МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И ТЕХНОЛОГИЯ. ДИЭЛЕКТРИКИ

MATERIALS SCIENCE AND TECHNOLOGY. DIELECTRICS

Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2018. Т. 21, № 3. С. 146—155.
DOI: 10.17073/1609-3577-2018-3-146-155

УДК 621.315.61:537.226

Особенности проявления поверхностных электрохимических процессов в сегнетоэлектрических кристаллах с низкотемпературными фазовыми переходами

© 2018 г. **Н. С. Козлова§, Е. В. Забелина, М. Б. Быкова, А. П. Козлова**

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»,
Ленинский проспект, д. 4, Москва, 119049, Россия

Аннотация. Исследован процесс протекания токов короткого замыкания в кристаллах с низкотемпературными фазовыми переходами: сегнетовой соли $NaKC_4H_4O_6 \bullet 4H_2O$ и триглицинсульфата $(CH_2 \bullet NH_2 \bullet COOH)_3 \bullet H_2SO_4$. Испытания проведены на образцах полярных срезов без предварительной поляризации с симметричными индиевыми токопроводящими покрытиями. На всех образцах при комнатной температуре выявлено наличие токов короткого замыкания, которые сохраняются достаточно долго, и явление спадания тока со временем. Получены температурные зависимости токов короткого замыкания в диапазоне температур 16—45 °С для сегнетовой соли и 16—110 °С для триглицинсульфата. Токи короткого замыкания наблюдаются в исследованных кристаллах как в сегнетофазе, так и в парафазе. Показано, что при нагреве в сегнетофазе суммарный ток короткого замыкания определяется конкурирующими процессами: пиротоками и токами электрохимического разложения. В парафазе токи короткого замыкания являются токами электрохимического саморазложения. Показано, что протекание токов короткого замыкания через образцы полярных срезов кристаллов сегнетовой соли и триглицинсульфата обусловлено наличием собственной ЭДС, возникшей в результате электрохимического саморазложения противоположных поверхностей полярных срезов образцов при контакте с токопроводящими покрытиями вследствие анизотропии этих сторон. Предложена модель электрохимического саморазложения в таких кристаллах.

Ключевые слова: полярные классы, сегнетоэлектрики, триглицинсульфат, сегнетова соль, низкотемпературный сегнетоэлектрический фазовый переход, пироэлектрический эффект, токи короткого замыкания

Введение

Сегнетоэлектрические кристаллы нашли широкое применение в разных областях наукоемкого производства благодаря наличию пьезо– и пироэффектов, нелинейных оптических свойств. Кристаллы, использующиеся для таких целей, должны обладать стабильностью свойств и характеристик на протяжении всего времени работы прибора. Стабильность работы кристаллов определяется их неравновесным состоянием, которое может возникать вследствие свойств самого кристалла, его предыстории, а также под воздействием внешних факторов: электрические поля, высокие температуры, излучение накачки и т. п. Однако установлено [1—6], что некоторые процессы, определяющие изменения кристаллов, могут проявляться и при отсутствии внешних воздействий. Например, в случае нанесения токопроводящих покрытий на поверхности полярных срезов могут наблюдаться токи короткого замыкания (**ТКЗ**, $I_{к.з}$). В полярных материалах ТКЗ наблюдали в ряде работ [3—6]. Так, на полярном срезе кристалла $KLiSO_4$, относящегося к полярному

Козлова Нина Семеновна§ — канд. физ.–мат. наук, старший научный сотрудник, e–mail: kozlova_nina@mail.ru; **Забелина Евгения Викторовна** — канд. физ.–мат. наук, ведущий инженер, e–mail:zabelina.ev@misis.ru; **Быкова Марина Борисовна** — ведущий инженер, e–mail: xxxmarinaxxx08@mail.ru); **Козлова Анна Петровна** — ведущий инженер, e–mail: kozlova.ap@misis.ru

§ Автор для переписки

классу с пространственной группой симметрии $P6_3$, не подвергнутого предварительной поляризации, с нанесенными серебряными токопроводящими покрытиями, возникла ЭДС величиной от нескольких десятых до нескольких вольт, которая порождала ТКЗ [3]. Исследования ТКЗ кристаллов $KLiSO_4$ выявили немонотонную температурную зависимость, характеризующуюся острыми пиками и скачками в районе температуры фазового превращения данного кристалла. В других материалах, обладающих симметрией полярных классов, без предварительного внешнего воздействия также были зафиксированы ТКЗ порядка 10^{-13} А [4—6].

Известно [7], что в твердых диэлектриках возможно стимулировать ТКЗ, для чего образцы подвергают предварительным стимулирующим воздействиям: термо–, фото–, электро– и пьезостимуляциям, а затем наносят на их поверхность симметричные (одинаковые) токопроводящие покрытия. На этом основан метод исследований свойств высокоомных диэлектриков — токовая релаксационная термоактивационная спектроскопия. Образец кристалла с нанесенными на его противоположные поверхности симметричными токопроводящими покрытиями может рассматриваться как гальваническая или электрохимическая ячейка типа $M/M_1/Э/M_1/M$, где М — материал прижимных электродов; M_1 — материал токопроводящих покрытий; Э — твердый электролит. В случае такой электрохимической ячейки с твердым электролитом ТКЗ могут возникать только вследствие предварительных стимулирующих воздействий [7]. Без предварительных стимуляций образцов диэлектрических материалов ТКЗ могут наблюдаться в случае нанесения на их поверхности ассиметричных токопроводящих покрытий [8]. В этом случае ТКЗ возникают в силу различия электрохимических процессов (окислительных или восстановительных) при контакте поверхности диэлектрика с разными материалами токопроводящих покрытий.

В работах [3—6] ТКЗ наблюдали на образцах без предварительной поляризации с симметричными электродами, что не соответствует ни одной из стандартных моделей, представленных выше [7, 8]. Природу таких явлений авторы работ [3—6] объяснили следующим образом:

1. *Фоновые токи*. В работе [3] появление ТКЗ объясняли в основном неоднородностью образца и неравномерностью распределения пространственного заряда на поверхностях кристалла, в результате чего возникла электродвижущая сила **(ЭДС)** и, как следствие наблюдался ТКЗ, который авторы работы приняли за фоновый.

2. *Пиротоки*. Возникновение ТКЗ наблюдали в температурных областях до фазовых переходов **(ФП)**, т. е. в сегнетофазе. Следовательно, суммарный электрический отклик образцов может быть вызван суммарно пироэлектрической составляющей ($I_п$) и токами иного происхождения. В сегнетоэлектрических кристаллах, относящихся к типу «порядок—беспорядок» (в частности, в сегнетой соли и триглицинсульфата **(ТГС)**), остаточные пиротоки сохраняются и в парафазе за счет наличия в ней остаточных доменов [9].

3. *Токи иного происхождения*. К токам иного происхождения в частности, могут быть отнесены токи, обусловленные структурой вещества и химических связей [9, 10]. Возникновение токов в сегнетоэлектрических кристаллах со сложным составом, содержащих в своем составе связанную, кристаллизационную воду или характеризующихся наличием водородных связей, например, таких как ТГС и сегнетова соль, при изменении внешних условий, в частности с ростом температуры, наблюдается изменение состояния водородных связей, что приводит к изменению электрофизических параметров кристаллов [10].

4. *Действие иных сил* [11].

Таким образом, наблюдавшиеся токи могут быть вызваны различными, в том числе конкурирующими, процессами. Однако предложенные объяснения не являются исчерпывающими. Установление всех процессов, приводящих к возникновению ТКЗ, определение их природы и порядка в сегнетоэлектрических кристаллах может быть принципиально важно в силу выраженности отдельных эффектов [12—18].

В работах [1, 2] впервые в кристаллах иодата лития α–$LiIO_3$ — полярного кристалла гексагональный модификации, с точечной группой симметрии 6, были зафиксированы ТКЗ ~10^{-12}—10^{-8} А и собственная ЭДС, которая создает слабое электрическое поле ~10 мВ, порождающая эти токи. Проведены тщательные и подробные исследования наблюдавшихся процессов с целью выявлениях их причин. На поверхности образцов, не подвергнутых никаким предварительным стимуляциям, наносили симметричные токопроводящие покрытия. После замыкания цепи наблюдали явление спадания тока со временем до стационарного значения по закону [19]

$$I = I_0 \left(\frac{t}{t_0} \right)^{-\alpha}, \qquad (1)$$

где α — характеристический коэффициент; I_0 — начальный ток, фиксируемый при включении сети; I — установившийся ток, вышедший на стационарное значение через время t.

Была установлена ориентационная зависимость ТКЗ: ток не наблюдался в образцах, вырезанных параллельно полярной оси (оси шестого порядка), и был ярко выражен в образцах, вырезанных перпендикулярно к полярной оси. Для всех материалов токопроводящих покрытий, использованных в работе, наблюдали ТКЗ. Установившееся стационар-

ное значение ТКЗ не зависело от толщины образца. В то время как и значение и направление протекания ТКЗ зависели от материала токопроводящего покрытия. Это свидетельствует о том, что наблюдающиеся ТКЗ обусловлены приэлектродными процессами.

Далее исследовали температурные зависимости ТКЗ. Было установлено, что они имеют немонотонный характер с якро выраженными пиками, положение которых не зависит от материала токопроводящих покрытий. При этом материал токопроводящих покрытий оказывает существенно влияние на направление протекания и значения ТКЗ. Исследование состояния поверхностей до, в процессе и после температурных испытаний ТКЗ методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии выявило разное фазовое состояние поверхностей. Было показано, что на обеих поверхностях протекают одни и те же процессы, но с разными скоростями. Анизотропия α–$LiIO_3$, приводящая к анизотропии скоростей химических реакций, и является причиной ТКЗ. Было показано, что в этих кристаллах ТКЗ имеют электрохимическую природу и объясняются электрохимическим разложением кристалла, т. е. это токи электрохимического саморазложения $I_{ТЭС}$. Токи электрохимического саморазложения могут вносить существенный вклад в фиксирующиеся ТКЗ. Этот эффект был обнаружен при комнатной температуре $T_{ком}$ и в других кристаллах полярных и полярно–нейтральных классов на образцах, вырезанных перпендикулярно к полярным осям: $(CH_2 \cdot NH_2 \cdot COOH)_3 \cdot H_2SO_4$, $Ba_2NaNb_5O_{15}$, KH_2PO_4, $NaKC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$ (сегнетова соль), $LiNbO_3$, $LiTaO_3$. Однако подробные исследования таких процессов на этих кристаллов авторы не проводили, а данные в литературе не были найдены. В кристаллах, не относящихся к полярным классам ($CaCO_3$, KCl), ТКЗ не наблюдали [1, 2].

Таким образом, впервые установлено явление электрохимического саморазложения полярных срезов диэлектрических кристаллов, обусловленное разной электрохимической активностью противоположных поверхностей образцов, перпендикулярных к полярной оси [1, 2, 20]. Этот эффект имеет фундаментальное значение в области физики диэлектриков и электрохимии твердых электролитов, для исследования фазовых переходов в материалах [21, 22], а также важен для практического применения. Вызванные приэлектродными процессами ТКЗ следует принимать во внимание, так как они могут вносить ощутимый вклад в суммарный электрический отклик.

Это явление исследовано достаточно подробно для нового функционального материала лантан–галлиевого танталата $La_3Ga_{5,5}Ta_{0,5}O_{14}$ (точечная группа симметрии 32), полярные срезы которого используют для изготовления высокотемпературных датчиков на прямом пьезоэффекте [23—25].

Особый интерес вызывает подробное изучение таких процессов в кристаллах с наличием сегнето– и парафазы, в том числе в области структурного фазового перехода. Для подобных исследований были выбраны хорошо изученные сегнетоэлектрики с низкотемпературными фазовыми переходами: кристаллы сегнетовой соли $NaKC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$ и триглицин сульфата $(CH_2NH_2COOH)_3 \cdot H_2SO_4$ (ТГС), характеристики которых известны и представлены в табл. 1 [26, 27].

Сегнетова соль и ТГС характеризуются сегнетоэлектрическими фазовыми переходами II рода. Кристалл ТГС находится в сегнетофазе при температурах ниже 49 °С, сегнетофаза сегнетовой соли ограничена температурным интервалом от –18 до + 24 °С. В сегнетофазе оба кристалла являются униполярными сегнетоэлектриками.

Цель работы — изучение ТКЗ и их температурных зависимостей в кристаллах сегнетовой соли и ТГС в температурных диапазонах, включающих температуры сегнетоэлектрических фазовых переходов.

Образцы и методы исследования

Исследовали образцы кристаллов ТГС и сегнетовой соли в виде плоскопараллельных пластин, вырезанных перпендикулярно к полярной оси [010].

Таблица 1

Характеристики кристаллов ТГС и сегнетовой соли [26, 27]
[Characteristics of triglycine sulfate and Rochelle salt crystals]

Кристалл	Пространственная и точечная группы симметрии		Полярная ось	$T_{ФП}$, °С	$T_р^*$, °С
	Сегнетофаза	Парафаза			
Сегнетова соль $NaKC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$	$P2_1$ и 2	$P2_12_12_1$ и 222	[010]	–18; + 24	55
Триглицинсульфат $(CH_2NH_2COOH)_3 \cdot H_2SO_4$	$P2_1$ и 2	$P2_1/m$ и $2/m$	[010]	49	150
Обозначения: $T_р$ — температура разложения кристаллов; $T_{ФП}$ — температура фазового перехода.					

В качестве электродных покрытий использовали индиевую фольгу, которую наносили на поверхности образцов при комнатной температуре. Образцы не подвергали предварительной поляризации и другим стимулирующим воздействиям.

Исследование ТКЗ проводили методом токовой спектроскопии [7, 8, 11] с использованием измерителя малых токов ИМТ–05, который обеспечивает измерение тока любой полярности в диапазоне от 10^{-14} до 10^{-6} А, с погрешностью не более ±1,5 %. Образцы помещали между двумя одинаковыми стальными прижимными электродами кристаллодержателя с учетом полярности образцов и устанавливали в термокамеру при комнатной температуре. Процесс испытаний состоял из двух этапов.

I. *Исследования при комнатной температуре.* Первый этап заключался в измерении токов короткозамкнутого образца при $T = 16$ °С (без наличия источника напряжения в сети, кроме самого кристалла). При этом измерении нагрев образца и подача напряжения отсутствуют. Образцы выдерживали в таком режиме до установления стационарного значения ТКЗ.

II. *Нагрев.* Линейный нагрев образцов осуществляли со скоростью 1,5 К/мин до температуры, превышающей температуру фазового перехода, с использованием системы терморегулировки и питания нагревателя. Графики процесса измерения ТКЗ при нагревании образца представлены на рис. 1. В течение всего процесса нагрева происходит регистрация ТКЗ.

Результаты и их обсуждение

Временные зависимости ТКЗ. После помещения образцов в кристаллодержатель наблюдали резкое спадание тока со временем с дальнейшим выходом его на стационарное значение, которое оставалось постоянным достаточно продолжительное время. Процесс спадания ТКЗ со временем (рис. 2) имеет характерную релаксационную зависимость, которую можно разделить на три участка:

– процесс быстрого спадания тока, длящийся несколько минут;

– переходный процесс;

– процесс выхода тока на насыщение, длительность которого неопределенна.

Из рис. 2 видно, что величина тока до выхода на стационарное значение меняется на два порядка и для кристаллов ТГС, и для кристаллов сегнетовой соли: с 10^{-11} до 10^{-13} А и с 10^{-12} до 10^{-14} А соответственно. При повторных измерениях временная зависимость тока не повторяется.

Температурные зависимости ТКЗ сегнетовой соли. Нагрев образцов сегнетовой соли проводили дважды от 16 до 45 °С. Температурные зависимости ТКЗ в сегнетовой соли представлены на рис. 3. При первом нагреве (см. рис. 3, *а*) первоначальное стационарное значение ТКЗ составило $4 \cdot 10^{-14}$ А. В процессе нагрева при $T = 18$ °С ток изменил направление, резко увеличивался, вплоть до $5 \cdot 10^{-12}$ А в области ~(20—22) °С, а затем резко начал уменьшаться. Согласно литературным данным [21, 22], подобные

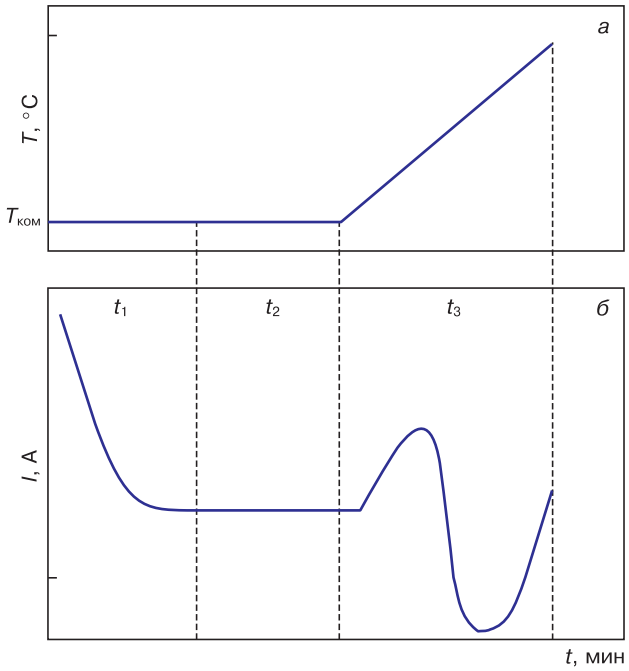

Рис. 1. Графики процесса измерения ТКЗ

Fig. 1. Graphs of the process of measuring short circuit currents

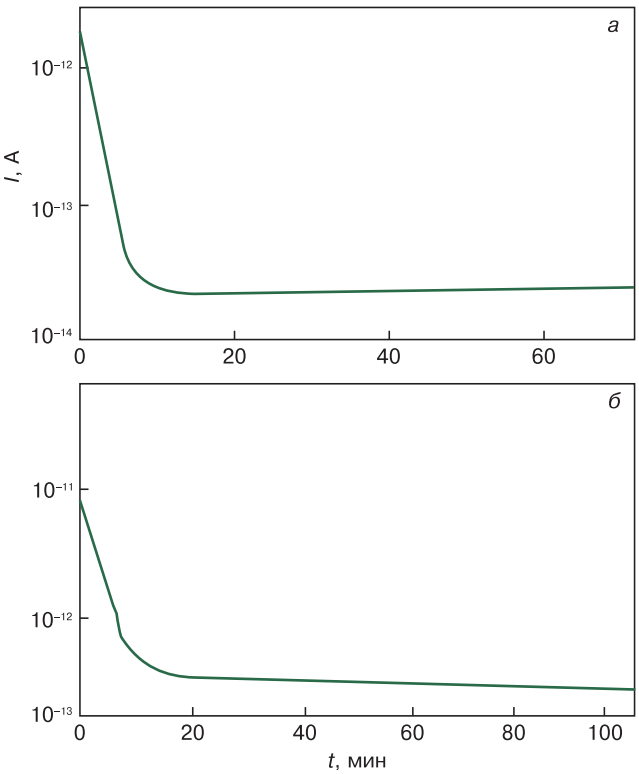

Рис. 2. Временные зависимости ТКЗ в кристаллах сегнетовой соли (*а*) и ТГС (*б*)

Fig. 2. Temporal dependences of short circuit currents in crystals of (*a*) Rochelle salt and (*б*) triglycine sulfate

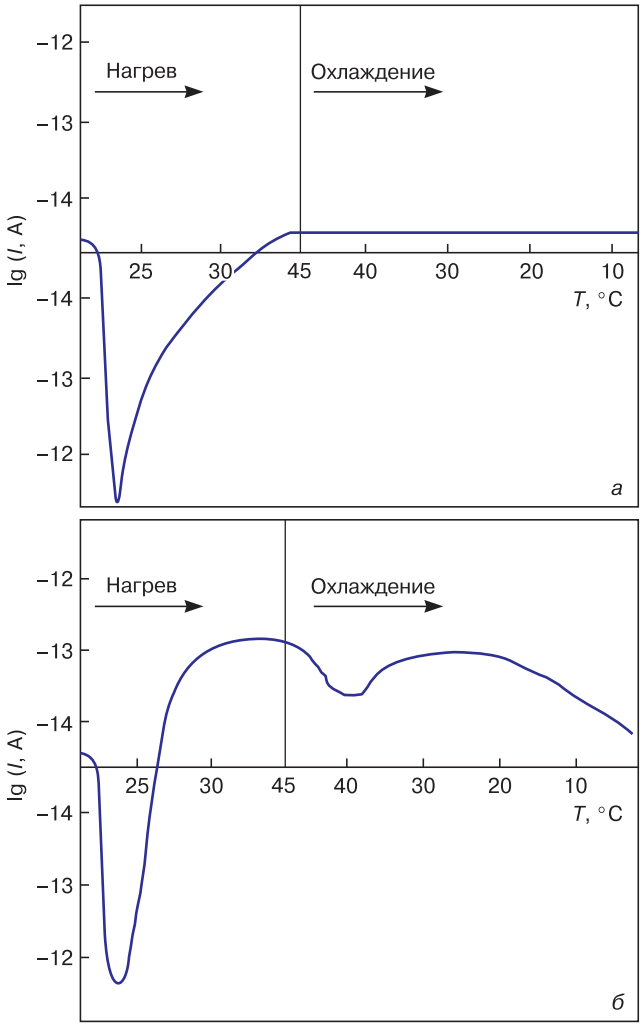

Рис. 3. Температурные зависимости ТКЗ в сегнетовой соли: *а* — первый нагрев; *б* — повторный нагрев

Fig. 3. Temperature dependences of short circuit currents in Rochelle salt: (*а*) first heating; (*б*) reheating

скачкообразные изменения тока в электрохимической ячейке происходят в области фазовых переходов. В сегнетовой соли $T_{ФП}$ = 24 °С. Таким образом, при приближении к этой критической температуре ТКЗ фиксируют фазовый переход. Дальнейший нагрев привел к уменьшению тока, а при T = 37 °С направление вновь изменилось. Ток, достигнув значения $5 \cdot 10^{-14}$ А, оставался постоянным, вплоть до T = 45 °С — максимальной температуры нагрева, обусловленной близостью к $T_р$ = 55 °С. При охлаждении ток не менял направление и величину.

Температурная зависимость ТКЗ при повторном нагреве совпадает с первоначальным нагревом до первой смены направления протекания тока при 18 °С. Далее общий вид зависимости сохраняется, однако, наблюдается несколько отличий. В области ФП наблюдается более широкий пик, при этом значение тока соответствует тому, которое наблюдалось при первоначальном нагреве. Вторая смена направления протекания тока происходит на ~10 °С ниже, чем наблюдалось при первоначального нагреве, при этом ток продолжает увеличиваться до ~10^{-13} А, вплоть до температур ~45 °С. Отличия также наблюдаются в зоне охлаждения. В первую очередь, ток при повторном эксперименте в области охлаждения превышает ток, наблюдавшийся в области охлаждения при первоначальном нагреве, примерно на полтора порядка и составляет ~10^{-13} А. Далее, в области T ~ 40 °С наблюдается снижение тока до ~$5 \cdot 10^{-14}$ А. При снижении температуры до 30 °С ток возвращается к ~10^{-13} А и сохраняет это значение до ~20 °С. Далее наблюдается монотонное уменьшение тока.

Важно отметить, что ток сохраняется во всем интервале нагрева как в сегнетофазе, так и в парафазе. Природа наблюдавшихся токов в сегнето– и парафазах кристаллов сегнетовой соли может быть объяснена следующим образом. В области температур до фазового перехода (в сегнетофазе) наблюдаемые токи определяются, в первую очередь, пироэлектрическим эффектом и возникающими пиротоками $I_п$ (табл. 2), которые по значению соизмеримы с экспериментально полученными токами.

Однако наблюдавшиеся ТКЗ не совпадают полностью по величине с пиротоками, а в зависимости от температурной области или выше, или ниже их на порядок. Таким образом, наблюдавшиеся в сегнетофазе ТКЗ не могут быть обусловлены только лишь пиротоками. В области же парафазы могут наблюдаться остаточные пиротоки, однако, значение их должно быть меньше, чем в сегнетофазе. Поскольку скорость охлаждения не линейна, так как процесс протекает в естественном режиме, то при определяющем вкладе пиротоков наблюдалась бы нелинейная зависимость ТКЗ. Следовательно, вклад остаточных пиротоков в парафазе незначителен. Можно было бы связать возникающие токи с перестройками в водородных связях. Действительно,

Таблица 2

Сопоставление токов короткого замыкания и пиротоков в кристаллах сегнетовой соли и триглицинсульфата

[Comparison of short circuit currents and pyrocurrents in crystals of Rochelle salt and triglycine sulfate]

Кристалл	γ, Кл/см$^2 \cdot$ К$^{-1}$	$I_п$, А	$I_{к.з}$, А	Источник литературы
Сегнетова соль $NaKC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$	$4 \cdot 10^{-10}$	$1 \cdot 10^{-11}$	$5 \cdot 10^{-12}$—10^{-14}	[26]
Триглицинсульфат $(NH_2CH_2COOH)_3 \cdot H_2SO_4$	$4 \cdot 10^{-9}$	$1 \cdot 10^{-10}$	$1 \cdot 10^{-11}$—10^{-13}	[27, 28]

Обозначения: γ — пирокоэффициент; $I_п$— пироток; $I_{к.з}$ — ток короткого замыкания.

при первичном нагреве на температурных зависимостях ТКЗ наблюдаются резкие изменения (смена направления протекания токов) при температурах 18 и 37 °С, т. е. при температурах, близких к температурам перестройки водородных связей 20 и 36 °С. Однако при повторном нагреве подобные изменения наблюдаются только при 18 °С, а при охлаждении не наблюдаются вовсе. Следовательно, вклад в ТКЗ, связанный с перестройками водородных связей, может иметь значение только в области 20 °С.

Таким образом, основной, определяющий вклад в ТКЗ должен быть вызван другими эффектами. На основании результатов исследований приэлектродных процессов в кристаллах иодата лития и модели, объясняющей эти процессы [1, 2, 20], можно утверждать, что таким эффектом является процесс электрохимического разложения на границе кристалла с токопроводящим покрытием и порождаемые им токи $I_{ТЭС}$. Таким образом, можно предполагать, что в сегнетовой соли с индиевыми токопроводящими покрытиями в сегнетофазе протекает два вида токов — пиротоки $I_п$ и токи электрохимического саморазложения $I_{ТЭС}$, которые могут не совпадать по направлению. В случае, когда они сонаправлены, суммарный ток превышает значение пиротоков, а в случае, когда токи имеют противоположные направления, суммарный ток меньше пиротоков. Возникновение ТКЗ в парафазе также может быть объяснено на основании результатов, полученных в работах [1, 2, 20] для кристаллов иодата лития. В том случае, когда образец полярного среза кристалла находится в сегнетоэлектрической фазе, еще до нагрева его до температуры фазового перехода, состояние противоположных сторон полярного среза уже различно из–за анизотропии их химического потенциалов. При нанесении на эти поверхности токопроводящих покрытий на них может выделиться или разное количество, или разные по составу продукты разложения (новые фазы), которые сохраняются и в парафазе, что обуславливает наличие в парафазе ТКЗ, которые по своей природе представляют собой токи электрохимического саморазложения. С другой стороны, сегнетова соль в параэлектрической фазе относится к полярно–нейтральному классу 222. В работе [23] на полярных срезах кристаллов лантан–галлиевого танталата, относящихся к полярно–нейтральному классу 32, исследовали ТКЗ и их температурные зависимости. Методом рентгенофазового анализа было установлено, что на противоположных сторонах полярных срезов образцов при контакте с токопроводящим покрытием образовывались разные продукты электрохимических реакций, которые и обуславливали возникновение ТКЗ электрохимической природы. Аналогично, в сегнетовой соли в парафазе в приповерхностных областях могут протекать или разные электрохимические реакции, или реакции с различными скоростями. В этом случае ТКЗ так же представляют собой $I_{ТЭС}$. Таким образом, можно предположить, что и в сегнетовой соли с индиевыми токопроводящими покрытиями в парафазе наблюдаются только $I_{ТЭС}$.

Температурные зависимости токов короткого замыкания триглицинсульфата

Нагрев образцов ТГС проводили до 80 °С, повторный нагрев — до 110 °С. Температурные зависимости ТКЗ в ТГС представлены на рис. 4. Начальное стационарное значение ТКЗ составило $4 \cdot 10^{-14}$ А. В начале нагрева при $T = 18$ °С резко изменилась величина и направление тока. При $T = 25$ °С ток составил $3 \cdot 10^{-11}$ А, что соизмеримо с пиротоком $I_п = 10^{-11}$ А (см. табл. 2). Далее при нагреве поведение тока носило монотонный характер, при $T = 45$ °С ток $I = 2 \cdot 10^{-11}$ А. Далее в точке Кюри ($T_{ФП} = 49$ °С) ток проходит через резкий пик. При температуре выше 49 °С ток уменьшается, а при $T = 60$ °С меняет направление протекания и далее монотонно увеличивается до температуры нагрева 80 °С. Как и в случае сегнетовой соли, в парафазе значение тока отлично от нуля. При охлаждении после 60 °С ток резко увеличивается на два порядка до максимума ~10^{-11} А в области температуры фазового перехода, затем вновь резко уменьшается до $3 \cdot 10^{-14}$. При дальнейшем охлаждении ток монотонно уменьшался, вплоть до комнатной температуры, сохраняя в итоге практически постоянное значение $3 \cdot 10^{-14}$ А. Повторный нагрев (см. рис. 3, *б*), проведенный до 110 °С, не внес резких изменений в общий характер температурной зависимости, но после $T_с$ спадание тока происходило менее резко, а ток изменил свое направление при T ~ 70 °С, далее наблюдали выход тока на стационарное значение и сохранение его вплоть до 110 °С . При охлаждении до T ~ 75 °С ток сохранял стационарное значение. Вид зависимости при дальнейшем охлаждении повторяет вид первоначального эксперимента.

Как и в случае кристаллов сегнетовой соли, токи в ТГС наблюдаются как в сегнетоэлектрической, так и в параэлектрической фазах. Перестройка водородных связей происходит при 20, 36, 50, 65, 76 °С [10]. Однако, если соотнести эти температуры с видом температурных зависимостей ТКЗ, видно, что изменения на них происходят и при 18 °С, как в сегнетовой соли, и при 50 °С, при этом в ТГС $T_{ФП} = 49$ °С. В области других температур перестройка водородных связей резких переходов на температурных зависимостях ТКЗ не обнаружена. Таким образом, в начале нагрева в области 20 °С наблюдаемые токи определяются в основном токами электрохимического разложения. При дальнейшем нагреве до $T_{ФП}$ наблюдаемые токи являются суммарными пиротоками $I_п$ и токами электрохимического само-

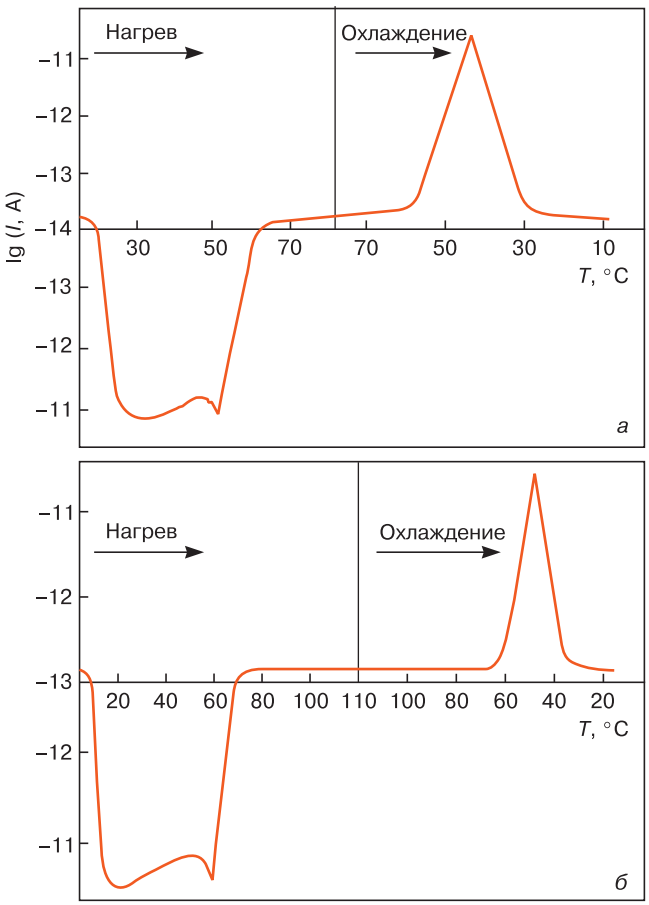

Рис. 4. Температурная зависимость ТКЗ в кристалле ТГС: *а* — первый нагрев; *б* — повторный нагрев

Fig. 4. Temperature dependence of short circuit currents in a triglycine sulfate crystal: (*а*) first heating; (*б*) reheating

разложения $I_{ТЭС}$. При температурах выше температуры сегнетоэлектрического фазового перехода наблюдаемые токи имеют только электрохимическую природу, т. е. являются $I_{ТЭС}$.

Приведенные выше эксперименты показали, что в образцах кристаллов сегнетовой соли и ТГС без предварительных внешних воздействий с симметричными электродами уже при комнатной температуре наблюдаются ТКЗ, которые сохраняются длительное время. При нагреве значение и направление токов меняются. ТКЗ наблюдаются как в сегнето–, так и в парафазе.

Возникновение ТКЗ можно объяснить исходя из следующей электрохимической модели, предложенной в работе [1] для кристаллов иодата лития.

Полярные срезы кристаллов могут быть представлены как электрохимические ячейки с симметричными электродами, типа $М/М_1/Пр_1/Э/Пр_2/М_1/М$ (где М — материал прижимных электродов; $М_1$ — материал токопроводящих покрытий; $Пр_1$, $Пр_2$ — продукты электрохимических реакций; Э — твердый электролит, вырезанный перпендикулярно полярной оси (ТГС, сегнетова соль)). Если рассматривать кристалл между двумя электродами как гальваническую ячейку, то для такой ячейки значение ЭДС можно записать в виде [8]

$$\varepsilon = \varphi^{Пр_1Э} - \varphi^{Пр_2Э} + \varphi^{Пр_1Пр_2} = E_2 - E_1, \qquad (2)$$

где E — электродный потенциал i–го электрода; φ — гальвани–потенциал на соответствующих границах.

Таким образом, короткозамкнутый полярный кристалл оказывается существенно неравновесным — в короткозамкнутом состоянии эти процессы могут наблюдаться сколь угодно долго, вплоть до полного разложения кристалла. Скорости приэлектродных процессов на противоположных поверхностях полярного среза различны, а суммарные реакции могут ускоряться, если есть возможность передачи электронов через внешнюю цепь, т.е. при коротком замыкании. Нагрев кристалла также приводит к дополнительной интенсификации процесса. В результате градиента электрохимических потенциалов и температурного поля в такой электрохимической ячейке возникает ЭДС, что порождает ТКЗ.

Заключение

В кристаллах полярных классов с низкотемпературными фазовыми переходами: сегнетова соль $NaKC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$, ТГС $(CH_2 \cdot NH_2 \cdot COOH)_3 \cdot H_2SO_4$ даже без внешних воздействий при нанесении симметричных электродов наблюдали ТКЗ во всем температурном интервале от комнатной температуры до температуры разложения, как в сегнетоэлектрической, так и в параэлектрической фазах. При комнатной температуре установлено наличие ТКЗ, которые сохраняются достаточно долго, что объясняется электрохимическими явлениями в приповерхностных слоях, т. е. это — токи электрохимического саморазложения.

При нагреве от комнатной температуры до температуры Кюри идет конкуренция двух процессов: пиротоков и токов электрохимического саморазложения, а при температурах выше температуры Кюри наблюдаемые токи имеют только электрохимическую природу. В области температур фазовых переходов наблюдается резкое изменение направления протекания токов.

На основании экспериментальных результатов, изложенных выше, показано, что протекание ТКЗ через образцы полярных срезов кристаллов сегнетовой соли и ТГС обусловлено наличием собственной ЭДС, возникшей в результате электрохимического саморазложения противоположных поверхностей срезов образцов при контакте с токопроводящим покрытием вследствие анизотропии этих сторон.

Библиографический список

1. Блистанов А. А., Козлова, Н. С., Гераськин В. В. Влияние поверхностных состояний на особенности фазовых превращений

и формирование структурных дефектов в кристаллах иодата лития // Изв. вузов. Цветная металлургия. 1996. № 4. С. 66—71.

2. Blistanov A. A., Kozlova N. S., Geras'kin V. V. The phenomenon of electrochemical self–decomposition in polar dielectrics // Ferroelectrics. 1997. V. 198, Iss. 1. P. 61—66. DOI: 10.1080/00150199708228338

3. Zhu Yong, Zhang Dao–Fan, Xu Zheng–Yi. The electrical properties of $KLiSO_4$ single crystals // Acta Phys. Sin. 1982. V. 31, Iss. 8. P.1073—1079. (In Chin.). DOI: 10.7498/aps.31.1073

4. Juhasz C., Gil–Zambrano J. L. Spontaneous electric currents from nylon films // J. Phys. D: Appl. Phys. 1982. V. 15, N 2. P. 327—336. DOI: 10.1088/0022-3727/15/2/019

5. Sharma R., Sud L. V. Temperature–dependent currents in unpolarised poly(vinyl alcohol) // J. Phys. D: Appl. Phys. 1981. V. 14, N 9. P. 1671—1676. DOI: 10.1088/0022-3727/14/9/015

6. Srivastava J. P., Shrivastava S. K., Srivastava A. P. Thermally stimulated discharge currents from unpoled iodine doped polyvinylacetate // Jpn. J. Appl. Phys. 1981. V. 20, N 12. P. 2439—2442. DOI: 10.1143/JJAP.20.2439

7. Гороховатский Ю. А., Бордовский Г. А. Термоактивационная токовая спектроскопия высокоомных полупроводников и диэлектриков. М.: Наука, 1991. 248 с.

8. Чеботин В. Н., Перфильев М. В. Электрохимия твердых электролитов. М.: Химия, 1978. 312 с.

9. Иона Ф., Широне Д. Сегнетоэлектрические кристаллы. М.: Мир, 1965. 555 с.

10. Гаврилова Н. Д., Малышкина И. А. Влияние изменений в структуре сетки водородных связей воды на электрофизические свойства систем «матрица–вода» при ступенчатом нагреве // Вестник Московского университета. Сер. 3. Физика. Астрономия. 2018. № 6. С. 74—80.

11. Гороховатский Ю. А. Основы термоактивационного анализа. М.: Наука, 1981. 152 с.

12. Масловская А. Г. Исследование распределения поляризации в сегнетоэлектрических кристаллах на основе решения обратной задачи пироэффекта // Физико–математические науки. Физика. 2012. № 3 (23). С. 114—122.

13. Novik V. K., Gavrilova N. D. Low–temperature pyroelectricity // Phys. Solid State. 2000. V. 42, Iss. 6. P. 991—1008. DOI: 10.1134/1.1131338

14. Golitsyna O. M., Drozhdin S.N., Nikishina A. I. Polarization relaxation in Rochelle salt crystals // Phys. Solid State. 2007. V. 49, Iss. 10. P. 1953—1956. DOI: 10.1134/S106378340710023X

15. Novikov V. N., Novik V. K., Esengaliev A. B., Gavrilova N. D. Point defects and singularities of the low–temperature (T < 15 K) behavior of the pyroelectric coefficient and the spontaneous polarization of TGS, $LiTaO_3$ and $LiNbO_3$ // Ferroelectrics. 1991. V. 118, Iss. 1. P. 59—69. DOI: 10.1080/00150199108014745

16. Bogomolov A. A., Dabizha T. A., Malyshkina O. V. Nonlinear pyroeffect in unipolar DTGS crystals // Ferroelectrics. 1996. V. 186, Iss. 1. P. 1—4. DOI:10.1080/00150199608218019

17. Малышкина О. В. Пространственное распределение поляризации и пироэлектрический эффект в сегнетоактивных материалах: дисс. ... д–ра физ.–мат. наук. Воронеж, 2009. 260 с.

18. Drozhdin S. N., Golitsyna O. M., Nikishina A. I., Kostsov A. M. Pyroelectric and dielectric properties of triglycine sulphate with an impurity of phosphorus (TGSP) // Ferroelectrics. 2008. V. 373, Iss. 1. P. 93—98. DOI: 10.1080/00150190802408804

19. Орешкин П. Т. Физика полупроводников и диэлектриков. М.: Высшая школа, 1977. 448 с.

20. Блистанов А. А., Козлова Н. С., Гераськин В. В. Явление электрохимического разложения полярных диэлектрических кристаллов (диплом № 216) / Сб. кратких описаний научных открытий. М.: Российская академия естественных наук, 2002. Вып. 2. С. 20.

21. Делимарский Ю. К., Марков Б. Ф. Электрохимия расплавленных солей. М.: Химия, 1960. 325 с.

22. Михайлова А. М. , Укше Е. А. Электрохимические цепи с твердыми электролитами в системе серебро–комплексный йодный электрод // Электрохимия. 1987. Т. 23, № 5. С. 685—688.

23. Buzanov O. A., Zabelina E. V., Kozlova N. S., Sagalova T. B. Near–electrode processes in lanthanum–gallium tantalate crystals // Crystallogr. Rep. 2008. V. 53, N 5. P. 853—857. DOI: 10.1134/S1063774508050210

24. Kozlova A. P., Kozlova N. S., Anfimov I. M., Kiselev D. A., Bykov A. S. Lanthanum–gallium tantalate crystals and their electrophysical characterization // J. Nano– Electron. Phys. 2014. V. 6, N 3. P. 03034–1—03034–4.

25. Kozlova N. S., Buzanov O. A. Kozlova A. P., Anfimov I. M. Lanthanum–gallium tantalate crystals: surface processes and their effect on electrophysical properties // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. 2015. V. 80. P. 012017–1—012017–4. DOI: 10.1088/1757-899X/80/1/012017

26. Желудев И. С. Физика кристаллических диэлектриков. М.: Наука, 1968. 464 с.

27. Переломова Н. В., Тагиева М. М. Кристаллофизика. Сборник задач с решениями. М.: МИСиС, 2013. 408 с.

28. Рез И. С., Поплавко Ю. М. Диэлектрики. Основные свойства и применение в электронике. М.: Радио и связь, 1989. 288 с.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках Государственного задания вузу № 3.2794.2017/4.6, № 11.5583.2017/ИТР (11.5583.2017/7.8), № 11.6181.2017/ИТР (11.6181.2017/7.8). Исследования проведены в МУИЛ Полупроводниковых материалов и диэлектриков «Монокристаллы и заготовки на их основе» (ИЛМЗ) НИТУ «МИСиС».

Статья поступила в редакцию 16 января 2019 г.

Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronics Engineering. 2018, vol. 21, no. 3, pp. 146—155.
DOI: 10.17073/1609-3577-2018-3-146-155

Features of manifestation of surface electrochemical processes in ferroelectric crystals with low–temperature phase transitions

N. S. Kozlova[1,§], E. V. Zabelina[1], M. B. Bykova[1], A. P. Kozlova[1]

[1] ***National University of Science and Technology MISiS,*** *4 Leninskiy Prospekt, Moscow 119049, Russia*

Abstract. The process of short circuit current behaviour in crystals with low–temperature phase transitions Rochelle salt $NaKC_4H_4O_6 \bullet 4H_2O$ and triglycine sulfate $(CH_2 \bullet NH_2 \bullet COOH)_3 \bullet H_2SO_4$ was studied. The investigations were carried out on samples of polar cuts without preliminary polarization with symmetrical indium conductive coatings. Short–circuit currents which persist for a rather long time were observed on all samples already at room temperature. The phenomenon of current decay with time was observed. The temperature dependences of short–circuit currents were obtained in the temperature range 17—45 °C for Rochelle salt, in the temperature range 17—110 °C for triglycine sulfate. Short–circuit currents are observed in these crystals both in the ferroelectric phase and in the paraphase. It is shown that in a ferroelectric phase, the total short–circuit current is determined by the competing processes — pyro–currents and currents of electrochemical decomposition. In the paraphase, the short–circuit currents are the currents of electrochemical self–decomposition. Based on the experimental results obtained in this work, it was shown that the flow of short–circuit currents through the samples of polar sections of crystals of Rochelle salt and triglycine sulfate is due to the presence of its own EMF resulting from electrochemical self–decomposition of the opposite surfaces of the polar sections of the samples in contact with conductive coatings due to anisotropy of these surfaces. A model of electrochemical self–decomposition in such crystals is proposed.

Keywords: polar classes, ferroelectrics, triglycine sulfate, Rochelle salt, low–temperature ferroelectric phase transition, pyroelectric effect, short–circuit currents

References

1. Blistanov A. A., Kozlova N. S., Geraskin V. V. The influence of surface states on the features of phase transformations and the formation of structural defects in lithium iodate crystals. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Tsvetnaya metallurgiya = Russian Journal of Non–Ferrous Metals*., 1996, no. 4, pp. 66—71. (In Russ.)

2. Blistanov A. A., Kozlova N. S., Geras'kin V. V. The phenomenon of electrochemical self–decomposition in polar dielectrics. *Ferroelectrics*, 1997, vol. 198, no. 1, pp. 61—66. DOI: 10.1080/00150199708228338

3. Zhu Yong, Zhang Dao–Fan, Xu Zheng–Yi. The electrical properties of $KLiSO_4$ single crystals. *Acta Phys. Sin*., 1982, vol. 31, no. 8, pp.1073—1079. (In Chin.). DOI: 10.7498/aps.31.1073

4. Juhasz C., Gil–Zambrano J. L. Spontaneous electric currents from nylon films. *J. Phys. D: Appl. Phys*., 1982, vol. 15, no. 2, pp. 327—336. DOI: 10.1088/0022-3727/15/2/019

5. Sharma R., Sud L. V. Temperature–dependent currents in unpolarised poly(vinyl alcohol). *J. Phys. D: Appl. Phys*., 1981, vol. 14, no. 9, pp. 1671—1676. DOI: 10.1088/0022-3727/14/9/015

6. Srivastava J. P., Shrivastava S. K., Srivastava A. P. Thermally stimulated discharge currents from unpoled iodine doped polyvinylacetate. *Jpn. J. Appl. Phys*., 1981, vol. 20, no. 12, pp. 2439—2442. DOI: 10.1143/JJAP.20.2439

7. Gorokhovatsky Yu. A. *Termoaktivatsionnaya tokovaya spektroskopiya vysokoomsnykh poluprovodnikov i dielektrikov* [Thermal activation current spectroscopy of high–ohm semiconductors and dielectrics]. Moscow: Nauka, 1991, 248 p. (In Russ.)

8. Chebotin V. N. Perfil'yev M. V. *Elektrokhimiya tverdykh elektrolitov* [Electrochemistry of solid electrolytes]. Moscow: Khimiya, 1978, 312 p. (In Russ.)

9. Jona F., Shirane G. *Segnetoelektricheskiye kristally* [Ferroelectric crystals]. Moscow: Mir, 1965, 555 p. (In Russ.)

10. Gavrilova N. D., Malyshkina I. A. The influence of changes in the structure of hydrogen bonds of water on the electrophysical properties of matrix–water systems in stepwise heating. *Moscow University Physics Bulletin*., 2018, no. 6, pp. 74—80. (In Russ).

11. Gorokhovatsky Yu. A. *Osnovy termoaktivatsionnogo analiza* [Basics of thermo–activation analysis]. Moscow: Nauka, 1981, 152 p. (In Russ.)

12. Maslovskaya A. G. Study of the polarization distribution in ferroelectric crystals based on the solution of the inverse pyroelectric problem. *Physics and mathematics. Physics. = Fiziko–matematicheskiye nauki. Fizika*, 2012, no. 3, pp. 114—122. (In Russ.)

13. Novik V. K., Gavrilova N. D. Low–temperature pyroelectricity. *Phys. Solid State*, 2000, vol. 42, no. 6, pp. 991—1008. DOI: 10.1134/1.1131338

14. Golitsyna O. M., Drozhdin S.N., Nikishina A. I. Polarization relaxation in Rochelle salt crystals. *Phys. Solid State*, 2007, vol. 49, no. 10, pp. 1953—1956. DOI: 10.1134/S106378340710023X

15. Novikov V. N., Novik V. K., Esengaliev A. B., Gavrilova N. D. Point defects and singularities of the low–temperature ($T < 15$ K) behavior of the pyroelectric coefficient and the spontaneous polarization of TGS, $LiTaO_3$ and $LiNbO_3$. *Ferroelectrics*, 1991, vol. 118, no. 1, pp. 59—69. DOI: 10.1080/00150199108014745

16. Bogomolov A. A., Dabizha T. A., Malyshkina O. V. Nonlinear pyroeffect in unipolar DTGS crystals. *Ferroelectrics*, 1996, vol. 186, no. 1. pp. 1—4. DOI:10.1080/00150199608218019

17. Malyshkina O. V. Spatial distribution of polarization and pyroelectric effect in ferroactive materials. Diss. ... Dr. Sci. (Phys.–Math.). Voronezh, 2009. 260 p. (In Russ.)

18. Drozhdin S. N., Golitsyna O. M., Nikishina A. I., Kostsov A. M. Pyroelectric and dielectric properties of triglycine sulphate with an impurity of phosphorus (TGSP). *Ferroelectrics*, 2008, vol. 373, no. 1, pp. 93—98. DOI: 10.1080/00150190802408804

19. Oreshkin P.T. *Fizika poluprovodnikov i dielektrikov* [Physics of semiconductors and dielectrics]. Moscow: Vysshaya shkola, 1977, 448 p. (In Russ.)

20. Blistanov A. A., Kozlova N. S., Geraskin V. V. Yavleniye elektrokhimicheskogo razlozheniya polyarnykh dielektricheskikh kristallov [Phenomenon of Electrochemical Decomposition of Polar Dielectric Crystals. Scientific Discoveries]. *Sb. kratkikh opisanii nauchnykh otkrytii = Collection of brief descriptions of scientific discoveries*. Moscow: Rossiiskaya akademiya estestvennykh nauk, 2002. p. 20. (In Russ.)

21. Delimarsky Yu. K., Markov B. F. *Elektrokhimiya rasplavlennykh soley* [Electrochemistry of molten salts]. Moscow: Khimiya, 1960, 325 p. (In Russ.)

22. Mikhailova A. M., Ukshe E. A. Electrochemical circuits with solid electrolytes in a silver–complex iodine electrode system.

Information about authors:
Nina S. Kozlova[1,§]: Cand. Sci. (Phys.–Math.), Head of Laboratory (kozlova_nina@mail.ru); **Evgeniya V. Zabelina[1]:** Cand. Sci. (Phys.–Math.), Leading Engineer (zabelina.ev@misis.ru); **Marina B. Bykova[1]:** Leading Engineer (xxxmarinaxxx08@mail.ru); **Anna P. Kozlova[1]:** Leading Engineer (kozlova.ap@misis.ru)

§ Corresponding author

Elektrokhimiya = Russian Electrochemistry, 1987, vol. 23, no. 5, pp. 685—688. (In Russ.)

23. Buzanov O. A., Zabelina E. V., Kozlova N. S., Sagalova T. B. Near–electrode processes in lanthanum–gallium tantalate crystals. *Crystallogr. Rep.*, 2008, vol. 53, no. 5, pp. 853—857. DOI: 10.1134/S1063774508050210

24. Kozlova A. P., Kozlova N. S., Anfimov I. M., Kiselev D. A., Bykov A. S. Lanthanum–gallium tantalate crystals and their electrophysical characterization. *J. Nano– Electron. Phys.*, 2014, vol. 6, no. 3, pp. 03034–1—03034–4.

25. Kozlova N. S., Buzanov O. A. Kozlova A. P., Anfimov I. M. Lanthanum–gallium tantalate crystals: surface processes and their effect on electrophysical properties. *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*, 2015, vol. 80, pp. 012017–1—012017–4. DOI: 10.1088/1757-899X/80/1/012017

26. Zheludev I. S. *Fizika kristallicheskikh dielektrikov* [Physics of crystalline dielectrics]. Moscow: Nauka, 1968, 464 p. (In Russ.)

27. Perelomova N. V., Tagiyeva M. M. *Kristallofizika. Sbornik zadach s resheniyami* [Crystal Physics. Collection of problems with solutions]. Moscow: MISiS, 2013. 408 p. (In Russ.)

28. Rez I. S., Poplavko Yu. M. *Osnovnyye svoystva i primeneniye v elektronike* [Dielectrics. Basic properties and applications in electronics]. Moscow: Radio i svyaz, 1989, 288 p. (In Russ.)

Acknowledgememt. *This work was financially supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation as part of the State Assignment to the Higher Educational Institution No. 3.2794.2017/4.6, No. 11.5583.2017/ИТР (11.5583.2017/7.8), No. 11.6181.2017/ИТР (11.6181.2017/7.8) The studies were carried out at the Interdepartmental Training and Testing Laboratory of Semiconductor Materials and Dielectrics «Single Crystals and Stock on their Base» of the National University of Science and Technology MISiS.*

Received January 16, 2019