

ВЛИЯНИЕ ГИДРОСТАТИЧЕСКОГО ДАВЛЕНИЯ НА ТЕПЛОЕМКОСТЬ КРИСТАЛЛОВ АТГС ВБЛИЗИ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА

В. К. НОВИК, Г. Т. ГАЛСТЯН, В. А. ЧЕРНЕНКО, И. Н. ПОЛАНДОВ.

Проведено сравнительное исследование тепловых и диэлектрических свойств технически чистых кристаллов триглицинсульфата (ТГС) и ТГС с добавкой α -аланина (АТГС) в интервале температур $20 \div 85^\circ\text{C}$ и гидростатических давлений до 8 кбар. Экспериментальные результаты обсуждаются в рамках предложенной модели жесткого каркаса, создаваемого в матрице кристалла ТГС примесными кластерами.

Несмотря на большое число работ по исследованию различных свойств матрицы триглицинсульфата (ТГС), легированной примесями типа внедрения или замещения, остается открытым вопрос о механизме влияния малой концентрации примесей ($\sim 0,1\%$) на поведение матрицы.

Ряд исследований дают повод считать, что таким механизмом является не поле электрических моментов примесей, а поле механических напряжений, возникающих в образце из-за несоответствия размеров примеси междущелию или замещаемой молекуле [1—3]. Проверка этой возможности должна была, очевидно, свестись к механическому воздействию на легированный образец и сопоставлению полученных результатов с подобными воздействиями на технически чистый кристалл. Различие в поведении образцов могло бы пролить свет на модель этого механизма.

Из всех видов механических воздействий на кристаллы ТГС достаточная амплитуда механических напряжений без остаточных явлений может быть реализована лишь для гидростатического сжатия [4—6].

Задача выбора индикаторного свойства сводится к выбору такой физической величины, поведение которой при механических нагружениях качественно различается для чистых и примесных кристаллов ТГС. Информация, накопленная в процессе экспериментов по исследованию теплоемкости чистого ТГС при гидростатических давлениях до 10 кбар [7, 8] показала, что таким свойством может быть теплоемкость в области фазового перехода (ФП). Поведение относительной диэлектрической проницаемости ϵ под давлением, как будет показано ниже, менее информативно, а измерение спонтанной поляризации $P_{\text{сп}}$ по петлям диэлектрического гистерезиса затруднительно, если учесть, что давление будет увеличивать и без того большое внутреннее поле смещения ($\sim 14 \text{ кВ/см}$) [1, 2].

В настоящей работе исследовались кристаллы технически чистого ТГС и кристаллы ТГС с примесью α -аланина (АТГС) с концентрацией примеси $\sim 0,1 \text{ вес.}\%$.

Диэлектрические свойства ТГС и АТГС при высоких давлениях

Влияние давления (p) на ϵ ТГС и АТГС исследовалось на установке, описанной ранее [10]. Образцы монокристаллов Y-среза изготавливались по обычной технологии и имели размеры $7 \times 7 \times 0,8$ мм³. Electroдами служило напыленное в вакууме серебро. Измерение диэлектрической проницаемости проводилось с помощью моста «Р-551» в измерительном поле $\approx 0,1$ В/см на частоте 15 кГц.

На рис. 1 показаны результаты эксперимента. Измерения проводились методом изобар в статическом температурном режиме при понижении температуры из парафазы. В отличие от данных [4, 6] мы не нашли уменьшения максимума диэлектрической проницаемости при ФП ($\epsilon_{\max}$) для ТГС вплоть до 8 кбар (рис. 1а). В то же время $\epsilon_{\max}$ АТГС монотонно уменьшилась вдвое при увеличении p до 8 кбар (рис. 1б).

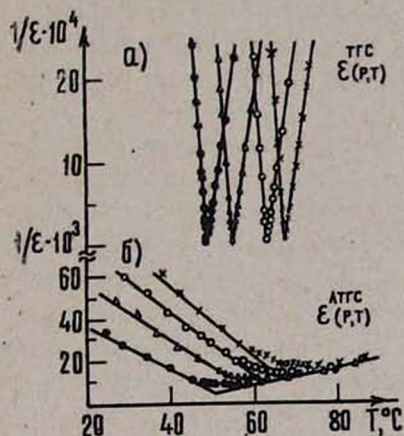


Рис. 1.

Рис. 1. Температурная зависимость обратной диэлектрической постоянной: а) ТГС, б) АТГС при различных давлениях (● — 1 бар; Δ — 2,5; ○ — 6; × — 8 кбар).

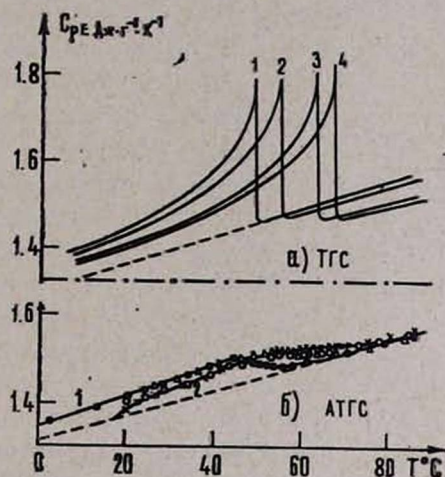


Рис. 2.

Рис. 2. Температурная зависимость теплоемкости при различных давлениях: а) ТГС (1 — 1 бар; 2 — 2,5; 3 — 6; 4 — 8 кбар); б) АТГС (● — 1 бар; Δ — 2,5; ○ — 6; × — 8 кбар).

Поведение $1/\epsilon = f(T)$ при различных давлениях качественно одинаково для обоих кристаллов. Отметим лишь количественные различия.

1. Для ТГС $\partial T_k / \partial p = 2,4^\circ\text{C}/\text{кбар}$, для АТГС $\partial T_k / \partial p = 1,9^\circ\text{C}/\text{кбар}$.

2. Не зависящие от давления постоянные Кюри—Вейсса C_+ в парафазе равны 3200 град для ТГС и 2400 град для АТГС.

3. Наблюдается более сильное возрастание величины C_+/C_- (C_- — постоянная Кюри—Вейсса для сегнетофазы) в зависимости от давления для АТГС: от 2,5 при 1 бар до 3,4 при 8 кбар. В то же время для ТГС $C_+/C_- = 3,1 \div 3,4$ в интервале $0 \div 8$ кбар.

Тепловые свойства ТГС и АТГС при высоких давлениях

С помощью динамического метода, описанного в [7, 8, 10], нами были исследованы изобарные температурные зависимости относительной удельной теплоемкости $C_{p,E}$ кристалла АТГС до 8 кбар. Кривые снимались при понижении температуры из парафазы. Привязка теплоемкости АТГС к абсолютному значению производилась при 70°C ($p = 1$ бар) по известному значению ее для ТГС при этой же температуре, равному 1,52 Дж/г град [10]. Исследуемый образец АТГС представлял собой две идентичные монокристаллические пластины γ -среза с размерами $9 \times 6 \times 0,8$ мм³ каждая, покрытые электродами из напыленного серебра. Во время измерений электроды закорачивались. Между пластинами вклеивался микронагреватель. Регистрация колебаний зондирующей температуры образца (частота нагрева 0,3 Гц) производилась с помощью термопар, приклеенных к противоположным поверхностям образца. Погрешность измерения относительных значений теплоемкости АТГС составляла $\sim 0,5\%$. Расчеты показали [8], что в полученные зависимости $C_{p,E}(T)$ поправок вводить не нужно. На рис. 2 представлены результаты измерений $C_{p,E}$ для АТГС. В целях сравнения на этом же рисунке приведены также данные для ТГС, взятые из [7, 8].

С ростом давления до 8 кбар для технически чистых монокристаллов ТГС (рис. 2а): 1) имеет место сохранение скачка теплоемкости $\Delta C_{p,E}(T_k^0)$ при $T_k^{(p)}$ с монотонным увеличением его на $\simeq 10\%$; 2) избыточная теплота перехода ΔQ_1 в интервале $T_k^{(p)} - 40^\circ\text{C}$ также монотонно возрастает на $\simeq 10\%$; знак указанных признаков, по нашему мнению, соответствует всесторонней отрицательной деформации в матрице ТГС, и именно наличие этих признаков, имеющих понятную микроскопическую подоплеку [6], в свою очередь, характеризует всестороннюю отрицательную деформацию кристалла при гидростатическом сжатии.

Для кристаллов АТГС поведение $C_{p,E}(T)$ качественно отлично: 1) аномалия теплоемкости в области ФП, размытая при атмосферном давлении (см. также [11]), с увеличением давления еще более размывается, т. е. значения $\Delta C_{p,E}(T)$ над регулярной частью $C_{p,E}(T)$ уменьшаются; 2) приближенные оценки (учитывая трудности отделения аномальной части теплоемкости $\Delta C_{p,E}(T)$ от регулярной) показывают, что избыточная теплота перехода, определяемая интегралом

$$\Delta Q_2 = \int_{T_k^p - 40^\circ\text{C}}^{T_{\Delta C_{p,E}} = 0} \Delta C_{p,E}(T) dT,$$

не изменяется или уменьшается с ростом давления.

Обсуждение результатов

Модель состояния примесного кристалла и его поведения при гидростатическом сжатии должна объяснить следующие экспериментальные

факты: 1) уменьшение $\partial T_k(p)/\partial p$ для АТГС по сравнению с ТГС; 2) увеличение размытия $\Delta C_{p,E}(T)$ для АТГС с ростом гидростатического давления.

Качественное различие в поведении $C_{p,E}(T)$ (индикаторное свойство) при тех же воздействиях в случаях примесного кристалла и чистого ТГС дает основание предположить, что матрица примесного кристалла при гидростатическом сжатии испытывает относительную деформацию, отличную от деформации в случае чистого ТГС при тех же давлениях. Такое поведение находит объяснение в рамках модели с жестким каркасом, создаваемым искаженными примесями областями (примесными кластерами), внедренными в исходную матрицу. Формализм модели применительно к дислокационному жесткому каркасу подробно разработан в [14].

В [9] показано, что $\partial T_k(p)/\partial p \sim g_{\text{гидро}}$, где $g_{\text{гидро}} = g_{21} + g_{22} + g_{23}$ — гидростатический пьезокоэффициент, и для ТГС $|g_{21}| > |g_{22}| \approx |g_{23}|$. Согласно [12, 13], значения вышеуказанной суммы (а следовательно и $g_{\text{гидро}}$) благодаря повышению «жесткости» кристалла в смысле его особых свойств уменьшаются при легировании. Таким образом, уменьшение $\partial T_k(p)/\partial p$ на $\sim 20\%$ для АТГС по сравнению с ТГС при изменении давления в интервале $(1 \div 8)$ кбар объясняется уменьшением вследствие легирования значения $g_{\text{гидро}}$. В соответствии с [12] кластерный каркас имеет периодичность 8,7 нм при диаметре кластеров в 1,5 нм (параметр ячейки составляет 0,5 нм).

Наиболее существенными экспериментальными фактами, свидетельствующими в пользу механического (деформационного) монодоменизирующего воздействия малого числа примесей на объем, являются:

1) сильная реакция электронной компоненты теплоемкости на гидростатическое сжатие;

2) тенденция этой реакции к размытию фазового перехода, т. е. к снижению числа реверсируемых при фазовом переходе диполей в условиях гидростатического сжатия (ср. площади под кривыми 1 и 2 на рис. 2б).

На языке эквивалентных параметров сегнетоэлектрика это означает:

1) поле смещения $E_{\text{см}}$ петли диэлектрического гистерезиса в примесном кристалле зависит от давления;

2) увеличение p обуславливает рост $E_{\text{см}}$ (соответственно и размытие перехода, см. рис. 1б, 2б), усиливая тенденцию к искажению коэффициента моноклинности ячейки $a:b:c$, определяемую деформацией ячейки примесями.

Авторы выражают благодарность И. С. Резу за внимание к работе и плодотворное обсуждение результатов.

ВЦ МАТ АрмССР
МГУ им. М. В. Ломоносова

Поступила 12.XII.1979

ЛИТЕРАТУРА

1. E.T. Keve et al. *Ferroelectrics*, 3, 39 (1971).
2. Л. Н. Камышева и др. Изв. АН СССР, сер. физ., 39, 857 (1975).

3. K. L. Bye, E. T. Kevs. *Ferroelectrics*, 4, 87 (1972).
4. Г. Г. Леонидова, Н. П. Нетесова. *ФТТ*, 10, 2526 (1968).
5. G. W. Timco, H. H. Schlossin. *High Temp.-High Pres.*, 6, 541 (1974).
6. J. Stankowski et al. *Ferroelectrics*, 6, 209 (1974).
7. И. Н. Поландов, В. А. Черненко, В. К. Новик. *Сб. Сегнетоэлектрики и пьезоэлектрики*, Калинин, 1978, стр. 91.
8. В. А. Черненко и др. *Влияние высоких давлений на вещество*, Изд. АН УССР, Киев, 1979, стр. 49.
9. И. С. Желудев. *Физика кристаллических диэлектриков*, Изд. Наука, М., 1968.
10. В. А. Черненко, И. Н. Поландов, В. К. Новик. *ПТЭ*, № 1, 222 (1979).
11. Н. Д. Гаврилова, В. К. Новик, П. С. Смирнов. *ФТТ*, 19, 3677 (1977).
12. Z. Tytlezgnaki. *Fiz. Dielekt. Radiospekt.*, 8, 167 (1976).
13. Г. Т. Галстян, А. А. Филимонов. *Изв. АН АрмССР, Физика*, 13, 305 (1978).
14. И. М. Дубровский, М. А. Криволаз. *ЖЭТФ*, 77, 1017 (1979).

ՀԻՊՐՈՍՏԱՏԻԿ ՃՆՇՄԱՆ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ATGS-Ի ԲՅՈՒՐԵՂՆԵՐԻ ԶԵՐՄՈՒՆԱԿՈՒԹՅԱՆ ՎՐԱ ՅԱԶԱՅԻՆ ԱՆՑՄԱՆ ՄՈՏԱԿԱՅՔՈՒՄ

Վ. Կ. ՆՈՎԻԿ, Գ. Տ. ԳԱԼՍՏՅԱՆ, Վ. Ա. ԶԵՐՆԵՆԿՈ, Ի. Ն. ՊՈԼԱՆԴՈՎ

Անցկացված է տեխնիկական մաքուր տրիգլիցինսուլֆատի (TGS) և α-ալանինի խառնուրդով TGS-ի (ATGS) բյուրեղների ջերմային և դիէլեկտրիկական հատկությունների համեմատական հետազոտությունը 20–85°C ջերմաստիճանային տիրույթում և մինչև 8 կրա հիդրոստատիկ ճնշումները: Էքսպերիմենտալ արդյունքները քննարկվում են առաջարկված կոշտ կարկասի մոդելի շրջանակներում, որն ստեղծվում է TGS-ի բյուրեղի մատրիցայում խառնուրդային կլաստերներով:

INFLUENCE OF HYDROSTATIC PRESSURE ON THE THERMAL CAPACITY OF ATGS CRYSTALS NEAR THE PHASE TRANSITION

V. K. NOVIK, G. T. GALSTIAN, V. A. CHERNENKO,
I. N. POLANDOV,

The comparative investigation of thermal and dielectric properties of technically clean triglycine sulphate (TGS) and α-alanine doped TGS (ATGS) crystals was carried out in the temperature range from 20° to 85°C at hydrostatic pressures up to 8 kbar. The experimental results are discussed in the framework of proposed model of hard carcass formed in the matrix of ATGS crystals by admixtural clusters.