

О пирозлектричестве монокристаллов DKDP и керамики ЦТС-40 в интервале температур 1.5–30 К

Н. Д. Гаврилова¹, В. К. Новик^{2,а}

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, физический факультет, ¹кафедра полимеров и кристаллов; ²общей физики и волновых процессов. Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 2.

E-mail: ^аnovikmp@orc.ru

Статья поступила 09.06.2010, подписана в печать 15.07.2010

По итогам анализа экспериментальных данных в статье определены нижайшие моды, ответственные за пирозлектричество в монокристалле DKDP (87.3 и 201.6 см⁻¹) и сегнетокерамике ЦТС-40 (20,7, 54,75 и 171,3 см⁻¹). Обсуждена совокупность физических механизмов, присутствующих в реальных полярных диэлектриках, активных в пирозлектричестве в интервале 0 ÷ 30К, и показаны способы их идентификации, разделения и определения индивидуальных количественных характеристик для каждой из компонент спонтанной поляризации.

Ключевые слова: пирозлектричество, сверхнизкие температуры, сегнетоэлектрики.

УДК: 537.226.4; 539.292. PACS: 77.22.Ej, 77.70.+a, 77.80.-e, 77.84.Cg, 77.84.Ek, 77.84.Fa.

Исследования низкотемпературного пирозлектричества проливают свет на фундаментальные проблемы особенностей полярного состояния. Физические механизмы низкотемпературного пирозлектричества объективно установлены для $T > 4$ К. Как было неоднократно показано, в этой области температурные зависимости пирозкоэффициента при постоянном механическом напряжении $\gamma^\sigma(T)$ описываются функциями удельной теплоемкости Дебая (для линейных пирозлектриков) и Эйнштейна (для сегнетоэлектриков). В свое время эти теории были разработаны С. Богуславским и независимо К. Цуком (K. Czuok) при участии самого А. Эйнштейна [1]. Соответствие этих классических теорий опытным данным свидетельствует о принципиально различных механизмах температурного изменения спонтанной поляризации в двух классах полярных диэлектриков [2].

Цель настоящей работы — изложение методики определения активных в пирозлектричестве частот решетки и выделение иных механизмов пирозлектричества, свойственных образцам с различными видами дефектов, в том числе для $T < 5$ К. Ниже приведены результаты экспериментов и их детальный анализ. Определения пирозлектрических коэффициентов проводились по статической методике, детально изложенной в работе [2], с графической записью [3] пирозлектрических сигналов.

Для выявления общих причин пирозактивности при $T < 5$ К объектами анализа были выбраны качественно различные образцы полярных диэлектриков — образец DKDP, изотопический аналог классического водородосодержащего сегнетоэлектрика KDP (содержание дейтерия около 90%, точка Кюри $T_C \cong 207$ К, фазовый переход первого рода, близкий ко второму) и образец многокомпонентной сегнетоэлектрической керамики ЦТС-40 (состав: $0.98(\text{Pb}_{0.95}\text{Sr}_{0.05})(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3 + 0.02\text{Cd}(\text{BiMn}_{1/8}\text{Cr}_{1/6})\text{O}_3 + \text{MnO}_2$ (0.26 вес.%), $T_C \cong 613$ К, фазовый переход, близкий ко второму роду).

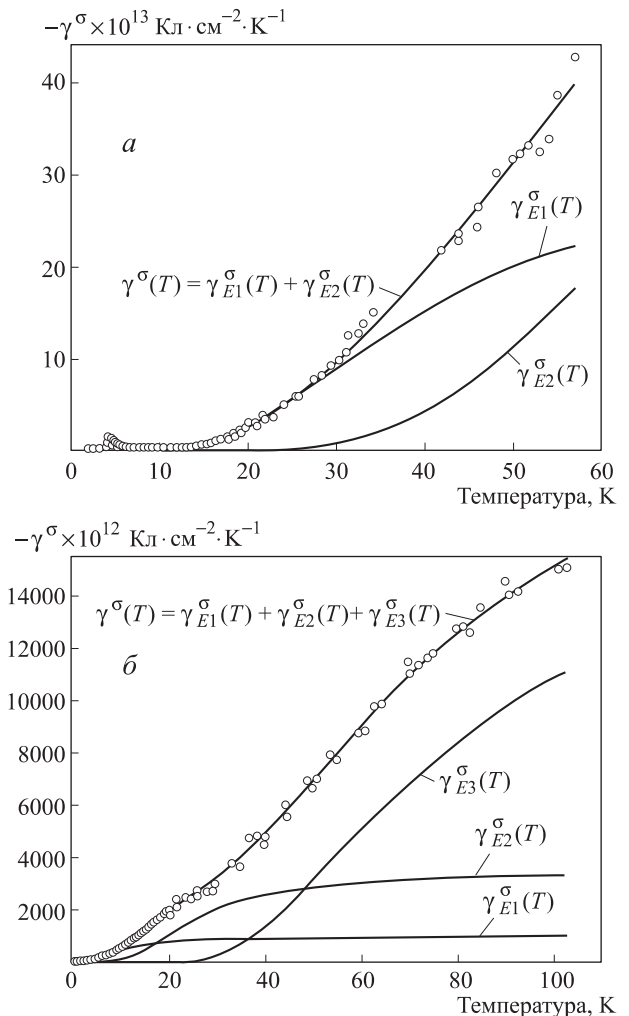


Рис. 1. Экспериментальные зависимости пирозлектрического коэффициента $\gamma_{\text{exp}}^\sigma(T)$ (кружки) монокристаллов DKDP (а) и сегнетоэлектрической керамики ЦТС-40 (б). Кривые $\gamma_{E1}^\sigma(T)$, $\gamma_{E2}^\sigma(T)$, $\gamma_{E3}^\sigma(T)$ и $\gamma^\sigma(T)$ показывают температурную зависимость вклада соответствующих мод и их суммарное значение

На рис. 1 показаны температурные зависимости пирокоэффициента $\gamma^\sigma(T)$ монокристалла DKDP (а) и керамики ЦТС-40 (б). Экспериментальные данные $\gamma_{\text{exp}}^\sigma(T)$ (кружки) наглядно аппроксимируются суммой эйнштейновских функций:

$$\gamma^\sigma(T) = \sum \gamma_{E_i}^\sigma(T) = \sum A_i \{ (\Theta_{E_i}/T)^2 \exp[\Theta_{E_i}/T] / (\exp[\Theta_{E_i}/T] - 1)^2 \},$$

где A_i — коэффициент; $\Theta_{E_i} = h\nu_i/k$ — эйнштейновская температура активной в пироэлектричестве i -й моды; ν_i — частота этой моды; h и k — постоянные Планка и Больцмана.

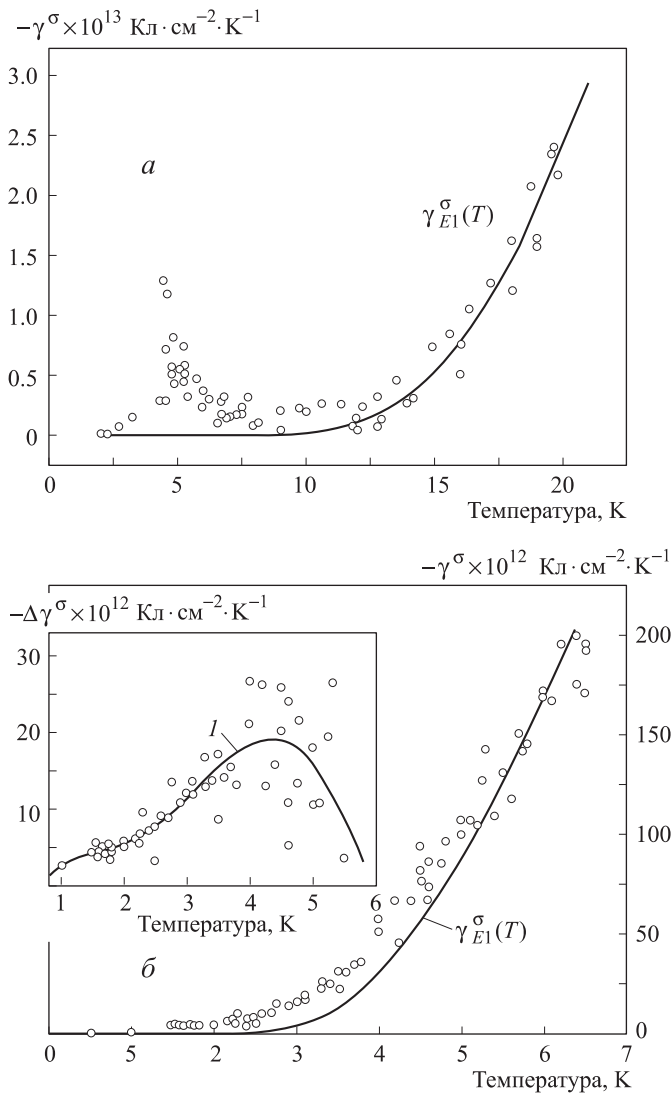


Рис. 2. Низкотемпературная часть экспериментальных зависимостей пироэлектрического коэффициента $\gamma_{\text{exp}}^\sigma(T)$ (кружки) монокристаллов DKDP (а) и сегнетоэлектрической керамики ЦТС-40 (б). Кривые $\gamma_{E_1}^\sigma(T)$ показывают температурную зависимость вклада нижней моды. На рис. а присутствие протонной компоненты нетрудно видеть как совокупность точек над кривой $\gamma_{E_1}^\sigma(T)$, на рис. б она выделена на врезке как разность $\Delta\gamma^\sigma = \gamma_{\text{exp}}^\sigma(T) - \gamma_{E_1}^\sigma(T)$. Кривая 1 показывает аппроксимацию экспериментальных точек методом наименьших квадратов

Определение компонент общей зависимости $\gamma^\sigma(T)$ начинается с низких температур — компонента $\gamma_{E_1}^\sigma(T)$ (рис. 2). При использовании известного критерия χ^2 выделяется наиболее вероятная функция подгонки, в данном случае эйнштейновская. Совокупность экспериментальных точек должна описываться суммой функций, соответствующих физическому механизму модели явления. В данном случае — суммой эйнштейновских функций. Этот этап принципиально важен, поскольку он отсекает массу непродуктивных теоретических подходов. При помощи пакета «OriginPro 8» устанавливаются значения двух параметров этой нелинейной функции (A_1 и Θ_{E_1}) для минимизации погрешности аппроксимации экспериментальных точек. Компонента $\gamma_{E_2}^\sigma(T)$ устанавливается по такой же процедуре из разностной зависимости экспериментальных данных $\gamma_{\text{exp}}^\sigma(T)$ и кривой $\gamma_{E_1}^\sigma(T)$ (рис. 3).

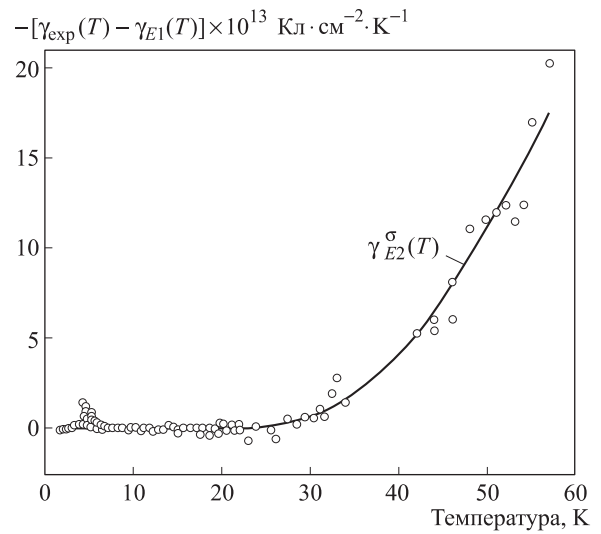


Рис. 3. Компонента пирокоэффициента $\gamma_{E_2}^\sigma(T)$ монокристалла DKDP определяется по совокупности точек разности $[\gamma_{\text{exp}}^\sigma(T) - \gamma_{E_1}^\sigma(T)]$

Компонента $\gamma_{E_3}^\sigma(T)$ для образца ЦТС-40, в свою очередь, устанавливается из разностной зависимости при вычитании из экспериментальных точек $\gamma_{\text{exp}}^\sigma(T)$ кривых $\gamma_{E_1}^\sigma(T)$ и $\gamma_{E_2}^\sigma(T)$.

Анализ позволяет установить частоты мод, ответственных за пироэлектричество образцов:

DKDP

$$A_1 = -33.05 \cdot 10^{-13} \text{ Кл} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{К}^{-1},$$

$$\Theta_{E_1} = 126.1 \text{ К}, \quad \nu_1 = 87.3 \text{ см}^{-1},$$

$$A_2 = -111.4 \cdot 10^{-13} \text{ Кл} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{К}^{-1},$$

$$\Theta_{E_2} = 291.3 \text{ К}, \quad \nu_2 = 201.6 \text{ см}^{-1},$$

ЦТС-40

$$A_1 = -983 \cdot 10^{-12} \text{ Кл} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{К}^{-1},$$

$$\Theta_{E_1} = 29.94 \text{ К}, \quad \nu_1 = 20.7 \text{ см}^{-1},$$

$$A_2 = -3522 \cdot 10^{-12} \text{ Кл} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{К}^{-1},$$

$$\Theta_{E_2} = 79.11 \text{ К}, \quad \nu_2 = 54.75 \text{ см}^{-1},$$

$$A_3 = -17590 \cdot 10^{-12} \text{ Кл} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{К}^{-1},$$

$$\Theta_{E_3} = 247.5 \text{ К}, \quad \nu_3 = 171.3 \text{ см}^{-1}.$$

Спектр низкочастотных колебаний известен только для DKDP. В интервале $75\text{--}366\text{ см}^{-1}$ он изучался неоднократно. Линии этого интервала могут быть приписаны к внешним колебаниям, т. е., колебаниям кристаллической решетки, состоящей из ионов K^+ и D_2PO_4^- [4]. Их значения идентичны таким же колебаниям KDP [5], что позволяет принять их равными уточненным значениям для KDP по данным авторитетного справочника [6]. Из шести разрешенных колебаний с нашими результатами практически совпадают значения двух из них: 86 и 206 см^{-1} .

Значения частот для керамики ЦТС-40 впервые проливают свет на спектр этих непрозрачных образцов. Очевидно, что этот спектр должен быть смещен в низкочастотную область и несколько обильнее заселен, что качественно и наблюдается. Общим типичным свойством остается малое (единицы) число мод, активных в пирозлектричестве даже для керамики сложного химического состава.

Для представленных образцов, также как и для примесных образцов LiNbO_3 , LiTaO_3 [7] и триглицинсульфата (ТГС) [8], характерно присутствие вклада низкотемпературной компоненты, предшествующей включению нижней моды. Эта компонента для DKDP (рис. 2, а) представлена пиком экспериментальных точек при 5 К , для ЦТС-40 (аппроксимирующая кривая 1 на врезке рис. 2, б) — пиком около 4.5 К . В совокупности с данными, представленными на рис. 2, есть основание охарактеризовать эту особенность как общее свойство водородосодержащих и кислородно-октаэдрических моно- и поликристаллических сегнетоэлектриков, обусловленное единой причиной. В работах [7, 8] была показана причина появления столь низкотемпературной компоненты — присутствие в структуре делокализованного примесью протона, упорядоченно локализующегося при $T \rightarrow 0$. В работе [7] процесс локализации и формирование соответствующей компоненты спонтанной поляризации основан на теории [9], исходящей из локализации слабо связанного с остовом решетки дипольного элемента структуры (или заряженного иона) в более глубокой яме двухъямного потенциала при понижении температуры, сколь бы ни мала была разность энергий в этих минимумах. При температурах много выше гелиевых подобный процесс отмечен для молекулярных групп [10]. При $T \leq 5\text{ К}$ мигрирующим элементом структуры могут быть только протоны. В DKDP при неполном дейтерировании примесью является сам протон. В керамике ЦТС-40 протоны появляются как следствие неизбежного захвата гидроксильных групп из атмосферной влаги на дефекты структуры при формировании полярной среды. Подобный процесс экспериментально подтвержден [7] для $\text{LiTaO}_3 + \text{Rh}^{3+}$. В представленных данных недостаточно экспериментальных точек для количественного анализа, но месторасположение аномалии пироккоэффициента на температурной шкале и конфигурация пиков говорят в пользу названного механизма локализации.

Настоящее исследование позволяет сформулировать общее заключение о проявлении на низкотемпературной шкале физических механизмов, ответственных за температурное изменение спонтанной поляризации.

Высокосовершенные образцы сегнетоэлектриков

и линейных пирозлектриков демонстрируют выполнение только канонических закономерностей: для сегнетоэлектриков $\gamma^\sigma(T) = -A_1 \cdot E(\Theta_{E1}/T)$ — проявление самой низкой активной в пирозлектричестве, полярной оптической моды (см. случай для ТГС (TGS) в работе [2]); для линейных пирозлектриков $\gamma^\sigma(T) = -T^3$ — проявление начального участка функции Дебая $\gamma^\sigma(T) = -B \cdot D(\Theta_D/T)$ (см. случай для $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в работе [11]).

Образцы с полярными, в частности с ростовыми, примесными дефектами формируют в сегнетоэлектриках и пирозлектриках аддитивную к матрице полярную систему, в общем случае состоящую из нескольких, разнонаправленных компонент. Величина спонтанной поляризации такой аддитивной системы на порядки меньше спонтанной поляризации матрицы и спадает до нуля при $T \sim 15\text{ К}$. Ее вклад в пирозлектричество (компонента суммарного пироккоэффициента $\gamma_{\text{доп}}^\sigma(T)$) обычно заметен в температурном интервале, ограниченном снизу областью $2\text{--}4\text{ К}$ и сверху, в зависимости от типа и концентрации примесей, для $\text{LiNbO}_3 + \text{Fe}^{3+}$ $5\text{ вес.}\%$; $\text{LiTaO}_3 + \text{Rh}^{3+}$ $1.5\text{ вес.}\%$ [7] — в интервале $4\text{--}12\text{ К}$, для $\text{TGS} + \text{Cr}^{3+}$ $0.03\text{ вес.}\%$ [2] — в интервале $2\text{--}8\text{ К}$, для естественных минеральных образцов турмалина [12] — в интервале $4\text{--}28\text{ К}$. Компонента $\gamma_{\text{доп}}^\sigma(T)$ также вполне удовлетворительно описывается теорией [9] и большей частью противоположна по знаку $\gamma^\sigma(T)$.

Протонная компонента обыкновенно совпадает по знаку с $\gamma^\sigma(T)$, и, поскольку она отличается пониженной энергией возбуждения, характерный интервал ее проявления составляет $1\text{--}6\text{ К}$. Выше 6 К протон вероятно пребывает в локальных минимумах. Протонная и примесная компоненты, как правило, перекрываются на некотором интервале [7]. Перечисленные компоненты спонтанной поляризации термодинамически равновесны и суммарный пироккоэффициент стремится к нулю при $T \rightarrow 0$.

Введение в матрицу метастабильных центров, например γ -облучением, переводит ее на длительное время в термодинамически неравновесное состояние. В этом случае в области сверхнизких температур ($T < 2\text{ К}$) вследствие затухания остальных механизмов, становится заметной еще одна компонента $\gamma_{\text{рад}}^\sigma(T) \sim T^{0-1}$. Такая компонента пироккоэффициента наблюдалась в монокристаллах ТГС с примесями L , α -аланина ($\sim 0.01\text{ вес.}\%$) и фосфора ($\sim 0.1\text{ вес.}\%$), воспринявших дозу 35 Мрад [13].

Механизм формирования и температурного изменения этой компоненты спонтанной поляризации в настоящее время до конца не выяснен [14]. Возможно, такая разновидность условий способствует наблюдению температурного изменения эффективных зарядов диполя при сохранении их взаиморасположения. Подобная модель пирозлектричества неоднократно обсуждалась [15], а сам феномен изменения зарядов наблюдался в монокристалле LiNbO_3 [16].

Вместе с тем, поскольку термодинамически неравновесное состояние в большей или меньшей степени принципиально присуще некоторой части объема образцов вследствие электрических, механических и других воздействий, эта компонента пирозлектричества должна быть свойственна всем образцам, открывая последо-

вательность включения механизмов пирозлектричества при повышении температуры от 0 К.

Заклучение

Интервал 0–30 К является областью плотной группировки физических механизмов температурного изменения соответствующих компонент спонтанной поляризации реальных кристаллов. Анализ зависимости $\gamma^{\sigma}(T)$ в этой области должен сопровождаться идентификацией, разделением и определением индивидуальных количественных характеристик каждой из этих компонент.

Список литературы

1. *Czukur K.* // *Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft.* 1915. N 11/12. S. 214.
2. *Новик В.К., Гаврилова Н.Д.* // *ФТТ.* 2000. **42**, № 6. С. 961.
3. *Новик В.К., Карякина Н.Ф., Гаврилова Н.Д.* // *ПТЭ.* 1971. № 1. С. 227.
4. *Yakshin M.A., Dae Wook Kim, Young Suk Kim et al.* // *Laser Physics.* 1997. **17**, N 4. P. 941.
5. *Tominaga Y., Kawahata Y., Aino Y.* // *Solid State Commun.* 2003. **125**, N 7–8. P. 419.
6. *Handbook of optical constants of solids / Ed. by E. D. Palik.* N. Y., 1998. Vol. III. P. 211. Table V.
7. *Есенгалиев А.Б., Новиков В.Н., Новик В.К., Гаврилова Н.Д.* // *Физика низких температур.* 1991. **17**, № 4. С. 523.
8. *Есенгалиев А.Б., Новиков В.Н., Новик В.К.* и др. // *Физика низких температур.* 1992. **18**, № 4. С. 386.
9. *Галицкий В.Ю.* // *ФТТ.* 1981. **23**, № 3. С. 815.
10. *Novik V.K., Gavrilova N.D.* // *Low-Temperature Physics.* 2001. **27**, N 2. P. 158.
11. *Есенгалиев А.Б., Новик В.К., Новиков В.Н., Гаврилова Н.Д.* // *Физика низких температур.* 1992. **18**, № 4. С. 395.
12. *Гаврилова Н.Д., Максимов Е.Г., Новик В.К., Дрождин С.Н.* // *ФТТ.* 1985. **27**, № 9. С. 2597.
13. *Новик В.К., Гаврилова Н.Д.* // *Физика низких температур.* 2000. **26**, № 7. С. 728.
14. *Новик В.К., Гаврилова Н.Д., Есенгалиев А.Б.* // *Изв. РАН. Сер. физ.* 2003. **67**, № 8. С. 1188.
15. *Ohmura Y., Groot P.J., March N.H.* // *J. Phys. Chem. Solids.* 1981. **42**, N. 4. P. 323.
16. *Fonseca V., Simon P., Gervais F.* Abstracts of the 9th Europ. Meet. on Ferroelectricity. Praha, Aug. 1999. MO-P89. P. 115.

On the pyroelectricity of the single crystals DKDP and ceramics PZT-40 at 1.5–30 K

N. D. Gavrilova¹, V. K. Novik^{2,a}

¹*Department of Polymer and Crystal Physics;* ²*Department of General Physics and Wave Processes, Faculty of Physics, M. V. Lomonosov Moscow State University, Moscow 119991, Russia.*
E-mail: ^a*novikmp@orc.ru.*

Following the results of the analysis of experimental data are defined lowest modes responsible for pyroelectricity in single crystal DKDP (87.3 and 201.6 cm⁻¹) and ferroelectric ceramic PZT-40 (20.7, 54.75 and 171.3 cm⁻¹). Set of the physical mechanisms which are present in real polar dielectrics, active in the pyroelectricity at an interval 0–30 K, and the methods of its identification, separation and single quantitative response definition for each of spontaneous polarization components is discussed.

Keywords: pyroelectricity, cryogenic temperature, ferroelectric.
PACS: 77.22.Ej, 77.70.+a, 77.80.-e, 77.84.Cg, 77.84.Ek, 77.84.Fa.
Received 9 June 2010.

English version: *Moscow University Physics Bulletin* 6(2010).

Сведения об авторах

1. Новик Виталий Константинович — докт. физ.-мат. наук, вед. науч. сотр., профессор; тел.: (495) 939-12-25, e-mail: novikmp@orc.ru.
2. Гаврилова Надежда Дмитриевна — докт. физ.-мат. наук, вед. науч. сотр., профессор; тел.: (495) 939-44-08.