

## Термостимулированные токи деполяризации в кристаллах ТГС с примесями и радиационными дефектами при ступенчатом нагреве

Н. Д. Гаврилова,<sup>1, а</sup> И. А. Малышкина,<sup>1, б</sup> О. Д. Новик<sup>2, в</sup>

*Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова,*

*<sup>1</sup> физический факультет, кафедра физики полимеров и кристаллов.*

*Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 2.*

*<sup>2</sup> химический факультет. Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3.*

Поступила в редакцию 06.02.2020, после доработки 12.03.2020, принята к публикации 20.03.2020.

Метод токов термостимулированной деполяризации (ТДП) был применен для исследования монокристаллов триглицинсульфата (ТГС) — чистых,  $\gamma$ -облученных и легированных ионами  $\text{Cr}^{3+}$ . При введении на стадии роста в решетку примесей внедрения (Cr, Cu, Fe) в количестве тысячных долей весового процента в монокристалле ТГС происходит стабилизация доменной структуры (мономоденизация), расширяется область полярной фазы (вплоть до  $T_M \sim 110^\circ\text{C}$ ), но сохраняется аналогия диэлектрического отклика в точке Кюри  $T_C \sim 49.7^\circ\text{C}$ . Эти эффекты отражаются на температурной зависимости тока ТДП в виде экстремума в районе  $T_C$  и дополнительных размытых аномалий в районе  $T_M$ . Похожие явления имеют место в кристаллах ТГС, облученных  $\gamma$ -лучами в присутствии поляризующего электрического постоянного поля. Данные аномалии, вероятно, обусловлены изменением энергии протонов при переходе скачком на более высокий энергетический уровень в двухминимумном потенциале водородной связи.

**Ключевые слова:** триглицинсульфат, водородная связь, токи термодеполяризации.

УДК: 537.9. PACS: 77.80.-e, 77.84.Fa, 77.22.Ej.

### ВВЕДЕНИЕ

Большое количество твердых веществ (кристаллогидраты, полимеры, сегнетоэлектрические кристаллы и кристаллы с фазовым переходом второго рода типа «порядок-беспорядок») содержат воду или водородные связи О-Н...О (Н-связи) [1, 2]. Когда в структуре присутствуют вода или Н-связи, образец рассматривается как набор из нескольких подсистем, каждая из которых претерпевает изменения при определенных температурах [3, 4]. В некоторых системах, содержащих воду, она может реагировать на внешнее воздействие несколько иначе, чем сама матрица, не взаимодействуя с матрицей электрически или химически [3, 4].

Твердые поверхности легко адсорбируют из атмосферы молекулы воды, ионы  $\text{H}^+$ ,  $\text{OH}^-$  и другие О- и Н-содержащие соединения. Тонкие водные пленки на гидрофильных и даже гидрофобных поверхностях образуют слой связанной воды, имеющий определенные электрические и механические свойства [5].

Вода демонстрирует множество аномалий термодинамических свойств [6–9], включая максимум плотности при  $4^\circ\text{C}$ , минимум теплоемкости около  $36\text{--}38^\circ\text{C}$ , минимум изотермической сжимаемости при  $46^\circ\text{C}$ , аномалию скорости ультразвука при  $76^\circ\text{C}$ . Это так называемые «критические температурные точки воды». Чтобы объяснить механизмы этих аномалий, были разработаны различные модели. Среди них была предложена модель многофазной воды. Согласно этому, воду можно описать как смесь кластеров воды низкой плотности со структурой гексагонального льда  $1h$ , кластеров воды высокой плотности и отдельных молекул воды, находящихся в динамическом равновесии [9, 10]. Это равновесие смещается к определенному состоянию, когда изменяется давление, или температура, или скорость

охлаждения/нагрева. При повышении температуры молекулы воды приобретают энергию, которая используется для изгиба и разрыва водородных связей. В результате размер упорядоченных кластеров уменьшается, а количество более мелких кластеров и плотность кластеров низкой плотности увеличиваются. Идея совпадения энергии вращательных квантов близко расположенных энергетических уровней спиновых изомеров орто- и пара- $\text{H}_2\text{O}$  с их поступательной энергией в окрестности определенных температурных точек воды привлекается для объяснения свойств материалов, для которых структурный переход сопровождается специфической перестройкой сети О-Н...О [11–14].

Ключевым свойством водородной связи является наличие дискретных уровней энергии протонов [15], что при ступенчатом нагреве (медленная кинетика) приводит к трансформации или разрушению сетки водородных связей, а также к повторному заполнению уровней энергии протонов в двухминимумном потенциале, освобождение глубоких ловушек и изменение типов носителей заряда, их подвижности и проводящих путей.

Ранее нами было показано [3, 16–20], что в критических температурных точках воды ( $4$ ,  $19$ ,  $36$ ,  $50$ ,  $65\text{--}70^\circ\text{C}$ ) существуют аномалии температурных зависимостей диэлектрической проницаемости  $\epsilon(T)$ , пироэлектрического коэффициента  $\gamma(T)$  и, особенно, ширины спектров времени релаксации в различных типах материалов, содержащих воду или Н-связи. При тех же температурах аномалии были также зарегистрированы на температурных зависимостях токов ТДП, вносящих вклад в диэлектрический отклик на частотах, значительно меньших  $1$  Гц. Эти экспериментальные наблюдения позволяют сделать вывод, что определенные переходы в исследуемых материалах наблюдаются в точках критических температур воды, аналогично фазовому переходу второго рода типа порядок-беспорядок.

<sup>а</sup> E-mail: gavrill@polly.phys.msu.ru

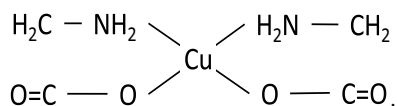
<sup>б</sup> E-mail: malysh@polly.phys.msu.ru

<sup>в</sup> E-mail: onovik99@gmail.com

Триглицинсульфат (ТГС) является одним из наиболее полно изученных сегнетоэлектриков с водородными связями. Его структура содержит сетку водородных связей  $O-H \cdots O$  с расстоянием между атомами кислорода глицина и  $SO_4$ -иона  $2.8 \pm 0.1 \text{ \AA}$ , которое равно расстоянию  $O-O$  в воде [1, 2]. С 1956 года, когда были обнаружены сегнетоэлектрические свойства ТГС, он непрерывно изучается экспериментально, будучи удобным объектом для проверки различных феноменологических теорий. Его преимуществом является классическое поведение в окрестности точки фазового перехода второго рода ( $T_C \sim 49.7^\circ\text{C}$ ), которое позволяет изучать любые виды воздействия (электрическое поле, давление, примеси, радиационные дефекты и т. д.) на сегнетоэлектрическое поведение кристалла вблизи  $T_C$ . Выше  $T_C$  ТГС относится к моноклинному центросимметричному классу  $2/m$ , но ниже  $T_C$  теряет плоскость зеркальной симметрии, которая становится элементом двойникования, поэтому в ТГС присутствуют только  $180^\circ$ -доменные стенки.

Структура ТГС позволяет вводить примеси замещения (например,  $\text{La}\alpha$ -аланин) и внедрения ( $\text{Cu}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Cr}$ ,  $\text{Nd}$  и др.), или оба типа примесей вместе [1, 2, 21, 22]. Введение гомогенной примеси в кристалл является сложной технологической проблемой, потому что только 0.001 вес.% примеси входит в кристалл при добавлении наибольшего количества соответствующего компонента в раствор, из которого выращиваются кристаллы [21, 22]. Введение ряда примесей ( $\text{La}\alpha$ -аланин,  $\text{Cr}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Cu}$ ) «размывает» пик диэлектрической проницаемости  $\varepsilon$  и спадание спонтанной поляризации  $P_S$  и смещает существование пироэлектрического эффекта и больших значений  $\varepsilon$  в параэлектрическую фазу на десятки градусов (рис. 1), так что полярная фаза расширяется до  $T_M \sim 110^\circ\text{C}$ . Другие примеси ( $\text{Nd}$ ,  $\text{Zr}$ ) лишь незначительно расширяют «переходную область» и не влияют на свойства в параэлектрической фазе. Важнейшим эффектом введения «сильных» примесей и дефектов является стабилизация доменной структуры или, в общем, монодоменизация образца, которая сохраняется после термоциклирования [22].

Известно, что аминокислоты (простейшим представителем является глицин  $\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$ ) образуют внутрикомплексные соединения с Cu, Pt, Ru и другими ионами, образуя так называемые циклические или хелатные комплексы. Хелатный комплекс [23] характеризуется сочетанием би- или полидентантных лигандов с металлами, благодаря чему центральный атом покрыт лигандами, как клешнями:



Хелатные комплексы очень стабильны, так как центральный атом металла блокируется лигандами. Такие соединения характеризуются высокой растворимостью даже для плохо растворимых веществ [23]. Возможно, что хелатные комплексы образуются в растворе в присутствии Си или Сг, поэтому количество растворенной примеси увеличивается,

и в растущий кристалл входит больше атомов. В то же время примеси, которые блокируются лигандами, меньше взаимодействуют друг с другом и более равномерно проникают в кристалл, и, таким образом, становится возможным ввести вплоть до 0.1 вес.% каждого типа примесей. В этом случае мы наблюдаем подавление диэлектрической проницаемости при  $T_C : \varepsilon_{\max} = 350$  для ТГС+Cu<sup>2+</sup> (рис. 2),  $\varepsilon_{\max} = 115$  для ТГС+Lα-аланин+Cr<sup>3+</sup> (рис. 1, 2), тогда как в чистом ТГС  $\varepsilon_{\max} = 10^4$ . Причина такого эффекта состоит в том, что примеси Cr<sup>3+</sup> и Lα-аланин приводят к образованию внутренних полей смещения  $E_b$ , поляризующих кристаллы ТГС в полярной фазе. Для различных кристаллов ТГС с примесями  $E_b$  составляет 29 кВ/см для ТГС+Lα-аланин+Cr<sup>3+</sup>, 8.9 кВ/см для ТГС+Lα-аланин+Fe<sup>2+</sup>.

Другим способом введения дефектов в кристалл является облучение.  $\gamma$ -облучение кристаллов ТГС уменьшает величину диэлектрической проницаемости, величину спонтанной поляризации и проводимости [24], а температура фазового перехода  $T_C$  понижается. Как показано в [25], в результате  $\gamma$ -облучения ТГС происходит размытие пика  $\gamma$  в  $T_C$ , смещение максимума  $\gamma$  в область парафазы и уменьшение максимальных значений пироконфигурирования.

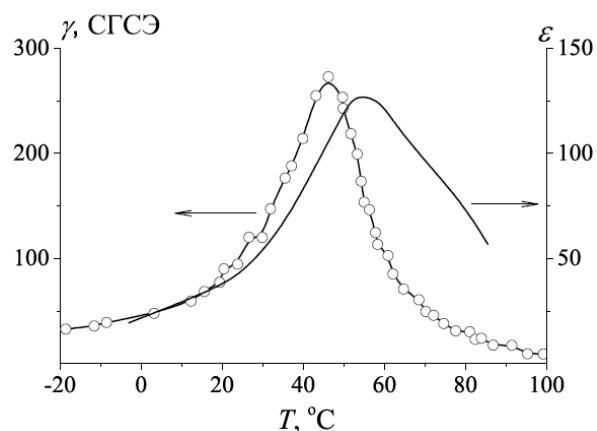


Рис. 1. Температурная зависимость пьезоэлектрического коэффициента  $\gamma$  и диэлектрической проницаемости  $\varepsilon$  для кристаллов ТГС+Lα-аланин+Cr<sup>3+</sup> (Lα-аланин ~ 0.1 вес%, Cr<sup>3+</sup> ~ 0.06 вес%)

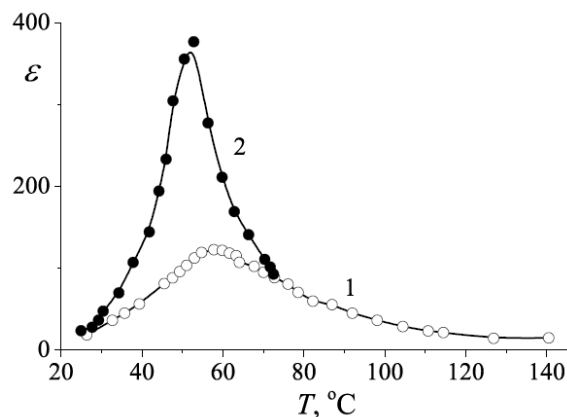


Рис. 2. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  для кристаллов: 1 — ТГС+L $\alpha$ -аланин+Cr $^{3+}$  (L $\alpha$ -аланин  $\sim 0.08$  вес%, Cr $^{3+} \sim 0.06$  вес%) и 2 — ТГС+Cu $^{2+}$  ( $< 0.01$  вес.%)

Так, для дозы облучения 15.6 МРн  $T_C = 25^\circ\text{C}$ , величина  $P_S$  уменьшается вдвое, а  $\gamma_{\text{max}}$  падает в 5 раз.

Вода в полимерах, кристаллогидратах и биополимерах активно изучается методами низкочастотной диэлектрической спектроскопии, ТДП и фотопроводимости [6, 16, 26, 27]. Температурные зависимости токов ТДП  $j(T)$  широко используются при исследовании сегнетоэлектрических кристаллов в сегнетоэлектрической и параэлектрической фазах. Динамика активации токов ТДП определяется в основном внутренними электрическими полями, обусловленными спонтанной поляризацией при изменениях температуры (термоэлектрический эффект) или изменениями полей упругой деформации при резком охлаждении (механоэлектрический эффект). В обоих случаях глубокие ловушки заряжены, а во время измерений токов ТДП заряды освобождаются из ловушек. В кристаллах ТГС такие заряженные состояния могут существовать в течение нескольких месяцев (в кристаллах NaCl — нескольких лет). Процесс высвобождения зарядов может длиться несколько часов, а иногда даже дней или месяцев (медленная кинетика) [6, 28, 29]. Основным преимуществом метода токов ТДП является то, что он имеет дело с инфра-низкочастотной релаксационной спектроскопией, которая предоставляет информацию о временах релаксации и энергиях активации электрической релаксации, и, следовательно, позволяет сделать выводы о природе носителей заряда и механизмах транспорта заряда по проводящим путям.

ТДП-анализ является эффективным методом наблюдения за дефектами в материалах. При помощи него можно изучать основные особенности дефектов, в том числе диполей, пространственных зарядов и захваченных зарядов. Настоящее исследование посвящено исследованию токов ТДП чистых монокристаллов ТГС, а также легированных  $\text{Cr}^{3+}$  и  $\gamma$ -облученных. Выбор примесного иона ( $\text{Cr}^{3+}$ ) был обусловлен его способностью образовывать хелатный комплекс.

## 1. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Образцами для исследований были чистый монокристалл ТГС, ТГС+ $\text{Cr}^{3+}$  (с концентрацией примеси 0.01 и 0.07 вес%) и  $\gamma$ -облученный (10.4 МРн) ТГС. Монокристаллы ТГС были выращены в сегнетоэлектрической фазе. Образцы толщиной  $d \sim 1$  мм были разрезаны перпендикулярно полярной оси при помощи водяной пилы. Серебряные электроды были нанесены в вакууме на противоположные поверхности образцов.

Пироэлектрический коэффициент  $\gamma$  и токи ТДП  $j$  измеряли статическим методом. Изменение пироэлектрического заряда на обкладках образца при изменении температуры наблюдали при помощи электрометра ВА-Ж-51. Возникающий при изменении температуры ток разряда (пироэлектрический ток)  $i(t)$  регистрировался на самопишущем потенциометре. Значения  $\gamma$  определяли как изменение плотности поверхностного заряда, относящееся к изменению температуры с начала до конца одного температурного шага (рис. 3). Заряд рассчитывали по площади под

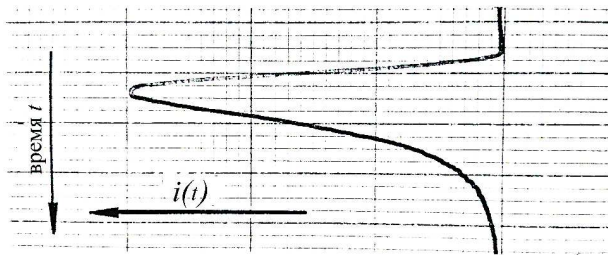


Рис. 3. Фрагмент записи тока  $i(t)$  на ленте самопишущего потенциометра

кривой  $i(t)$  на бумажной ленте потенциометра с учетом скорости подачи ленты. Благодаря тому, что ток ТДП  $j(t)$  на порядок медленнее, чем пироэлектрический ток  $i(t)$ , оказалось возможным разделить эти два тока, используя режим ступенчатого повышения температуры. Преимущество нашей техники — ступенчатый нагрев и стабилизация температуры в течение 10–20 мин.

## 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Сегнетоэлектрический фазовый переход является основным фактором формирования электретоного состояния в ТГС и других сегнето- и пироэлектриках, где при нагревании и охлаждении возникают сильные электрические поля (десятки кВ/см). Для всех образцов были получены кривые  $j(T)$  (рис. 4–7) в режиме ступенчатого нагрева. Все кривые имеют выраженные пики при температуре фазового перехода  $T_C$ . Для ряда образцов дополнительный экстремум наблюдался также в параэлектрической фазе в интервале температур 100–120°C. Существование токов ТДП в параэлектрической фазе свидетельствует о наличии поляризации не сегнетоэлектрического происхождения, которая разрушается в процессе нагревания.

На рис. 4 показаны токи ТДП чистого кристалла ТГС. Кривая демонстрирует резкий пик, расположенный при  $T \sim 50^\circ\text{C}$  ( $j_{\text{max}} = 10^{-13}$  А), который относится к фазовому переходу сегнетоэлектрик-параэлектрик, затем ток меняет знак в области 55–80°C и, наконец, дополнительный пик наблюдается при  $\sim 110^\circ\text{C}$  в параэлектрической фазе ( $j_{\text{max}} = 3 \cdot 10^{-14}$  А). Наблюдаемый эффект электрета был обнаружен только на полярном срезе кристалла.

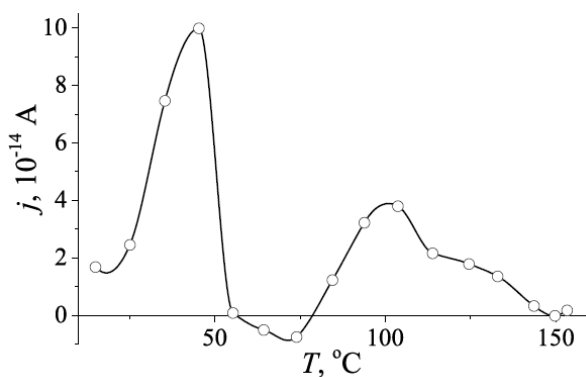


Рис. 4. Кривая токов ТДП для полярного среза монокристалла ТГС ( $d = 1.2$  мм) при ступенчатом нагреве

Это говорит о том, что, вероятно, ловушки заполнены в приповерхностном слое.

Для расчета энергии активации дефектов  $E_a$  был использован метод начального подъема [30]:

$$j(T) = j_0 \exp(E_a/kT),$$

где  $j(T)$  — ток ТДП,  $E_a$  — энергия активации,  $k$  — постоянная Больцмана,  $T$  — температура (К). Энергию активации  $E_a$  определяли путем построения графика и линейной интерполяции  $\ln[j(T)]$  по отношению к  $1/T$ . Энергия активации, соответствующая главному пику кривой ТДП на рис. 4, составила 1.2 эВ.

В кристаллах ТГС+Cr<sup>3+</sup> монокристаллическое состояние образуется при выращивании кристаллов ниже температуры Кюри. Эта температурная область — область изменения типа проводимости — характеризуется повышенной подвижностью носителей и, фактически, образованием пространственного заряда при длительном приложении электрического поля. Это «замороженные» заряды, суммарное значение которых может достигать 100 мкКл/см. Захват такого заряда происходит на ловушках с уровнями захвата 0.8–1.0 эВ, локализованных на дефектах и дислокациях кристаллов.

Величина тока ТДП зависит от степени униполярности образца и, соответственно, больше для тонких образцов, чем для толстых, и еще больше для легированных Cr<sup>3+</sup>. Кроме того, у последних в парафазе (при 80–95°C) имеется небольшой разряд противоположного знака относительно основного высокотемпературного разряда и вырождение экспоненциальной зависимости  $j(T)$  в линейную (рис. 5). Видно, что значение  $j_{\max}$  для низкотемпературного пика тем выше, чем выше концентрация примеси.

В дополнение к этому, другой компонент токов ТДП (рис. 5) обусловлен термоэлектрическим эффектом. В среднем значения токов ТДП для сегнетоэлектриков кислородно-октаэдрического типа близки к  $10^{-11}$  А, а в ТГС с Cr<sup>3+</sup> и Lα-аланином его значение не превышает  $5 \cdot 10^{-13}$  А [21, 22]. Эти соотношения коррелируют с уровнями спонтанной поляризации соединений [21, 22].

Что касается природы зарядов в ловушках, то, по-видимому, помимо протонов, это электроны с энергией активации выше 2 эВ, поскольку проводимость в ТГС протонная с энергией активации менее 1 эВ.

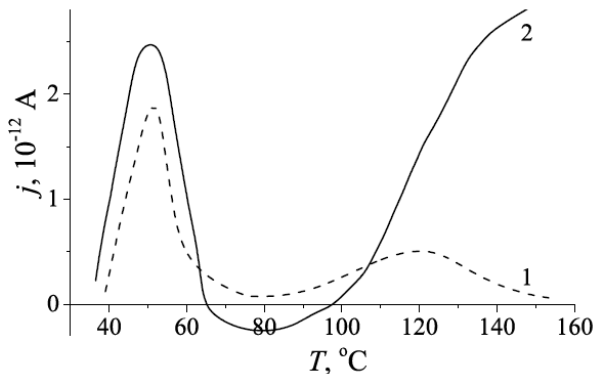


Рис. 5. Кривые токов ТДП для ТГС+Cr<sup>3+</sup> при различных концентрациях примеси: 1 — 0.01 вес%, 2 — 0.07 вес%

Дырочный механизм не соответствует подвижности и малой концентрации ионов [31–33].

На рис. 6 показана кривая токов ТДП  $j(T)$  и температурная зависимость пироэлектрического коэффициента  $\gamma(T)$  для  $\gamma$ -облученного (10.4 МРн) кристалла ТГС под действием постоянного поляризующего электрического поля, приложенного при  $T = 30^\circ\text{C}$ . Пики  $j(T)$  и  $\gamma(T)$  наблюдаются при одной и той же температуре ( $\sim 27^\circ\text{C}$ ), а на кривой  $j(T)$  также имеется плечо при  $\sim 36^\circ\text{C}$ . Обе зависимости плавно спадают до нуля к  $50^\circ\text{C}$ . Видно, что после  $\gamma$ -облучения пики, соответствующие температуре фазового перехода, сдвигаются к более низким температурам.

Чтобы подтвердить, что при медленном нагревании вблизи температур перезаселения протонных уровней (для ТГС 35, 50, 75,  $120^\circ\text{C}$  [33]) происходит выброс быстрых носителей заряда, был проведен следующий эксперимент. Чистый кристалл ТГС с электродами нагрели выше  $T_C$ , затем резко охладили до температуры ниже  $T_C$ , чтобы заморозить заряды, и затем проводили измерения  $j(T)$  при ступенчатом нагреве (с шагом  $5^\circ\text{C}$  и временем стабилизации  $\sim 20$  мин). После этой процедуры снижается температура максимума низкотемпературного разряда, а значение  $j_{\max}$  увеличивается (рис. 7, кривая 1). Как и в исходном образце (см. рис. 4),

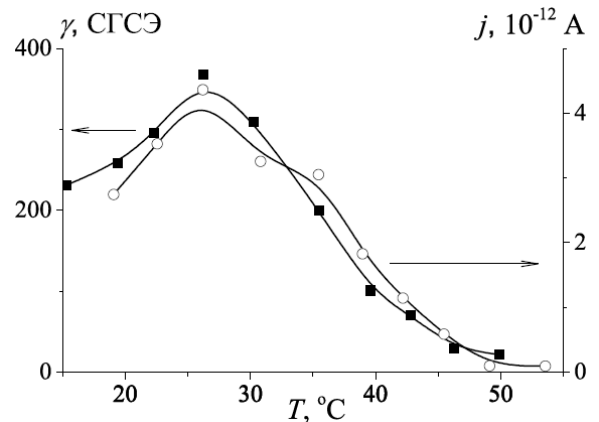


Рис. 6. Низкотемпературный ток ТДП для  $\gamma$ -облученных (10.4 МРн) кристаллов ТГС ( $d = 0.8$  мм)

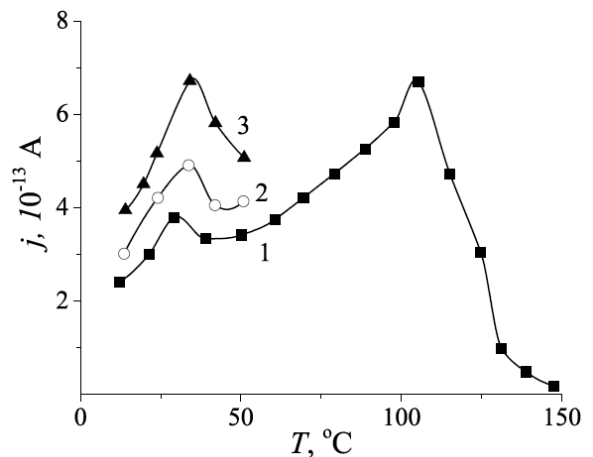


Рис. 7. Кривые токов ТДП для чистого ТГС ( $d = 0.6$  мм) после 1, 2 и 3 циклов резкого охлаждения через  $T_C$  соответственно



Таблица. Температуры максимумов тока ТДП  $T_{\max}$  и его максимальные значения  $j_{\max}$  для областей низкотемпературного и высокотемпературного разряда, а также особые температурные точки для исследованных образцов монокристаллов ТГС толщины  $d$ .

Образец	$d$ , мм	Низкотемпературный разряд		Высокотемпературный разряд		Особые температурные точки*, °C
		$T_{\max}$ , °C	$j_{\max}$ , А	$T_{\max}$ , °C	$j_{\max}$ , А	
ТГС	1.2	50	$10^{-13}$	110	$3 \cdot 10^{-14}$	55, 80
ТГС (1 охлаждение)	0.6	30	$4 \cdot 10^{-13}$	105	$7 \cdot 10^{-13}$	39
ТГС (2 охлаждение)	0.6	34	$5 \cdot 10^{-13}$	—	—	42
ТГС (3 охлаждение)	0.6	34	$7 \cdot 10^{-13}$	—	—	—
ТГС+Cr <sup>3+</sup> (0.01 вес.%)	1	50	$1.8 \cdot 10^{-12}$	120	$5 \cdot 10^{-13}$	65, 80, 95
ТГС+Cr <sup>3+</sup> (0.07 вес.%)	1	50	$2.5 \cdot 10^{-12}$	—	—	80
$\gamma$ -ТГС	0.8	27	$4.5 \cdot 10^{-12}$	—	—	36, 50

\*температуры, при которых наблюдаются особенности на кривых  $j(T)$  (переход через ноль или спадание до нуля, минимальные значения, плечо)

наблюдается дополнительный пик при  $\sim 105^\circ\text{C}$  в параэлектрической фазе ( $j_{\max} = 7 \cdot 10^{-13}$  А). Минимальное значение  $j(T)$  достигается при  $39^\circ\text{C}$ . Знаки пирозлектрического тока и тока ТДП после стабилизации температуры оказываются противоположными. После еще двух циклов резкого охлаждения с последующим ступенчатым нагревом происходит дальнейшее увеличение  $j_{\max}$  после каждого цикла (рис. 7, кривые 2 и 3). Это объясняется тем, что при последовательных циклах охлаждения и нагрева происходит заполнение ловушек и последующее их освобождение, что и приводит к увеличению токов ТДП.

Полученные в результате исследований трех образцов разной предыстории с близким значением толщины ( $d \sim 1$  мм) характерные величины токов и температур аномалий представлены в таблице. Максимальное значение тока  $j_{\max}$  для низкотемпературного разряда, связанного с сегнетоэлектрическим фазовым переходом, выше для примесных и облученных кристаллов ТГС. В особых температурных точках —  $35\text{--}40$ ,  $50\text{--}65$ ,  $80$ ,  $95^\circ\text{C}$  — наблюдаются особенности на кривых  $j(T)$  (переход через ноль или спадание до нуля, минимальные значения, «плечо»).

Применение сегнетоэлектриков в качестве рабочего элемента в тепловизорах (пирозлектрических преобразователях) требует от них оптимального соотношения между величинами пироккоэффициента  $\gamma$ , диэлектрической проницаемости  $\varepsilon$  и проводимости  $\sigma$ , а именно максимального значения соотношения  $\gamma/\varepsilon\sigma$ . При измерениях проводимости и пирозлектрического эффекта необходимо учитывать токи ТДП, которые возникают из-за наличия зарядовых ловушек, количество которых увеличивается при введении примеси, что, в конечном счете, отражается на этом соотношении. Наиболее эффективным в плане применения является кристалл ТГС+ $\alpha$ -аланин+Cr<sup>3+</sup> [34]. Полученные результаты дают возможность управлять распределением неравновесных зарядов, формирующих электрентное состояние, путем воздействия на сетку водородных связей ТГС.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе рассмотрена роль системы водородных связей О—Н...О длиной  $2.8 \pm 0.1$  Å в поведении токов термодеполаризации монокристаллов ТГС чистого, с радиационными дефектами и примесями

хрома в области температур  $20\text{--}140^\circ\text{C}$ . Также исследованы токи термодеполаризации  $j$  кристаллов ТГС при нагревании и резком охлаждении через точку Кюри в режиме ступенчатого нагрева. Возможно, причиной температурных аномалий в чистом и примесном ТГС является существование дискретных энергетических уровней протонов О—Н...О связи, перезаселение которых происходит при изменении температуры (медленная кинетика). Это сопровождается изменениями структуры системы водородных связей и структуры кристалла, набора носителей зарядов, заселение и расселение глубоких ловушек зарядов и траектории транспорта свободных зарядов.

Возможно, что совпадение точки Кюри в ТГС ( $49.7^\circ\text{C}$ ) и его изоморфах триглицинселенате ( $22^\circ\text{C}$ ) и триглицинфторбериллате ( $58^\circ\text{C}$ ) с точками аномальных свойств воды имеет одну и ту же причину — дискретное значение энергии протонов О—Н...О связи, которые отвечают за перестройку всей структуры кристалла, в том числе и сегнетоэлектрический фазовый переход типа порядок-беспорядок. Впервые на такую связь между температурой Кюри и «силой» водородной связи (расстоянием О—О) указал Ичикава [35] для изоморфов дигидрофосфата калия  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , что, по-видимому, также может объясняться энергиями протонов на дискретных уровнях в двухминимумном потенциале, в то время как сила водородной связи в кристаллах  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{CsH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{RbH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  определяется подрешеткой К, Cs, Rb и  $\text{NH}_4$ .

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лайнс М., Гласс А. Сегнетоэлектрики и родственные им материалы. М., 1981.
2. Струков Б. А., Леванюк А. П. Физические основы сегнетоэлектрических явлений в кристаллах. М., 1995.
3. Gavrilova N. D., Novik V. K., Malysheva I. A. // *J. Non-Cryst. Solids*. 2018. **483**. P. 60.
4. Gavrilova N. D., Novik V. K., Vorobyev A. V., Malysheva I. A. // *J. Non-Cryst. Solids*. 2016. **452**. P. 1.
5. Maccarini M. // *Biointerphases*. 2007. **2**, N 3. P. MR1.
6. Щербаченко Л. А., Максимова Н. Т., Комаров Е. С. и др. // *ЖТФ*. 2012. **82**. № 10. С. 96. (Shcherbachenko L. A., Maksimova N. T., Komarov E. S. et al. // *Tech. Phys.* 2012. **57**, N 10. P. 1417.)
7. Полянская А. В., Полянский А. М., Полянский В. А. // *ЖТФ*. 2019. **89**, № 6. С. 958. (Polyanskaya A. V.,

- Polyanskii A. M., Polyanskii V. A. // Tech. Phys. 2019. 64. P. 902.)*
8. Саркисов Г. Н. // УФН. 2006. **176**, № 8. С. 833. (*Sarkisov G. N. // Phys.-Usp. 2006. 49, N 8. P. 809.*)
  9. Захаров С. Д., Мосягина И. В. Препринт Физ. ин-т им. П. Н. Лебедева (ФИАН) № 11. М., 2011.
  10. Смирнов А. Н., Сыроешкин А. В. // Рос. хим. ж. 2004. **48**, № 2. С. 125.
  11. Вебер С. Л., Багрянская Е. Г., Чаповский П. Л. // ЖЭТФ. 2006. **129**, № 1. С. 86. (*Veber S. L., Bagryanskaya E. G., Chapovsky P. L. // J. Exp. Theor. Phys. 2006. 102, N 1. P. 76.*)
  12. Buntkowsky G., Walaszek B., Adamczyk A. et al. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2006. **8**. P. 1929.
  13. Pershin S. M. // *Biophysics* 2013. **58**. P. 723.
  14. Sobczyk L., Obrzud M., Filarowski A. // *Molecules* 2013. **18**, N 4. P. 4467.
  15. Janoschek R., Weidemann E. G., Pfeiffer H., Zundel G. // *J. Am. Chem. Soc.* 1972. **94**, N 7. P. 2387.
  16. Гаврилова Н. Д., Давыдова А. А. // Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. 2013. № 2. С. 50. (*Gavrilova N. D., Davydova A. A. // Moscow Univ. Phys. Bull. 2013. 68, N 2. P. 143.*)
  17. Gavrilova N. D., Malyshkina I. A., Makhaeva E. E. et al. // *Ferroelectrics*. 2016. **504**, N 1. P. 3.
  18. Gavrilova N. D., Malyshkina I. A., Novik V. K., Vorobyev A. V. // *Ferroelectrics*. 2017. **507**, N 1. P. 172.
  19. Гаврилова Н. Д., Новик В. К. // Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. 2011. № 3. С. 52. (*Gavrilova N. D., Novik V. K. // Moscow Univ. Phys. Bull. 2011. 66, N 3. P. 265.*)
  20. Гаврилова Н. Д., Воробьев А. В., Малышкина И. А. и др. // Высокомолек. соед., сер. А. 2016. **58**, № 1. С. 37. (*Gavrilova N. D., Vorob'ev A. V., Malyshkina I. A. et al. // Polym. Sci., Series A. 2016. 58. N 1. P. 33.*)
  21. Гаврилова Н. Д., Новик В. К., Сорокина Е. А., Хрусталева Л. Б. // ФТТ. 1981. **23**, № 6. С. 1773.
  22. Гаврилова Н. Д., Дербенева Н. Д., Колдобская М. Ф. и др. // Кристаллография. 1981. **26**, № 2. С. 413.
  23. Глинка Н. Л. Общая химия. Л., 1985
  24. Hilczer B., Michalczyk M. // *Ferroelectrics*. 1978. **22**, N 1. P. 721.
  25. Гаврилова Н. Д., Новик В. К., Малышкина И. А., Мукина О. В. // Неорганические материалы. 1998. **34**, № 9. С. 1101. (*Gavrilova N. D., Novik V. K., Malyshkina I. A., Mukina O. V. // Inorganic Materials, 1998. 34, N 9. P. 920.*)
  26. Гаврилова Н. Д., Лазарев В. В., Новик В. К. и др. // Биологические мембраны. 1992. **9**, № 2. С. 977.
  27. Kim D., Choi J. // *J. Phys.: Condens. Matter*. 2010. **22**. 242201.
  28. Луцкейкин Г. А. // Успехи химии. 1983. **52**, № 8. С. 1410. (*Lushcheikin G. A. // Russ. Chem. Rev. 1983. 52, N 8. P. 804.*)
  29. Arrese-Igor S., Alegria A., Colmenero J. // *J. Chem. Phys.* 2015. **142**. 214504.
  30. Garlick G. F. J., Gibson A. F. // *Proc. Phys. Soc.* 1948. **60**, N 342. P. 574.
  31. Capaccioli S., Lucchesi M., Rolla P. A., Ruggeri G. // *J. Phys: Condens. Matter*. 1998. **10**, N 25. P. 5595.
  32. Milovanov A. V., Rasmussen J. J., Rypdal K. // *Phys. Lett. A*. 2008. **372**, P. 2148.
  33. Набитович И. Д., Цаль Н. А., Романюк Н. Н. // Кристаллография. 1989. **34**, № 4. С. 985.
  34. Новик В. К., Гаврилова Н. Д., Фельдман Н. Б. Пироэлектрические преобразователи. М., 1979.
  35. Ichikawa M. // *Chem. Phys. Lett.* 1981. **79**, N 3. P. 583.

## Thermally Stimulated Depolarization Currents in TGS Crystals with Impurities and Radiation Defects under Stepwise Heating

N. D. Gavrilova<sup>1,a</sup>, I. A. Malyshkina<sup>1,b</sup>, O. D. Novik<sup>2,c</sup>

<sup>1</sup>Chair of Polymers and Crystals Physics, Faculty of Physics; <sup>2</sup>Faculty of Chemistry, Lomonosov Moscow State University, Moscow 119991, Russia.

E-mail: <sup>a</sup>[gavril@polly.phys.msu.ru](mailto:gavril@polly.phys.msu.ru), <sup>b</sup>[malysh@polly.phys.msu.ru](mailto:malysh@polly.phys.msu.ru), <sup>c</sup>[onovik99@gmail.com](mailto:onovik99@gmail.com).

Thermally stimulated depolarization currents (TSDC) of triglycine sulfate (TGS) single crystals, which are pure,  $\gamma$ -radiated and doped with  $\text{Cr}^{3+}$  ions, have been studied. When thousandths of a weight percent of interstitial impurities (Cr, Cu, and Fe) are introduced into the lattice of TGS single crystals at the growth stage, the domain structure stabilizes (monodomainization) and the region of the polar phase expands (up to  $T_M \sim 110^\circ\text{C}$ ), while the analogy of the dielectric response at the Curie point  $T_C \sim 49.7^\circ\text{C}$  is preserved. These effects are observed on the TSDC curves as a peak near TC and additional diffuse anomalies near TM. Similar phenomena take place in TGS crystals irradiated with  $\gamma$ -rays in the presence of a polarizing constant electric field. These anomalies are probably due to changes in the energy of protons during their jump-like transitions to a higher energy level in the double-well potential of a hydrogen bond.

**Keywords:** triglycine sulfate, hydrogen bond, thermally stimulated depolarization current.

PACS: 77.80.-e, 77.84.Fa, 77.22.Ej.

Received 06 February 2020.

English version: *Moscow University Physics Bulletin*. 2020. **75**, No. 3. Pp. 242–248.

### Сведения об авторах

1. Гаврилова Надежда Дмитриевна — доктор физ.-мат. наук, профессор, вед. инженер; тел.: (495) 939-44-08, e-mail: [gavril@polly.phys.msu.ru](mailto:gavril@polly.phys.msu.ru).
2. Малышкина Инна Александровна — канд. физ.-мат. наук, доцент, ст. науч. сотрудник; тел.: (495) 939-44-08, e-mail: [malysh@polly.phys.msu.ru](mailto:malysh@polly.phys.msu.ru).
3. Новик Ольга Дмитриевна — студентка; e-mail: [onovik99@gmail.com](mailto:onovik99@gmail.com).