

05; 07

© 1990 г.

ПИРОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ В МЕТАГЕРМАНАТЕ ЛИТИЯ

С. Л. Бравина, А. К. Кадацук, Н. В. Морозовский,
Н. И. Остапенко, Ю. А. Скрышевский

В интервале температур 4.2—300 К изучены пьезоэлектрические явления — пирозффект и пироломинесценция в кристаллах метагерманата лития Li_2GeO_3 . Получена корреляция в поведении динамического пироотклика и интенсивности пироломинесценции Li_2GeO_3 . Существенное изменение пирозлектрических характеристик, электропроводности и пироломинесценции при термоциклировании в условиях пониженного давления связывается с локальным электрическим пробоем областей кристалла с пониженной диэлектрической прочностью вследствие возникновения высоких электрических полей пирозлектрической природы.

Метагерманат лития (Li_2GeO_3) известен как пьезоактивный материал, перспективный для применения в акустоэлектронике и акустооптике [1–5]. В отличие от хорошо изученного пьезоэффекта пирозлектрические явления в Li_2GeO_3 (группа симметрии C_{3v}^{12}) мало изучены. Известно, что для полярного среза кристалла при комнатной температуре величина пирозкоэффициента составляет $\gamma \approx 2 \cdot 10^{-5}$ Кл/м²·К, а диэлектрическая проницаемость $\epsilon \approx 10$ [5]. Сравнительно большие величины отношения γ/ϵ указывают на возможность существования в Li_2GeO_3 пирозлектрической люминесценции (ПЭЛ) — явления, связанного с высокими значениями пирозлектрического поля $E_p = (\gamma/\epsilon\epsilon_0) \Delta T$, возникновения и изменение которого при изменении температуры ΔT отражает изменение спонтанной поляризации P_s полярных кристаллов [6, 7] ($\gamma = dP_s/dT$, $\epsilon_0 = 8.85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м).

Целью настоящей работы является изучение в интервале температур 4.2—300 К пирозлектрических явлений — пирозффекта и ПЭЛ в кристаллах Li_2GeO_3 .

Монокристаллы Li_2GeO_3 были выращены методом Чохральского в Днепропетровском госуниверситете [3]. Образцы имели форму плоскопараллельных пластин толщиной 0.5—1.0 мм и площадью 20—40 мм². Золотые электроды наносились вакуумным напылением. Перед измерениями образцы не подвергались ни температурной, ни полевой обработке. Исследования проводились в регулируемом оптическом азотно-гелиевом криостате.

Пирозффект изучался с помощью малосигнального динамического метода [8]. При этом образец облучался синусоидально модулированным тепловым потоком интенсивностью примерно 10^{-5} Вт/мм², а снимаемый с электродов сигнал пироотклика U_p регистрировался усилительно-измерительным трактом. Измерения U_p проводились как в режиме пиротока, когда $U_{p1} \sim \gamma/c$ (c — объемная теплоемкость), так и в режиме пироэдс, когда $U_{p2} \sim \gamma/\epsilon$. Эти режимы выполняются, когда величина ωRC , определяющая амплитуду и фазу U_p , соответственно много меньше или много больше единицы (ω — циклическая частота модуляции теплового потока, $R = (R_n^{-1} + R_0^{-1})^{-1}$, R_n — сопротивление нагрузки, R_0 — сопротивление образца; $C = C_n + C_0$, C_n — входная емкость измерительного тракта, C_0 — емкость образца).

Пирозлектрическая люминесценция регистрировалась фотоэлектронным умножителем ФЭУ-79, соединенным с помощью согласующего каскада с высоким

входным и низким выходным сопротивлением с самопишущим прибором. Одновременно с записью сигнала ПЭЛ проводилась также запись токов, протекающих в цепи образца при изменении температуры.

При охлаждении и нагреве монокристаллов Li_2GeO_3 возникает излучение, характеристики которого соответствуют явлению ПЭЛ [7, 9]. Это излучение наблюдается в интервале длин волн 330—750 нм и состоит из отдельных вспышек света различной интенсивности, расположенных на непрерывном фоне (рис. 1). В ряде случаев очередная вспышка света сопровождается гашением ПЭЛ, после чего наблюдается постепенное разгорание ПЭЛ до очередной вспышки. Картина ПЭЛ Li_2GeO_3 качественно подобна картине «искрового» свечения кристаллов LiNbO_3 и LiTaO_3 [10] и наблюдается для образцов Z- и X-среза. Наличие электродов существенно не изменяет наблюдаемую картину ПЭЛ кристаллов Li_2GeO_3 , LiNbO_3 и LiTaO_3 . Замыкание электродов в процессе

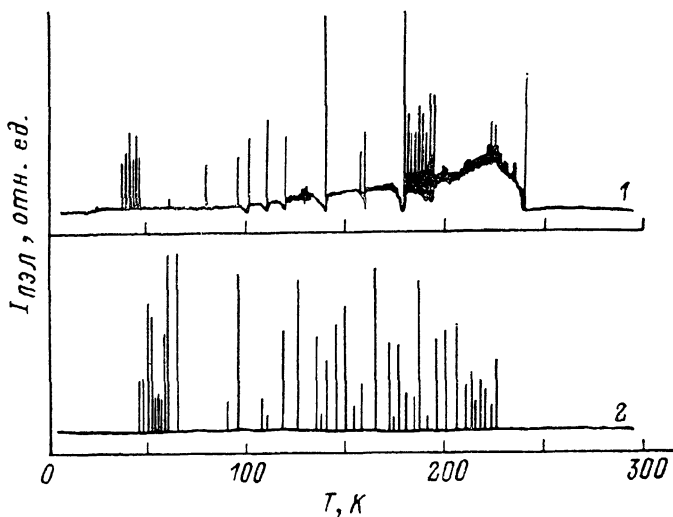


Рис. 1. Температурные зависимости $I_{\text{ПЭЛ}}$ кристалла Li_2GeO_3 в режиме охлаждения при $dT/dt = 5$ К/мин, $P = 10^5$ Па.

1 — до термоциклирования, 2 — после восстановления в электрическом поле.

измерения ПЭЛ также не приводило к ее существенным изменениям. Синхронно со вспышками ПЭЛ во внешней цепи образца протекают импульсы тока, полярность которых различна при охлаждении и нагреве, что свидетельствует об изменении знака выделяющегося пироэлектрического заряда.

Амплитуда и частота следования вспышек света и соответственно импульсов тока изменяются в зависимости от скорости изменения температуры dT/dt и давления P окружающего газа (гелия). При понижении P в интервале 10^5 — 10^3 Па интенсивности ПЭЛ $I_{\text{ПЭЛ}}$ и импульсов тока J увеличиваются, а при дальнейшем понижении давления до $P = 5$ — 10 Па уменьшаются. Исследования этих зависимостей в разреженной атмосфере показали, что при непрерывном изменении температуры кристалла зависимость $J(T)$ приобретает «пилообразную» форму (рис. 2, кривая 1). В этом случае ПЭЛ наблюдается только в тех интервалах температур, где происходит рост J , и отсутствует в интервалах, соответствующих уменьшению тока (рис. 2, кривая 2).

Наличие ПЭЛ в широком интервале температур указывает на сохранение пироактивности Li_2GeO_3 и при низких температурах. Полученные для Z-среза температурные зависимости $U_{n2} \sim \gamma/c\epsilon$ приведены на рис. 3. На X-срезе пироэффект незначителен и связан, по-видимому, с наличием ростовых неоднородностей, как, например, в кристаллах LiNbO_3 [6, 11]. При этом $I_{\text{ПЭЛ}}$ кристалла Li_2GeO_3 для X-среза также значительно слабее, чем наблюдаемая для Z-среза.

Определенная по отношению U_{n1}/U_{n2} величина $\epsilon \sim 12$ близка к известной $\epsilon_{33} = 9.8$ — 12.1 [1-5] и незначительно изменяется во всем исследованном интервале температур.

В области низких температур наблюдается участок резкого изменения U_n , ограниченный локальными максимумами вблизи 25 К и минимумом вблизи 5.5 К. Такое поведение U_n кристалла Li_2GeO_3 подобно описанному в [12] поведению γ/c кристаллов LiNbO_3 и LiTaO_3 . В [12] наличие участка сильной зависимости γ/c выше 10 К и максимум вблизи 30 К в этих кристаллах интерпретированы в рамках модели одной низкочастотной ангармонической оптической моды с частотой $\nu \approx 70 \text{ см}^{-1}$. Низкотемпературное поведение U_n кристалла Li_2GeO_3 также можно описать вкладом одной моды с $\nu \approx 40 \text{ см}^{-1}$. Поведение U_n Li_2GeO_3 ниже 5 К можно связать со спецификой поведения низкотемпературных тепловых свойств полярных материалов [13], когда при понижении температуры уменьшение γ происходит более медленно, чем уменьшение c .

При изменении температуры со скоростью 5–10 К/мин в интервале 100–300 К наряду с плавным изменением $U_n(T)$ наблюдаются его скачкообразные

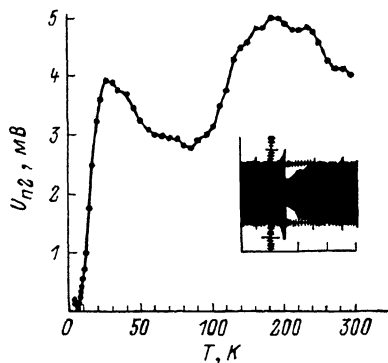
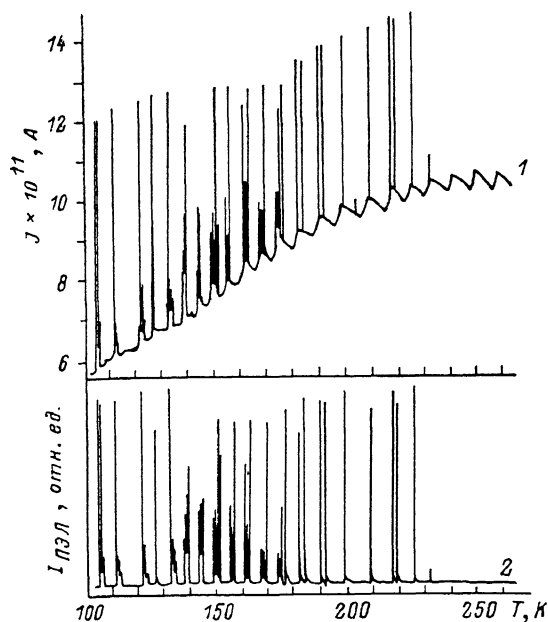


Рис. 3. Температурная зависимость U_{H2} кристалла Li_2GeO_3 .

На вставке фрагмент осциллограммы при скачкообразном изменении U_{H2} .

←
Рис. 2. Температурные зависимости J (1) и U_{H2} (2) кристалла Li_2GeO_3 в режиме охлаждения при $dT/dt=5 \text{ К/мин}$, $P=30 \text{ Па}$.

изменения, происходящие вслед за импульсами, подобными импульсам теплового эффекта Баркгаузена [14], которые регистрировались на экране осциллографа одновременно с сигналом U_n (рис. 3, вставка). При стабилизации температуры после скачкообразного изменения U_n наблюдается его плавное изменение до достижения стационарного значения. После нескольких циклов изменения температуры при незакороченных электродах в вакууме $P=10 \text{ Па}$ наблюдается существенное понижение I_{H2} и J при одновременном уменьшении U_{n1} в 1.5–2 раза и U_{n2} в 5–10 раз по сравнению с их исходными значениями. При этом фаза U_{n2} приближается к фазе U_{n1} , что отражает нарушение режима пироэда вследствие уменьшения величины ωRC и служит указанием на существенное уменьшение R_0 . Измерения мостовым методом показали, что изменения U_n сопровождаются уменьшением R_0 на 1–2 порядка и увеличением C_0 на 5–10 %, что подтверждает выводы, сделанные на основе анализа поведения пироотклика. Измерения на образцах с охранными кольцами и опыты по механической обработке поверхности показали, что изменения электропроводности G_0 существенны не только в приповерхностном слое, но и в объеме материала.

Параметры ПЭЛ и величины U_n , R_0 , C_0 , близкие к исходным, постепенно восстанавливаются в процессе отжига образцов при $T=350 \text{ К}$ в течение нескольких часов при наличии низкочастотного переменного или реверсируемого постоянного электрического поля напряженностью около 1 кВ/см. При этом отжиг практически не изменяет энергию активации электропроводности, величина которой составляет примерно 0.9 эВ, что близко к литературным данным [3]. Однако в отличие от ПЭЛ исходных образцов ПЭЛ восстановленных

кристаллов Li_2GeO_3 при высоких P состоит только из отдельных вспышек света (рис. 1, кривые 2, 1), а непрерывный фон наблюдается только при пониженных давлениях окружающего газа ($P \leq 30$ Па).

Наблюдение динамических вольт-амперных характеристик (ВАХ) в процессе отжига кристаллов показало, что восстановление высоких значений R_0 происходит после серии скачкообразных и плавных изменений наклона ВАХ. При этом приложение внешнего поля напряженностью 10^3 — 10^4 В/см в промежуточном состоянии в некоторых случаях вызывало скачкообразное увеличение наклона ВАХ, сохранявшееся некоторое время.

Сопоставление экспериментальных данных по поведению пироотклика и ПЭЛ показало, что для Li_2GeO_3 , как и для ряда других исследованных нами материалов [9], наблюдается корреляция в поведении пироэлектрических характеристик и ПЭЛ: участок интенсивной ПЭЛ обнаружен в области низкотемпературной аномалии U_n , а максимальная интенсивность ПЭЛ наблюдается в интервале 140—240 К, где максимальна интенсивность скачкообразных изменений U_n при изменении температуры. Отсутствие ПЭЛ ниже 20 К связано, по-видимому, с существенным понижением γ/ϵ , а отсутствие ПЭЛ выше 240 К является следствием роста электропроводности Li_2GeO_3 .

Наблюдаемое при термоциклировании при пониженном давлении уменьшение U_n и $I_{\text{ПЭЛ}}$, сопровождающееся существенным увеличением G_0 , не может быть объяснено только изменением свойств окружающей газовой атмосферы как разрядной среды. При изменении давления происходит также изменение условий обмена носителями заряда между электронной подсистемой объема кристалла, приповерхностными состояниями, адсорбционными уровнями и околообъектной средой (непосредственно прилегающей к поверхности кристалла областью газовой фазы). При термоциклировании изменения E_n приводят к изменению условий электрополевой адсорбции и десорбции, что вызывает постепенное изменение околообъектной среды. Это приводит к изменению условий экранирования поля спонтанной поляризации [15] и, как следствие, к переходу от экранирования, осуществляющегося в основном путем поставки носителей заряда из окружающей газовой фазы, к экранированию, осуществляющемуся за счет собственных носителей заряда.

При недостатке свободных носителей заряда, необходимых для экранирования E_n , развиваемое при изменении температуры кристалла электрическое поле достигает значений $E_n \approx 10^6$ В/м при $\Delta T = 10$ К. Такие поля достаточны для термополевой генерации носителей заряда из ловушек и могут приводить к развитию внутреннего пробоя, наиболее вероятному вблизи концентраторов поля [16] — структурных неоднородностей различного типа. Развитие пробойных явлений в свою очередь приводит к структурным изменениям в кристалле, в результате которых происходит образование как свободных носителей заряда, принимающих участие в экранировании, так и дефектных областей с повышенной проводимостью, по которым осуществляется перенос электрического заряда. Неизменность энергии активации электропроводности при увеличении G_0 в процессе термоциклирования при пониженных давлениях свидетельствует о том, что при этом происходит увеличение концентрации собственных дефектов одинаковой природы.

Наблюдаемое при отжиге восстановление свойств кристаллов Li_2GeO_3 можно связать с разрывом и залечиванием проводящих областей, образовавшихся при пироэлектрическом пробое. Подобная обратимость изменений электрических параметров вследствие пробойных явлений наблюдается в ряде оксидных материалов [17]. Процессы образования и залечивания проводящих областей в Li_2GeO_3 могут быть облегчены наличием ионной проводимости [18], природа которой близка к литий-катионной проводимости других представителей класса германатов лития — твердых электролитов Li_4GeO_4 [18] и $\text{Li}_6\text{Ge}_2\text{O}_7$ [19].

Сравнивая поведение $U_n(T)$ кристаллов Li_2GeO_3 , LiNbO_3 и LiTaO_3 [12], а также вид и характер ПЭЛ этих материалов [10], легко заметить их подобие. Изучение зависимостей $U_n(T)$ и ПЭЛ кристаллов LiNbO_3 и LiTaO_3 , проведенное нами в тех же условиях, что и для Li_2GeO_3 , показало, что LiNbO_3 и LiTaO_3 , хотя и в меньшей степени, чем Li_2GeO_3 , свойственны изменения пироэлектрических и пиролюминесцентных характеристик. Так, после цикла охлаждения—

нагрев при $P=10^5$ Па конечные величины $U_{п2}$ меньше исходных примерно на 20—30 %, а $U_{п1}$ — на 10—15 %. Восстановление свойств LiNbO_3 и LiTaO_3 происходит в течение нескольких недель пребывания в атмосфере воздуха при комнатной температуре.

Полученные для Li_2GeO_3 при 293 К величины параметров пироэлектрического качества $M_1=\gamma/c\approx 10^{-11}$ А·м/Вт, $M_2=\gamma/c\varepsilon\approx 10^{-12}$ Кл·м/Дж близки к известным для LiNbO_3 и LiTaO_3 .

В заключение отметим, что результаты, полученные для Li_2GeO_3 , показывают эффективность комплексных исследований пироэлектрических явлений и электрических характеристик для выяснения природы усталостных явлений в пироактивных материалах.

Авторы благодарны Я. М. Олиху за предоставленные для исследования образцы Li_2GeO_3 .

Список литературы

- [1] Skott B. A., Ingebrigtsen K. A., Tseng C. C. // Mat. Res. Bull. 1970. Vol. 5. N 12. P. 1045—1049.
- [2] Hirano H., Matsumura S. // Jap. J. Appl. Phys. 1974. Vol. 13. N 1. P. 17—23.
- [3] Волнянский М. Д., Гржегоржевский О. А., Кудзин А. Ю., Флерова С. А. // ФТТ. 1976. Т. 18. Вып. 3. С. 863—864.
- [4] Беляев А. Д., Миселюк Е. Г., Олих Я. М. и др. // Кристаллография. 1985. Т. 30. № 6. С. 1131—1135.
- [5] Hausühl S., Liebertz J., Stähr S. // Cryst. Res. and Technol. 1982. Vol. 17. N 4. P. 521—526.
- [6] Блистанов А. В., Макаревская Е. В., Гераськин В. В. и др. // ФТТ. 1978. Т. 20. Вып. 9. С. 2575—2580.
- [7] Hanson D. M., Patel J. S., Nelson M. C. // Mater. Sci. 1984. Vol. 10. N 4. P. 549—469.
- [8] Бравина С. Л., Морозовский Н. В. // ФТП. 1984. Т. 18. Вып. 11. С. 1944—1949.
- [9] Бравина С. Л., Кадащук А. К., Морозовский Н. В. и др. // ЖТФ. 1988. Т. 58. Вып. 7. С. 1404—1407.
- [10] Розенман Г. И., Рез И. С., Чепелев Ю. Л., Ангерт Н. Б. // ЖТФ. 1981. Т. 51. Вып. 2. С. 404—408.
- [11] Каменцев В. П., Некрасов А. В. // Сегнетоэлектрики и пьезоэлектрики. Калинин, 1985. С. 131—136.
- [12] Лайнс М., Гласс А. Сегнетоэлектрики и родственные им материалы. М.: Мир, 1981. 736 с.
- [13] Lawless W. N. // Phys. Rev. B. 1976. Vol. 14. N 1. P. 134—143.
- [14] Рудяк В. М. Процессы переключения в нелинейных кристаллах. М.: Наука, 1986. 243 с.
- [15] Попик Ю. В., Жижарев В. Н., Беца В. В. // ФТТ. 1982. Т. 24. Вып. 2. С. 486—493.
- [16] Саввинов А. М., Сидоркин А. С., Чернышев В. В., Либерман Э. А. // ЖТФ. 1985. Т. 55. Вып. 9. С. 1877—1879.
- [17] Сандомирский В. Б., Сузанов А. А. // Зарубежная электроника. 1976. № 9. С. 68—101.
- [18] Liebert B. E., Higgins R. A. // Mat. Res. Bull. 1976. Vol. 11. N 5. P. 533—537.
- [19] Бурмакин Е. И., Аликин В. Н. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1985. Т. 20. № 1. С. 170—171.

Институт физики АН УССР
Киев

Поступило в Редакцию
5 октября 1988 г.