

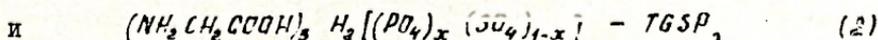
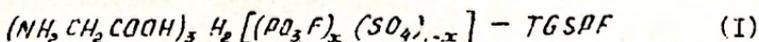
М.С.Цедрик, И.С.Рез, К.Я.Борман,
В.И.Янугъ, С.А.Василевский

ЭЛЕКТРОКАЛОРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОНОКРИСТАЛЛОВ $TGS PF$
И $TGSP$

В связи с возрастающей актуальностью задач по поиску новых сегнетоэлектрических материалов [1] нами осуществлено частичное замещение сульфатной группы $[SO_4]^{2-}$ триглицинсульфата (TGS) группами $[PO_3F]^{2-}$ или $[PO_4]^{3-}$.

Монокристаллы выращивались из водных растворов методом циркуляции при постоянных температуре роста (t_p), пересыщении (σ) и ρH раствора.

Приготовление растворов осуществлялось посредством синтеза определенных количеств аминокислотной (NH_2CH_2COOH), серной (H_2SO_4), монофторфосфорной (H_3PO_3F) или ортофосфорной (H_3PO_4) кислот для получения систем:



где $x = 0, 1; 0, 3; 0, 5$;

Подробное описание методики выращивания и основных диэлектрических свойств данных кристаллов приведено в [2, 3, 4].

В настоящей работе экспериментально изучено влияние степени замещенности (x) группы $[SO_4]^{2-}$ в TGS группами $[PO_3F]^{2-}$ и $[PO_4]^{3-}$ на электрокалорические свойства выращенных в различных температурных условиях кристаллов $TGS PF$ и $TGSP$.

Для измерений использовались образцы y -среза площадью $\sim 0,25 \text{ см}^2$ толщиной $\sim 0,5 \text{ мм}$. Electroды наносились испарением Al в вакууме. Электрокалорический эффект (ЭКЭ) изучался в квазиадиабатическом режиме при двойной тепловой экранировке образцов в воздухе по методике [5].

Метод позволяет непосредственно определять изменение температуры ΔT образца в результате воздействия на него импульса электрического поля, напряженность которого может достигать значений $E > 30 \text{ кВ.см}^{-1}$.

Температурные зависимости изменения температуры ΔT при ЭКЭ всех исследованных образцов кристаллов *TGSPF* и *TGSP* характеризуются наличием максимума в области фазового перехода.

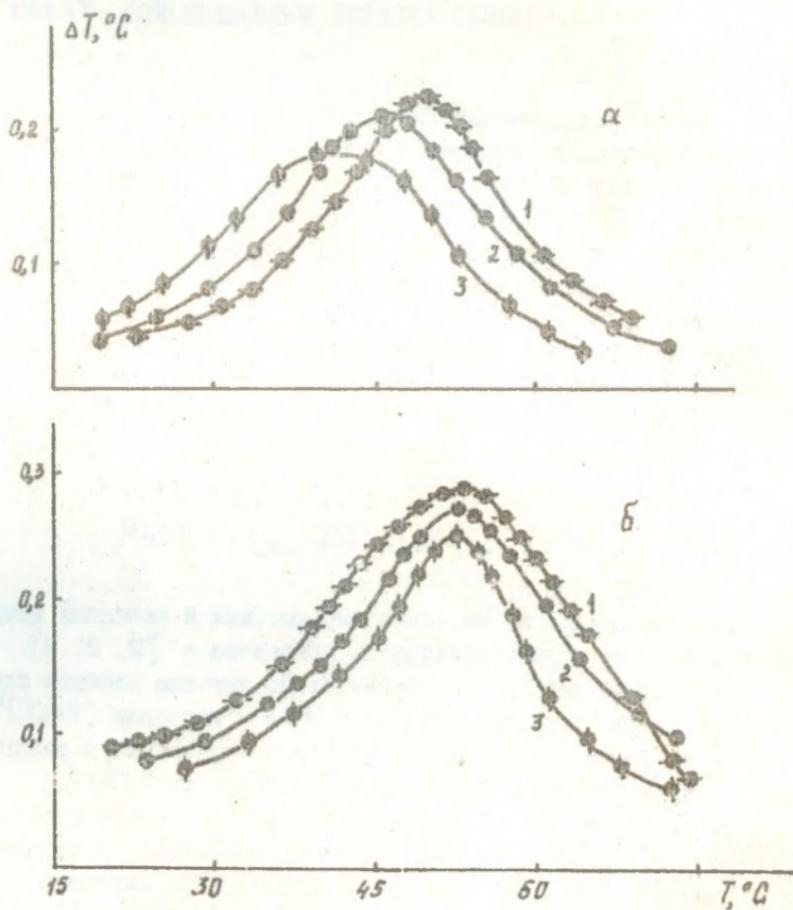


Рис. 1. Температурные зависимости изменения температуры при ЭКЭ кристаллов *TGSPF* (а) и *TGSP* (б):
 1 - $x = 0,1$; 2 - $0,3$; 3 - $0,5$
 ($E = 15 \text{ кВ} \cdot \text{см}^{-1}$, $t_p = 53^{\circ}\text{C}$).

По мере увеличения x в системе (1) температура максимума ($T_{c,k}$) смещается влево по температурной шкале, чего практически не наблюдается для системы (2). Значения ΔT , соответствующие $T_{c,k}$ при этом несколько уменьшаются (рис. 1).

Температуры максимумов $T_{c,k}$ на кривых $\Delta T(t_u)$ всех исследованных кристаллов ниже аналогичных температур $T_{c,e}$, соответствующих максимумам температурных зависимостей диэлектрической проницаемости $\epsilon(t_u)$ [3].

Разность $T_{c,e} - T_{c,k}$ возрастает по мере увеличения напряженности электрического поля E .

Зависимости изменения температуры ΔT всех образцов от величины приложенного поля $\Delta T(E)$ исследованы в широком температурном интервале. (В целях большей наглядности набор кривых для каждого кристалла произвольно разделен на группы: а) $t_u \leq T_{c,k}$ и б) $t_u \geq T_{c,k}$.

Изменение формы кривых $\Delta T(E)$ при изменении температуры до и после фазового перехода (ФП) различно (рис. 2-4).

Так, в области комнатных температур наблюдается линейная зависимость $\Delta T(E)$, а в области фазового перехода — выпуклость кривых.

В параэлектрической фазе зависимость $\Delta T(E)$ постепенно переходит в квадратичную. Этот переход осуществляется сначала в области слабых полей, затем с увеличением температуры смещается в область больших значений E .

Качественно ход кривых зависимостей $\Delta T(E)$ можно объяснить исходя из представлений "доменного" механизма. При комнатной температуре домены "заморожены" и в ЭКЭ участвует их небольшая часть, которая может быть линейно увеличена полем. По мере приближения к фазовому переходу возрастает подвижность и энергия доменов. Вследствие этого возрастают численные значения ΔT , однако в большей степени сказывается вклад более "мягких" доменов (в слабых полях). Если связь ΔT и E представить в виде $\Delta T = A \cdot E^k$, то в сегнетофазе $k = 1$. По мере приближения к ФП возрастает A и k уменьшается ($k < 1$). При ФП первыми деполаризуются мягкие домены — уменьшается ΔT в области слабых полей ($k \rightarrow 2$). В парафазе, по мере удаления от ФП, постепенно деполаризуются жестко зажатые домены, k возрастает. Очевидно, что увеличение содержания X в растворах (1,2) приводит к уменьшению количества "мягких" доменов в кристаллах. По-видимому, доменные стенки

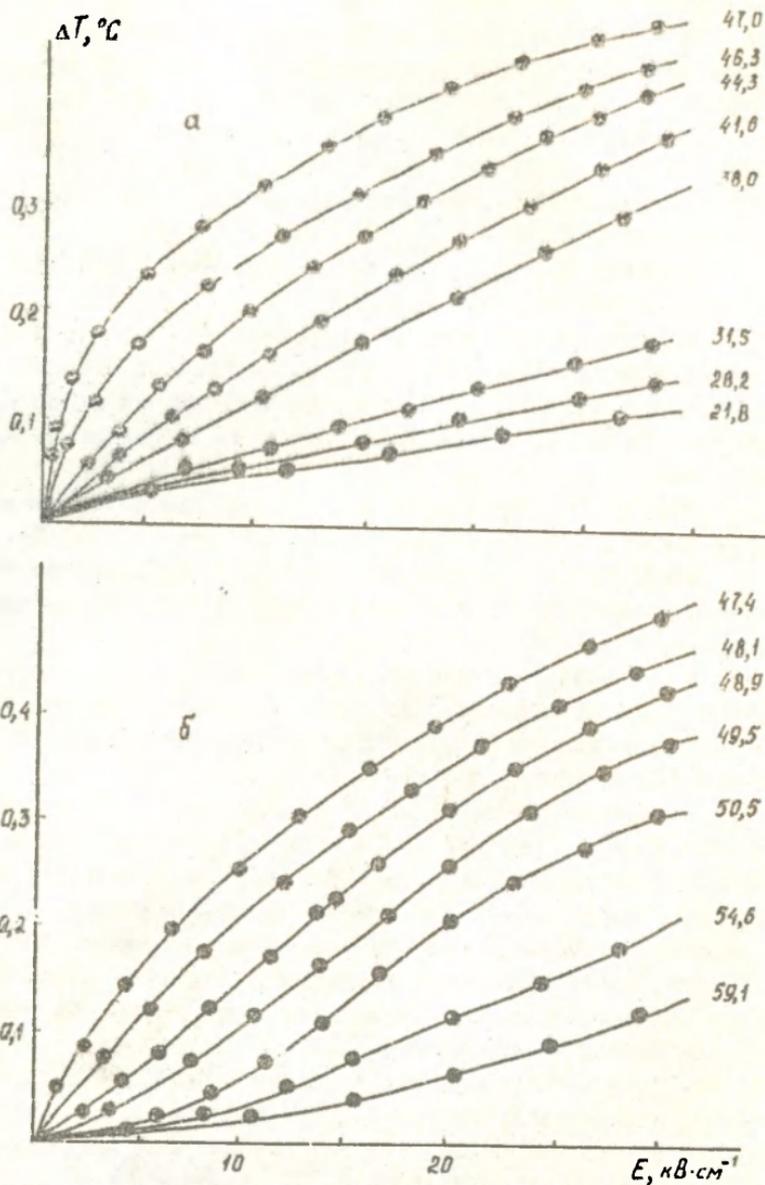


Рис. 2. Зависимости $\Delta T(E)$ при ЭКЭ кристаллов TGS ($t_p = 53^\circ\text{C}$, значения ζ_a указаны на кривых).

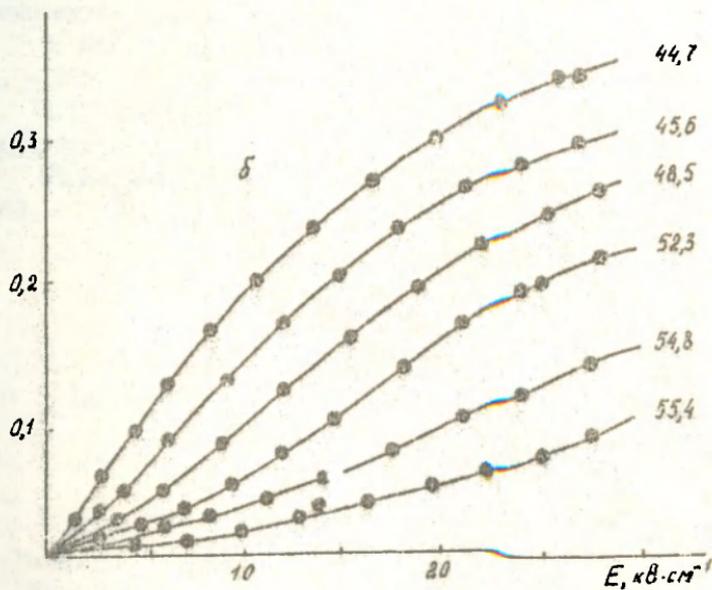
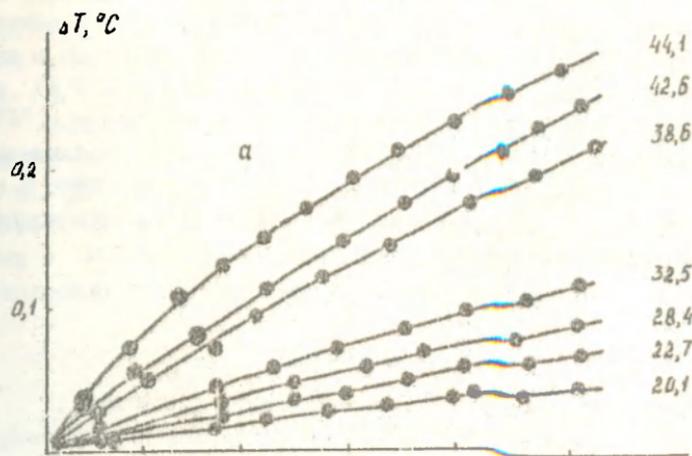


Рис. 3. Зависимости $\Delta T(E)$ при ЭКЭ кристаллов TGSDF ($\chi = 0,3$; $t_p = 53^\circ\text{C}$; значения τ_a указаны на кривых).

жестко закрепляются на дефектах кристаллической структуры. На это указывает уменьшение отклонения от линейности на графиках зависимости $\Delta T(E)$ при приближении к $T_{С.К}$. При переходе в неполярную фазу наблюдается менее крутой спад кривых $\Delta T(E)$ в области слабых полей указанных кристаллов по сравнению с *TGS*.
 Ход зависимостей $\Delta T(E)$ кристаллов *TGSP* при приближении к $T_{С.К}$ более крутой по сравнению с *TGSPF*, особенно в области слабых полей, что указывает на несколько большую подвижность их доменной структуры.

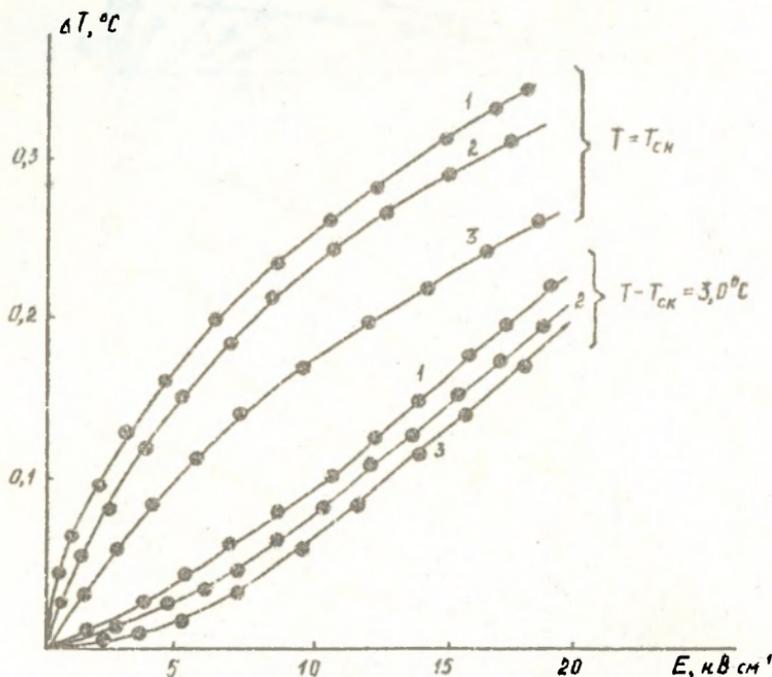


Рис. 4. Зависимости $\Delta T(E)$ при ЭКЭ кристаллов:
 1 - *TGS* ; 2 - *TGSP* ; 3 - *TGSPF*
 ($t_p = 53^\circ\text{C}$; $\gamma = 0,3$).

По мере понижения температуры роста кристаллов динамика их структуры ухудшается, о чем свидетельствует уменьшение выпуклости кривых $\Delta T(E)$ в слабых полях. В большей степени это выражено для кристаллов *TGSPF*.

Следует заметить, что изменение $\Delta T_{\text{кр.}}$ при подаче электрического поля на образец выше, чем $\Delta T_{\text{анн.}}$ при снятии поля. Разность $\Delta T_{\text{кр.}} - \Delta T_{\text{анн.}}$ возрастает по мере увеличения степени замешанности X , что в большей степени выражено для *TGSPF* по сравнению с *TGSP*. Это свидетельствует о неодинаковой устойчивости поляризованного состояния данных кристаллов.

Литература

1. Рез И.С., Поплавко Ю.М. Диэлектрики. Основные свойства и применение в электронике. // -М.: Радио и связь, 1989. -287 с.
2. Василевский С.А., Януть В.И. Сегнетоэлектрики. // -Минск, пединститут, 1986. -С. 72.
3. Януть В.И. Свойства сегнетоэлектриков. Минск, пединститут. -1989. -С. 15.
4. Василевский С.А. //Свойства сегнетоэлектриков. -Минск, пединститут. -1989. -С.49.
5. Борман К.Я. //Сегнетоэлектрики. -Минск, пединститут. -1983. -С. 76.

УДК 537.226.

Л.П.Переверзева, Ю.М.Поплавко

ВТОРИЧНЫЙ ПИРОЭФФЕКТ В АЦЕНТРИЧНЫХ КРИСТАЛЛАХ

Известно, что в 20 классах ацентричных кристаллов может происходить линейное и обратимое преобразование механической и электрической энергии (пьезоэффект), а в 10 из этих классов, называемых полярными кристаллами, возможно, кроме того, взаимное преобразование тепловой и электрической энергии (пироэффект). Считается, что в остальных 10 пьезоэлектрических, но неполярных классах кристаллов пироэффект запрещен требованиями симметрии.