осям X и Z , сохраняя уменьшенное на порядок сравнительно с исходным (кривая 7 на рис. 5, а) значение только по полярному направлению; б) монокристаллы АТГСФ меняют знак и вид зависимости $\gamma_{adi}^\sigma(T)$ по полярному направлению, сохраняя их по направлениям X и Z .

Реакция на облучение монокристаллов АТГС + Cr^{2+} и АТГС + Fe^{3+} относится ко второму типу. Температурная зависимость $\gamma_{adi}^\sigma(T)$ по полярному направлению испытывает минимальные деформации сравнительно с исходной (кривые 5, 6 на рис. 5, а). Ограничившись констатацией этого факта, укажем тем не менее на проявление некоего баланса в процессах разрушения исходных связей и образования новых.

Реакция на облучение монокристаллов АТГС + Cr^{3+} относится к третьему типу. Кривая $\gamma_{adi}^\sigma(T)$ этого монокристалла до облучения охватывает минимальную площадь (кривая 4 на рис. 5, а), т.е. величина $|\mathbf{P}_{s,ad}(0)|$ для такого типа лигандов минимальна сравнительно с другими примесными образцами. По мере накопления дозы кривая $\gamma_{adi}^\sigma(T)$ сливается с группой кривых $\gamma_{ad}^\sigma(T)$ для образцов другого примесного состава. Объяснение индивидуального характера реакции зависимости $\gamma_{adi}^\sigma(T)$ на γ -облучение для различно легированных образцов и последующего их близко к однотипному поведения связано, возможно, с различным уровнем исходной деформации (сжатия по полярному направлению) легированных образцов сравнительно с чистыми и с уровнем частичного расширения по этому направлению в процессе накопления дозы. Сжатие увеличивается в ряду образцов ТГС + Cr^{3+} , АТГС + Cu^{2+} , АТГС + Cr^{3+} , о чем свидетельствуют значения эквивалентных полей смещения [26].

Нетрудно понять, что многообразие реакции монокристаллов на облучение открывает широкое поле деятельности для поиска способов управления их свойствами.

Таблица 2. Эволюция зависимостей $\gamma^\sigma(T)$ монокристалла АТГСФ при γ -облучении

Доза Mrad	Параметры аппроксимации зависимостей $\gamma^\sigma(T)$						
	$\gamma_0^\sigma \times 10^{13},$ $\text{C} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$	n	$a,$ К	волновые числа активных мод, cm^{-1}			
0	—	—	7	10.4	34	50.6	140
8	—	—	—	10.1	30.6	46.5	113
15	4.34	2.06	—	—	25.8	45	108
25	4.5	1.86	—	—	—	43.6	104
35	3.6	1.709	—	—	—	41.6	83.5

Примечание. γ_0^σ — постоянная составляющая; n — показатель степени для участка степенной аппроксимации $\gamma^\sigma(T)$; a — параметр, введенный в модели [15], выражение которого дано в (6d).

Воздействие γ -облучения на монокристаллы семейства ТГС одновременно с изменением дополнительной компоненты $\gamma_{adi}^\sigma(T)$ деформирует низкотемпературную часть зависимости пироккоэффициента собственной полярной матрицы кристалла, что отражается в снижении частоты мод, участвующих в формировании $\gamma^\sigma(T)$ (табл. 2).

В табл. 2 приведена сводка характеристических параметров, определенных из аппроксимации в интервале 0–80 К экспериментальных зависимостей $\gamma^\sigma(T = 1.5–100 \text{ К})$ по полярной оси для монокристаллов АТГСФ при воспринятых дозах $0 \rightarrow 8 \rightarrow 15 \rightarrow 25 \rightarrow 35$ Mrad. Данные в табл. 2 наглядно иллюстрируют основные тенденции в реакции примесного водородосодержащего сегнетоэлектрика на γ -облучение. Частично эти тенденции обсуждались выше, но следует подчеркнуть, что речь идет именно о тенденциях, а не о количественно определяемых свойствах даже одного частного типа примесных кристаллов. Это предостережение основано на представлении об γ -облученной матрице ТГС как о континууме, в котором одновременно присутствуют и элементарные ячейки различной степени повреждения и ячейки, сохраняющие исходную структуру. Не располагая никакими данными ни о дозовых зависимостях соотношения первых и вторых, ни о состоянии протонов и продуктов радиолитического распада в первых, мы вынуждены рассматривать численные данные табл. 2 как некие характерные для монокристаллов группы ТГС усредненные данные, что тем не менее позволяет констатировать общие закономерности.

1) С повышением дозы от 0 до 8 Mrad примесная компонента подавляется, а волновые числа мод, активных в пироккоэффициенте, понижаются при сохранении канонической зависимости (6b).

2) Увеличение дозы от 8 до 15 Mrad качественно изменяет зависимость $\gamma^\sigma(T)$: в аппроксимации появляется постоянная составляющая и степенная компонента. Последняя подавляет проявление низшей моды $\approx 10 \text{ cm}^{-1}$ (существование или исчезновение ее должно быть показано другими экспериментами). Проявляющимся модам соответствуют меньшие значения волновых чисел.

3) Для уровней доз 15–35 Mrad описанная тенденция сохраняется при монотонном снижении показателя степени "n" степенного члена. Линейная экстраполяция дозой зависимости $n(D)$ к $n = 1.5$ дает $D \approx 46$ Mrad, к значению $n = 1$ дает $D \approx 75$ Mrad, т.е. уровни доз, исключаяющие сохранение целостности водородосодержащего кристалла.

4) Промежуток $25 \rightarrow 35$ Mrad является, по-видимому, критическим, в нем начинается деградация полярных свойств собственно матрицы, вследствие чего снижается поляризующее воздействие на объем, что проявляется как уменьшение постоянной составляющей пироккоэффициента.

Появление постоянной составляющей $\gamma_0^\sigma(T) \neq 0$ при $T \rightarrow 0$ (рис. 8, а), прослеженное нами в дозой зависимости, является, по-видимому, первым экспериментальным подтверждением прогноза [4] появления такой характерной особенности в пирoeлектрических или полярных стеклах, т.е. в средах, все еще обладающих трансляционной симметрией в присутствии некоторых, относительно редких, случайно ориентированных или как-либо нерегулярно искаженных элементов структуры. В [4] этот прогноз был сделан из самой общей предпосылки — неприложимости третьего начала термодинамики к разупорядоченным системам. Конкретизируя эту предпосылку, авторы [4] выбрали один из возможных механизмов реализации предсказанной закономерности — сохранение при $T \rightarrow 0$ коэффициента линейного расширения $\alpha_{\text{им}}^{\sigma, E}(T) \neq 0$, что последовательно дает $\gamma^s(T) \neq 0$ и $\gamma^\sigma(T) \neq 0$ при $T \rightarrow 0$. На наш взгляд, приведенная выше трактовка вторичного пироккоэффициента согласует зависимости $\gamma^s(T) \neq 0$ и $\gamma^\sigma(T) \neq 0$ и требует указания возможного физического механизма, ответственного за постоянную составляющую пироккоэффициента.

По нашему мнению, присутствие в зависимостях $\gamma^\sigma(T)$ монокристаллов АПГСФ при дозах $D \geq 15$ Mrad компоненты $\gamma_0^\sigma(T)$ однозначно связано с образованием стеклоподобной фазы и электретного состояния в образцах. Но преобладающим механизмом, участвующим в формировании постоянной и степенной составляющей в водородосодержащем сегнетоэлектрике, является обсужденный выше процесс температурной локализации протонов в потенциальных ямах. В этом случае значение показателя степени "n" не выражает проявления какой-то общей фундаментальной закономерности, оно лишь отражает конкретный ансамбль нарушения водородных связей частной кристаллической матрицы.

Мы считаем, что степенной характер зависимости $\gamma^\sigma(T)$ и лабильность показателя степени "n" в γ -облученных водородосодержащих кристаллах служат признаком образования стеклоподобной, полярной, однородной по объему в масштабах порядка кристаллической ячейки фазы. Эти признаки качественно отличают данный случай от формирования стеклоподобной фазы на границах зерен в сегнетоэлектрических керамиках.

Низкотемпературный участок зависимости $\gamma^\sigma(T)$ сегнетоэлектрической керамики сложного состава типа ЦТС-40, как мы ранее предполагали [72], описывается соотношением $\gamma^\sigma(T) \sim T$. Однако более точная аппроксимация в интервале температур 1.5–6 К тех же экспериментальных данных (рис. 8, б) дает

$$\gamma^\sigma(T) = [0.5 + E(24 \text{ К}) + \dots] \times 10^{-13} \text{ C} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}.$$

Присутствие в этой аппроксимации постоянной составляющей и эйнштейновских членов (в отсутствие степенного члена) может быть интерпретировано как вклад в зависимость $\gamma^\sigma(T)$ только идеальной стеклоподобной фазы (границы зерен) и идеальной сегнетофазы (зерна керамики) без включения реакции промежуточной дефектной фазы. Представляется естественным связать с первой в зависимости $\gamma^\sigma(T)$ постоянную составляющую, со второй — эйнштейновские члены. Если в области температур $T < 2.5$ К для керамик данного типа действительно характерно соотношение [73]

$$\{\gamma^\sigma(T)/C_p(T)\} = \text{const},$$

то следует ожидать выполнения $C_p(T) \sim T^{n \ll 1}$, что противоречит двухуровневой модели туннелирования для атомов или групп атомов в двухъямном потенциале при постоянной плотности возбужденных состояний [74]. По-видимому, такая модель стеклоподобного состояния не реализуется в сегнетокерамиках. В водородосодержащих полярных монокристаллах создание каким-либо способом дефектной структуры с постоянной плотностью возбужденных состояний в настоящее время представляется маловероятным.

5. Пирoeлектрические материалы для низкотемпературных приложений

Область низких температур привлекательна для практических приложений пирoeлектрических преобразователей высоким отношением сигнал/шум и принципиально новым качеством — возможностью усиления сигналов на тепловом этапе преобразований [75]. Поскольку пирoeлектрическое материаловедение непосредственно связано со способами управления свойствами материалов, рассмотрим известные в настоящее время возможности выбора материалов.

1) Диэлектрики с термодинамически равновесным полярным состоянием, обладающие высоким значением пироккоэффициента в области гелиевых температур. К ним относятся: а) собственно сегнетоэлектрики или их твердые растворы, испытывающие низкотемпературные фазовые переходы (LTT [17,30,76], $\text{KTa}_{0.992}\text{Nb}_{0.008}\text{O}_3$ [77], Ag_3AsS_3 [31], $\text{Pb}_{0.57}\text{Ba}_{0.43}\text{Nb}_2\text{O}_6$ [78]; б) сегнетоэлектрики с примесями, формирующими низкотемпературные аномалии пирoeлектрического коэффициента [16]

(рис. 5–7); в) монокристаллы, испытывающие низкотемпературные магнитные переходы с образованием магнитоэлектрической поляризации [38–41,79]. Применение этих материалов ограничено областью 2–8 градусов ниже точки Кюри или температуры аномалии из-за резкого, по фундаментальным причинам спада значения пироккоэффициента (6b), (6f). Уход в рабочую область $T < 1.5$ К может быть реализован при подборе соответствующих примесей [16] и температур магнитных переходов (см. ссылки в [79]), а также при совместном использовании пирозлектрического и термодизэлектрического эффектов (работа по внешнему электрическом поле [77]). Принципиальный интерес представлял бы поиск пирозлектриков с температурно-зависимым зарядом дипольных элементов структуры [8].

2) Диэлектрики с термодинамически неравновесным полярным состоянием, обладающие высоким значением пироккоэффициента при гелиевых температурах. К таким материалам относятся среды, в которых заметная часть объема принадлежит неупорядоченной структурной фазе: а) γ -облученные дозы свыше 15 Mrad монокристаллы группы ТГС [26]; б) полярные полимерные пленки [80]; в) типовые сегнетокерамики [72,73] и полярные стеклокерамики [81]; г) закаленные, поляризованные сегнетоэлектрические стекла [82].

Применительно к обсуждаемой проблеме перечисленные материалы изучены в разной степени.

Пирозлектрические свойства γ -облученных монокристаллов группы ТГС обсуждались выше. В настоящее время только об этих материалах имеется разносторонняя достоверная информация об измеренных в соответствии с дефиницией пироккоэффициента зависимостях $\gamma^\sigma(T)$ для $T \geq 1.5$ К. Именно поэтому можно прогнозировать свойства таких рабочих тел при сверхнизких температурах и высказать исходные требования, которые должна обеспечить гипотетическая технология их формирования.

Такая технология должна быть ориентирована на формирование двух- или многоядного потенциального рельефа Н-связей с наименьшей разностью глубин минимумов ($\delta \sim 1$ meV) при едином кристаллографическом направлении температурного смещения протонов на всех таких связях. Объектами технологических исследований должны быть оба варианта рельефа.

Выбор исходных монокристаллических матриц должен включать водородосодержащие как сегнетоэлектрики, так и линейные пирозлектрики с короткими ($\cong 2.5$ Å) сильными водородными связями. Длинные ($\cong 2.8$ Å) слабые водородные связи, характерные для кристаллогидратов, склонны к быстрому самовосстановлению после их разрушения γ -облучением даже при дозах 20 Mrad [23].

Полимерные пленки вследствие операций поляризации посредством механической деформации и приложения поля представляют собой комбинированный механо- и электроэлектрет и содержат значительную компоненту неравновесной электрентной поляризации. Температурное изменение суммарной поляризации дает [72]

вполне удовлетворительные значения пироккоэффициента $\gamma^\sigma(3\text{ К}) \cong 3 \cdot 10^{-12} \text{ С} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{К}^{-1}$. Сведений об электрентной компоненте пироккоэффициента пленок при низких температурах в литературе нет, но технологическое усиление этой компоненты должно обеспечить необходимую пироактивность и при $T \ll 1.5$ К.

Первое исследование [73] низкотемпературных (от 1.18 К) пирозлектрических свойств керамики преследовало сугубо практическую цель — оценку параметров глубоко охлаждаемых пирозлектрических детекторов. И даже для случайно выбранных образцов PZT-керамики (при $T = 1.2$ К $\text{tg } \delta \cong 0.005$; $\epsilon \cong 200$) это исследование дало совсем неплохой результат: $\text{NEP} = 2.95 \cdot 10^{-11} \text{ В} \cdot \text{Гц}^{-1/2} \cdot \text{см}^{-3/2}$. Оптимизация материала должна этот результат улучшить. Направление оптимизации традиционное — снижение диэлектрической проницаемости и потерь [67], увеличение значения пироккоэффициента. Вместе с тем должны быть развернуты работы по исследованию индуцированных полярных свойств стеклофазы межзеренных границ.

Свойства полярных стеклокерамик изучены далеко не полностью [81], но их использование при низких температурах представляется перспективным в первую очередь из-за сильного механоэлектрентного состояния, усиливающегося с понижением температуры из-за взаимных тепловых деформаций компонент стеклокерамики.

Информация о свойствах закаленных, поляризованных сегнетоэлектрических стекол [82] более полна. При комнатной температуре значения пироккоэффициента и диэлектрической проницаемости стекол LiNbO_3 и LiTaO_3 такие же как у исходных монокристаллов, но диэлектрические потери гораздо меньше — $\text{tg } \delta \cong 0.005$. При $T = 5$ К $\epsilon \cong 25$ для обоих типов материалов при тех же или меньших потерях, что обуславливает существенное снижение уровня собственных шумов сравнительно с монокристаллами. По мнению авторов [82], пирозлектрические свойства этих стекол обусловлены их электрентной, но не спонтанной, поляризацией, что обещает повышение пирозлектрические свойства и при $T < 1.5$ К.

Заключение

Статья является первой обзорной работой по низкотемпературному пирозлектричеству, излагающей целостное, современное состояние проблемы. Обзор завершается анализом методов управления низкотемпературными свойствами пирозлектриков. Необходимость последнего диктуется уже обозначившимися контурами ряда приложений этих материалов в новых, перспективных высокотехнологиях. По итогам обзора выделены направления будущих исследований: неравновесные полярные среды, как средство преодоления фундаментальных ограничений для применений в области $T < 1.5$ К, и низкотемпературные магнитные переходы с образованием полярной фазы.

Систематизированное изложение материалов по проблеме низкотемпературного пьезоэлектричества должно способствовать дальнейшему развитию исследований в этой области физики твердого тела.

Список литературы

- [1] M. Born, K. Huang. *Dynamical Theory of Crystal Lattices*. Clarendon Press, Oxford (1954). P. 327.
- [2] P.J. Grout, N.H. March, T.L. Thorp. *J. Phys. C: Solid State Phys.* **8**, 6, 2167 (1975).
- [3] R. Radebaugh. *Phys. Rev. Lett.* **40**, 9, 572 (1978).
- [4] P.J. Grout, N.H. March, Y. Ohmura. *Appl. Phys. Lett.* **32**, 8, 453 (1978).
- [5] B. Szigetti. *Phys. Rev. Lett.* **37**, 12, 792 (1976).
- [6] B. Szigetti. *Phys. Rev. Lett.* **35**, 22, 1532 (1975).
- [7] A.M. Glass, M.E. Lines, M. Eibschutz, F.S.L. Hsu, H.J. Guggenheim. *Comm. on Phys.* **2**, 4, 103 (1977).
- [8] Y. Ohmura, P.J. Grout, N.H. March. *J. Phys. Chem. Solids* **42**, 4, 323 (1981).
- [9] S. Boguslawski. *Phys. Zeitschrift*. **15**, 17/18, 805 (1914).
- [10] M. Born. *Atomtheorie des Festen Zustandes (Dynamik der Kristallgitter)*. Leipzig, Berlin (1923). S. 686.
- [11] N.D. Gavrilova, E.G. Maksimov, V.K. Novik, S.N. Drozhdin. *Ferroelectrics* **100**, 223 (1989).
- [12] S. Boguslawski. *Phys. Zeitschrift* **15**, 11, 569 (1914).
- [13] M.E. Lines, A.M. Glass. *Phys. Rev. Lett.*, **39**, 21, 1362 (1977).
- [14] M. Born. *Phys. Zeitschrift* **23**, 4, 125 (1922).
- [15] В.Ю. Галицкий. *ФТТ* **23**, 3, 815 (1981).
- [16] V.N. Novikov, V.K. Novik, A.B. Esengaliev, N.D. Gavrilova. *Ferroelectrics* **118**, 59 (1991).
- [17] N.D. Gavrilova, S.N. Drozhdin, V.K. Novik, E.G. Maksimov. *Solid State Commun.* **48**, 2, 12 (1983).
- [18] В.Н. Новиков, В.К. Новик, Г.И. Калева. *ПТЭ* **6**, 187 (1988).
- [19] G. Heiland, H. Ibach. *Solid State Commun.* **4**, 3, 353 (1966).
- [20] R. Poprawski, Yu. Shaldin, S. Matyjasik. *Phys. Stat. Sol. (a)* **90**, 1, 167 (1985).
- [21] R. Poprawski, S. Matyjasik, Yu.V. Shaldin. *Mater. Science* **13**, 1–2, 203 (1987).
- [22] R. Poprawski, S. Matyjasik, Yu. Shaldin. *Solid State Commun.* **62**, 4, 257 (1987).
- [23] A.B. Esengaliev, V.K. Novik, V.N. Novikov, N.D. Gavrilova. *Sov. J. Low Temp. Phys.* **18**, 4, 268 (1992).
- [24] В.К. Новик. Автореф. докт. дисс. Ростов-на-Дону, РГУ (1984).
- [25] Yu.V. Shaldin, R. Poprawski. *J. Phys. Chem. Solid* **51**, 2, 101 (1990).
- [26] A.B. Esengaliev, V.K. Novik, V.N. Novikov, N.D. Gavrilova, S.N. Drozhdin. *Sov. J. Low Temp. Phys.* **18**, 4, 262 (1992).
- [27] A.B. Esengaliev, V.K. Novik, V.N. Novikov, N.D. Gavrilova, N.P. Zaitzeva, A.M. Lotonov, S.V. Bogatyreva. *Sov. J. Low Temp. Phys.* **18**, 9, 718 (1992).
- [28] А.Б. Есенгалев, Ф.М. Салаев, В.К. Новик. *ФТТ* **34**, 10, 3276 (1992).
- [29] A.B. Esengaliev, V.K. Novik, V.N. Novikov, N.D. Gavrilova, N.P. Zaitzeva, A.M. Lotonov, S.V. Bogatyreva. *Ferroelectrics* **167**, 151 (1995).
- [30] V.K. Novik, A.M. Kousainov, A.B. Esengaliev, N.D. Gavrilova, V.N. Novikov. *Ferroelectrics* **170**, 37 (1995).
- [31] N.D. Gavrilova, V.A. Koptsik, V.K. Novik, T.V. Popova. *Ferroelectrics* **20**, 199 (1978).
- [32] J.G. Vieira, J.L. Ribeiro, A. Almeida, M.R. Chaves, J.A. Moreira, A. Klöpperpieper, J. Albers. *J. Phys.: Condens. Matter*. **9**, 50, 11 195 (1997).
- [33] R. Poprawski, J. Dziedzic, Yu.V. Shaldin. *Solid State Commun.* **55**, 1, 39 (1985).
- [34] R.C. de Sousa, J.A.C. de Paiva, J. Mendes Filho, A.S.B. Sombra. *Solid State Commun.* **87**, 10, 959 (1993).
- [35] A. Klíč, M. Marvan. *Czech. J. Phys.* **48**, 4, 457 (1998).
- [36] В.М. Варикаш, С.Н. Дрождин, Т.А. Зарембовская, В.К. Новик. *Кристаллография* **20**, 2, 435 (1975).
- [37] M. Taya, T. Asaji, D. Nakamura. *Phys. Stat. Sol. (a)* **114**, 1, 157 (1989).
- [38] Б.И. Альшин, Д.Н. Астров, Л.Н. Батуров, Н.Д. Гаврилова, Р.В. Зорин, В.К. Новик. *Труды ВНИИФТРИ* **32(62)**, 109 (1977).
- [39] Y. Miyamoto, M. Kobayashi, S. Chikazumi. *J. Phys. Soc. Jap.* **55**, 2, 660 (1986).
- [40] Y. Miyamoto. *Ferroelectrics* **161**, 117 (1994).
- [41] M. Lujan, J.-P. Rivera, I.S. Kizhaev, H. Schmid, G. Triscone, J. Muller, Z.-G. Ye, B. Mettout, R. Bouzerar. *Ferroelectrics* **161**, 77 (1994).
- [42] W. Voigt. *Ann. der Phys. Chem.* **66**, 13, 1030 (1898).
- [43] W. Voigt. *Lehrbuch der Kristallphysik (mit Ausschluss der Kristalloptik)*. Leipzig, Berlin (1910). S. 247.
- [44] R. Poprawski, Yu.V. Shaldin. *Solid State Commun.* **68**, 5, 487 (1988).
- [45] R. Liminga, S.C. Abrahams, A.M. Glass, Å. Kvik. *Phys. Rev.* **B26**, 12, 6896 (1982).
- [46] A.S. Bhalla, R.E. Newham. *Phys. Stat. Sol. (a)* **58**, 1, K–19 (1980).
- [47] A.S. Bhalla, L.E. Cross. *Ferroelectrics* **38**, 935 (1981).
- [48] H. Jaffe. *Phys. Rev.* **75**, 10, 1625 (1949).
- [49] R. Liminga, S. Chomnilpan, S.C. Abrahams. *J. Appl. Cryst.* **11**, 1, 128 (1978).
- [50] B. Mroz, T. Krajewski, T. Breczewski. *Acta Phys. Pol.* **A63**, 4, 445 (1983).
- [51] Chian-ping Ye, T. Tamagawa, D.L. Polla. *J. Appl. Phys.* **70**, 10, 5538 (1991).
- [52] В.К. Новик, И.Б. Кобяков, С.Н. Дрождин, В.А. Кошпик, В.Е. Хаджи. *Письма в ЖТФ* **1**, 7, 344 (1975).
- [53] Н.Д. Гаврилова, И.Б. Кобяков, В.К. Новик, А.В. Солодухин. *ЖТФ* **50**, 3, 631 (1980).
- [54] H. Ibach. *Phys. Stat. Sol.* **33**, 1, 257 (1969).
- [55] В.С. Оскотский, И.Б. Кобяков, А.В. Солодухин. *ФТТ* **22**, 5, 1478 (1980).
- [56] M.C. Foote, A.C. Anderson. *Ferroelectrics* **62**, 11 (1985).
- [57] R. Villar, E. Gmelin, H. Grimm. *Ferroelectrics* **69**, 165 (1986).
- [58] H. Mueller. *Phys. Rev.* **57**, 9, 829 (1940).
- [59] R. Blinc, B. Žekš. *Soft modes in ferroelectrics and antiferroelectrics*. North-Holl. Comp., Amsterdam–Oxford (1974).
- [60] J.S. Browder, S.S. Ballard. *Appl. Optics* **16**, 12, 3214 (1977).
- [61] С.И. Новикова. *Тепловое расширение твердых тел*. Наука, М. (1974).
- [62] S. Vieira, C. de las Heras, J. Gonzalo. *Solid State Commun.* **31**, 3, 175 (1979).
- [63] A.M. Glass, M.E. Lines. *Phys. Rev.* **B13**, 1, 180 (1976).
- [64] С.П. Бравина, Л.С. Кременчугский, Н.В. Морозовский, А.А. Строкач. *Укр. физ. журн.* **33**, 7, 1065 (1988).
- [65] Ю.В. Шалдин, С. Матыясик. *ФТТ* **33**, 6, 1878 (1991).
- [66] A.B. Esengaliev, V.K. Novik, V.N. Novikov, N.D. Gavrilova. *Sov. J. Low Temp. Phys.* **17**, 4, 276 (1991).

- [67] А.Б. Есенгалиев, В.К. Новик, В.Н. Новиков, Н.Д. Гаврилова, Н.П. Зайцева, С.В. Богатырева. Вестн. МГУ. Сер. 3, Физика, астрономия **33**, 5, 91 (1992).
- [68] J.C. Holste, W.N. Lowless, G.A. Samara. *Ferroelectrics* **11**, 337 (1976).
- [69] T. Hikita, *Ferroelectrics* **159**, 67 (1994).
- [70] H. Motegi, K. Kuramoto, E. Nakamura. *J. Phys. Soc. Jap.* **52**, 4, 1131 (1983).
- [71] Е.В. Пешиков. Действие радиации на сегнетоэлектрики. Фан, Ташкент (1972).
- [72] А.Б. Есенгалиев, В.К. Новик, В.Н. Новиков, А.Г. Сегалла. Вестн. МГУ. Сер. 3, Физика, астрономия **33**, 4, 90 (1992).
- [73] F. Bordoni, P. Carelli, I. Modena, G.L. Romani. *Infrared Phys.* **19**, 6, 653 (1979).
- [74] *Amorphous Solids Low Temperature properties.* / Ed. by W.A. Phillips. Berlin (1981). P. 38.
- [75] А.А. Белов, Н.Д. Гаврилова, В.К. Новик. Письма в ЖТФ **12**, 16, 1008 (1986).
- [76] К.Э. Халлер, А.А. Хаав, В.К. Новик, Н.Д. Гаврилова. ФТТ **30**, 1, 88 (1988).
- [77] T.E. Pfaflman, M. Le Gros, E. Silver, J. Beerman, N. Madden, F. Goulding, D. Landis. *J. Low. Temp. Phys.* **93**, 3/4, 721 (1993).
- [78] R. Guo, A.S. Bhalla, C.A. Randall, L.E. Cross. *J. Appl. Phys.* **67**, 10, 6405 (1990).
- [79] Y. Koyata, H. Nakamura, N. Iwata, A. Inomata, K. Kohn. *J. Phys. Soc. Jap.* **65**, 5, 1383 (1996).
- [80] R.W. Newsome, E.Y. Andrei. *Phys. Rev.* **B55**, 11, 7264 (1997).
- [81] W. Xie, Z. Ding, P. Zhang. *J. Amer. Ceram. Soc.* **79**, 12, 3336 (1996).
- [82] A.M. Glass, M.E. Lines, K. Nassau, J.W. Shiever. *Appl. Phys. Lett.* **31**, 4, 249 (1977).