

# МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И ТЕХНОЛОГИЯ. ДИЭЛЕКТРИКИ

MATERIALS SCIENCE AND TECHNOLOGY. DIELECTRICS

Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2020. Т. 23, № 2 С. 99—108.  
DOI: 10.17073/1609-3577-2020-2-99-108

УДК 537.226;621.315.61

## Технология термостимулированной диагностики анизотропии и оптических осей кристаллов

© 2020 г. В. М. Тимохин<sup>1,2,§</sup>, В. М. Гармаш<sup>3</sup>, В. А. Теджетов<sup>2</sup>

<sup>1</sup> *Государственный морской университет имени адмирала Ф. Ф. Ушакова,  
просп. Ленина, д. 93, Новороссийск, 353918, Россия*

<sup>2</sup> *Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»,  
Ленинский просп., д. 4, Москва, 119049, Россия*

<sup>3</sup> *Научно–технологический центр уникального приборостроения РАН,  
ул. Бутлерова, д. 15, Москва, 117342, Россия*

**Аннотация.** Для осуществления технологии термостимулированной диагностики анизотропии и оптических осей кристаллов образец выдерживают при температуре, не превышающей температуру плавления, к образцу прикладывают электрическое поле, не превышающее поле пробоя, производят поляризацию в течение времени, большего времени релаксации при данной температуре. После этого, не отключая электрического поля, производится охлаждение до температуры жидкого азота, затем поле отключают, осуществляют линейный нагрев образца до температуры выше температуры поляризации и исследуют спектры термостимулированной деполяризации (ТСТД), полученные продольно и перпендикулярно оптической оси шестого порядка  $S_6$  кристалла. При сравнении полученных спектров определяют наличие анизотропии, а по величине и наличию максимумов ТСТД определяют направление оптических осей.

Предлагаемая технология дает возможность определять не только наличие анизотропии и направление оптических осей, но и качество оптических кристаллических материалов. Применение методов исследования термостимулированных токов деполяризации позволило решить поставленные задачи и заложить основу технологии диагностики анизотропии и оптических осей в кристаллических материалах.

**Ключевые слова:** диагностика, кристаллические материалы, анизотропия, оптические оси, термостимулированные токи

### Введение

Кристаллы иодата лития имеют уникальные оптические, электрические, пьезоэлектрические и пьезоэлектрические свойства и применяются в качестве удвоителя частоты коротковолнового излучения ряда полупроводниковых лазеров, применяемых для лазерной проводки судов.

Цель работы — разработка технологии термостимулированной диагностики анизотропии и оптических осей кристаллов. Актуальность исследований связана с необходимостью создания экспресс-диагностики анизотропии и оптических осей кристаллических лазерных материалов, применяемых как на морских судах, так и на береговых предприятиях, особенно работающих при низких температурах.

### Теория термостимулированных токов деполяризации

Сущность метода термостимулированной деполяризации (ТСТД) заключается в неизотермической

Тимохин Виктор Михайлович<sup>1,2,§</sup> — канд. физ.-мат. наук, e-mail: t.v.m@inbox.ru; Гармаш Владимир Михайлович<sup>3</sup> — доктор техн. наук, профессор, e-mail: garmash1@mail.ru; Теджетов Валентин Алексеевич<sup>2</sup> — ведущий инженер программист, e-mail: vtedzhetov@imet.ac.ru

§ Автор для переписки

электрической релаксации заряженных частиц, обусловленная тем, что при изменении температуры образца по определенному закону обеспечивается переход вещества из неравновесного состояния в равновесное. При этом излучается энергия, что может быть зарегистрировано по измерению проводимости, термостимулированных токов деполяризации, термостимулированной люминесценции и т. д. По зависимости плотности тока от температуры можно определять энергетические характеристики электрофизических процессов в образце. Первые разработки метода появились в конце 60-х годов XX в. в работах С. Буччи, Р. Фиши и др. [1, 2].

Теоретические модели термостимулированных токов деполяризации (ТСТД) были разработаны в работе [3]. Однако практически методы ТСТД начали применяться только в 80-х годах для исследования льда [4]. Метод ТСТД значительно информативней метода измерения диэлектрических потерь  $\text{tg } \delta$  и  $\epsilon^*$ , имеет более высокую разрешающую способность и точность измерений (как минимум на два порядка) [5].

Измерение термостимулированных токов деполяризации осуществляется следующим образом. Подготовленный образец помещается между электродами, изотермически выдерживается при определенной температуре поляризации  $T_p$ , к нему прикладывается электрическое поле  $E_p$  и образец поляризуется в течение времени  $t_p$ , то есть в нем создается неоднородное распределение носителей заряда и анизотропная ориентация полярных молекул. Электрическое поле приводит также к миграции свободных носителей заряда. Закрепление смещенных на макрорасстояние зарядов может

происходить как у электродов (приэлектродная поляризация), так и внутри кристалла. Поляризованный объект быстро охлаждается без отключения электрического поля  $E_p$  до температуры  $T_0$  (в нашем случае жидкого азота, т. е. 77 К), в результате чего поляризованное состояние сохраняется в течение длительного времени, а время релаксации сильно возрастает. Затем электрическое поле отключается, образец замыкается на измерительный прибор В7-30 и нагревается с постоянной скоростью, при этом во внешней цепи возникает деполяризационный ток и на спектре ТСТД появляется максимум, обусловленный данным типом дефектов.

### Способы расчета параметров дефектов по спектрам термостимулированных токов деполяризации

**Определение концентрации заряда.** Для определения полного деполяризационного заряда производится интегрирование площади под кривой  $I = f(T)$  [5], которая пропорциональна концентрации данного типа заряда (рис. 1, а). В этом случае концентрация заряженных дефектов, ответственных за появление данного максимума ТСТД, определяется по формуле

$$n = \int_{T_0}^{\infty} \frac{j(T)}{\beta d} dT, \quad (1)$$

где  $\beta = dT/dt$  — скорость нагрева образца;  $d$  — толщина образца;  $j$  — плотность тока.

### Определение энергии активации.

**Способ Гарлика–Гибсона [5] (способ начального подъема).** Способ начального подъема основан на

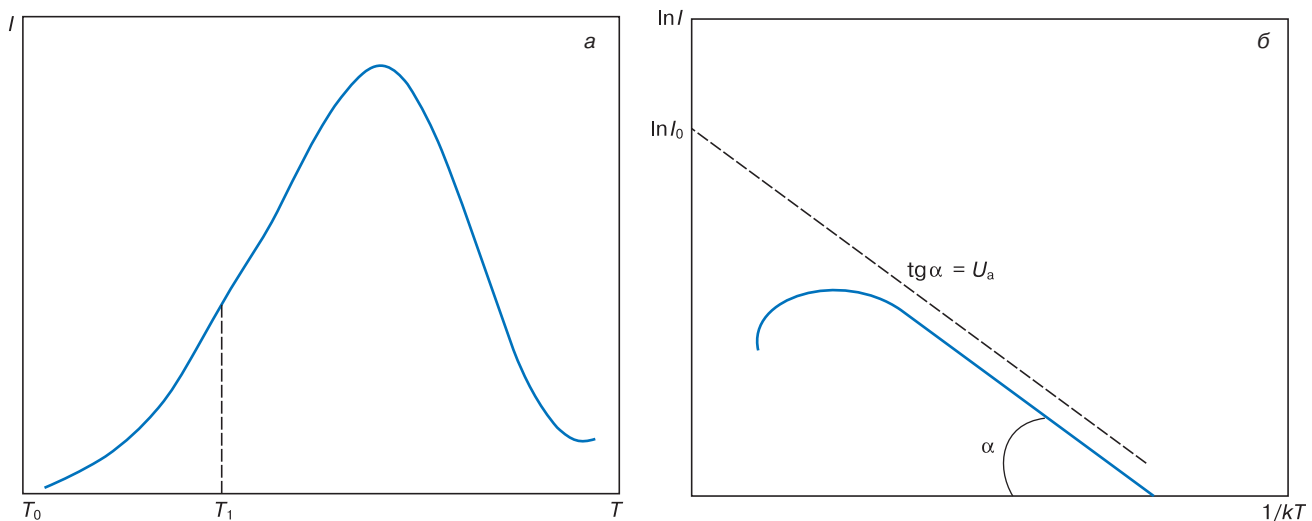


Рис. 1. Определение параметров дефектов по кривым ТСТД по способу Гарлика–Гибсона: а — температурная зависимость ТСТД в режиме линейного нагрева; б — кривая ТСТД в координатах Аррениуса с областью начального подъема

Fig. 1. Determination of the parameters of defects according to the thermally stimulated depolarization curves by the Garlick–Gibson method:

(a) temperature dependence of thermally stimulated depolarization in linear heating mode; (b) thermally stimulated depolarization curve in Arrhenius coordinates with a region of initial rise

том, что при низких температурах (порядка температуры жидкого азота) на начальном участке кривые тока ТСД независимо от характера кинетики релаксационного процесса имеют вид

$$I(T) = I_0 \exp\left(\frac{U_a}{kT}\right). \quad (2)$$

Из формулы (2) видно, что начальный участок тока ТСД в координатах Аррениуса ( $\ln I \sim 1/kT$ ) представляет собой прямую линию в соответствии с рис. 1, б, что позволяет графически определить энергию активации электрически активных дефектов с точностью 5 %.

**Способ частичной термоочистки.** Данный способ впервые был предложен в работе [3]. В изученных нами кристаллах количество релаксаторов достигает 5—6 видов. Это значит, что на спектре ТСТД происходит наложение ряда максимумов. Поэтому необходимо выделять каждый максимум, чтобы получить начальный подъем и спад, то есть подавить низкотемпературный пик ТСТД, предшествующий исследуемому. Для этого поляризованный образец нагревают от  $T_0 = 77$  К до температуры, превышающей температуру подавляемого максимума  $T_m$  на 10 К. Затем образец быстро охлаждается до температуры, при которой ток практически спадает до нуля в соответствии с рис. 2. После этого производится линейный нагрев с той же скоростью. При этом низкотемпературный максимум исчезает и образуется начальный подъем следующего максимума, позволяющий рассчитать параметры дефекта, ответственного за появление данного максимума.

### Объекты и методы исследований

В процессе работы научные результаты получены с использованием методов исследования термостимулированных токов деполяризации, электропроводности и термостимулированной люминесценции (ТСЛ). Применяемая аппаратура и оборудова-

ние: электронный вольтметр–электрометр В7–30, вольтметр В7–21, источники стабилизированного напряжения, импеданс–метры ВМ–538 и ВМ–507, сосуды Дьюара с жидким азотом, рентгеновская установка УРС–2,0, экспериментальная установка.

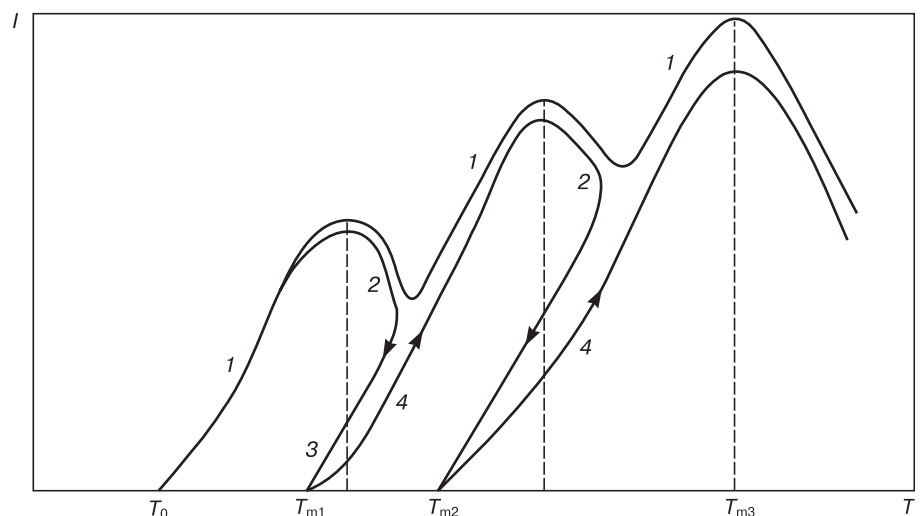
В качестве объектов исследований использовались кристаллы иодата лития  $\alpha$ -LiIO<sub>3</sub> (гексагональной сингонии, точечная группа  $C_6$ ), выращенные методом открытого испарения в H<sub>2</sub>O, а также природные пластинчатые кристаллы слюды мусковита KAl<sub>2</sub>[AlSi<sub>3</sub>O<sub>10</sub>](OH)<sub>2</sub> (моноклинной сингонии, точечная группа  $2/m$  — призматическая), являющиеся основой для изготовления электроизоляционных материалов типа миканита, микафолий. Выбор этих объектов исследований был не случаен, так как все они обладают водородными связями. Для исследований были выпилены, отшлифованы и отполированы несколько образцов толщиной 1—5 мм.

Для проведения эксперимента нами была разработана и изготовлена универсальная установка, защищенная патентом [6] и использованная при работе по гранту РФФИ 18–32–00656. Измерения осуществлялись в интервале температур 77—473 К и диапазоне частот электрического поля 1—10<sup>8</sup> Гц. Конструкция стационарного устройства имеет следующие основные части (рис. 3). На стальном основании 1 крепится вакуумный экранирующий колпак 3 из нержавеющей стали. Полый нижний электрод 4 крепится к основанию при помощи приваренных к крышке 5 трубок 6 и 7 для ввода и вывода паров жидкого азота, которые крепятся на основании при помощи фторопластовых прокладок 24 и прижимных гаек 25. На нижней поверхности крышки нижнего электрода 4 расположена спираль нагревателя 8, помещенная в кварцевые трубки и питаемая постоянным током.

Внутри электрода 4 с помощью пружин 10 закреплен сменный ультразвуковой преобразователь 11 с выводом 12 на УЗГ. Образец 13 с охранным 14 и измерительным 15 электродами помещался на

Рис. 2. Способ частичной термоочистки для токов ТСД: 1 — линейный нагрев; 2, 3, 4 — режим частичной термоочистки

Fig. 2. Method of partial thermal cleaning for thermally stimulated depolarization currents: (1) linear heating; (2, 3, 4) partial thermal cleaning mode



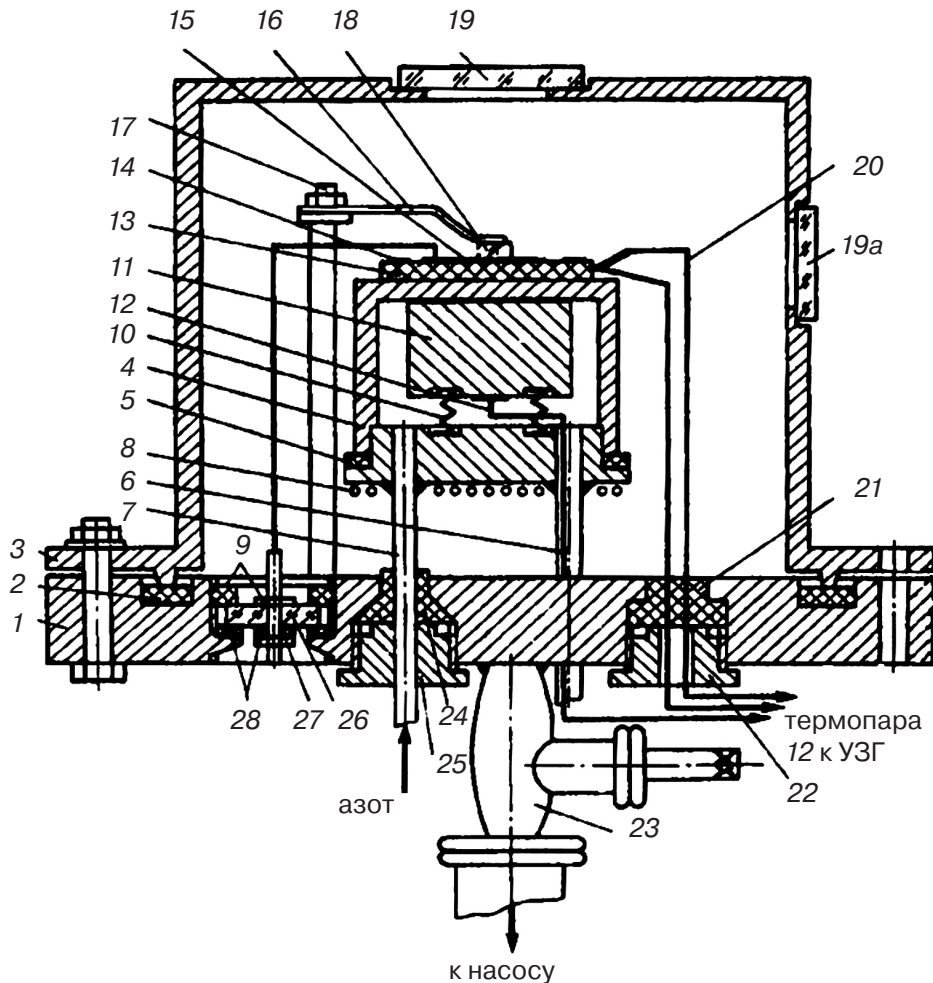


Рис. 3. Многофункциональное устройство для исследования физико-технических характеристик полупроводников, диэлектриков и электроизоляционных материалов

Fig. 3. Multifunctional device for studying the physical and technical characteristics of semiconductors, dielectrics and electrical insulating materials

нижний полый электрод 4 и слегка прижимался при помощи тонкой пластинчатой пружины 16, закрепленной на изолированной стойке 17 и пластинки из плавленного кварца 18. Вакуумный электрический ввод собран на основе пластинки 26 из плавленного кварца с отверстием в центре для ввода контакта 27.

Скорость естественного нагрева образца как правило принималась 0,5—1,0 К/мин. Внутри установки обеспечивалось давление около  $10^{-3}$ — $10^{-4}$  мм. рт. ст. при помощи форвакуумного и диффузионного насосов через штуцер 23. Для облучения материала и регистрации его излучения на ФЭУ в вакуумном экранирующем колпаке выполнены окна 19 и 19а. Температура измеряется посредством двух дифференциальных хромель-копелевых термопар 20 на нижнем и верхнем электродах через разъем 21 и прижимной гайки 22. Вакуумный электрический ввод собран на основе пластинки 26 из плавленного кварца с отверстием в центре для ввода контакта 27. Погрешность измерений на данном устрой-

стве составляет: по току  $\pm 1 \cdot 10^{-15}$  А, по  $\text{tg } \delta$  при  $\text{tg } \delta \geq 5 \cdot 10^{-4}$  — 5 %, при  $1 \cdot 10^{-4} \leq \text{tg } \delta < 5 \cdot 10^{-4}$  — 10—30 %, по емкости — 2 %.

#### Экспериментальные результаты и их обсуждение

В работе [7] описан «Способ определения положения оптической оси фазовой анизотропной кристаллической пластинки  $\lambda/4$ ». Способ осуществляют с помощью оптической системы, содержащей установленные перпендикулярно ее оси системы поляризатор, исследуемую фазовую анизотропную кристаллическую пластинку  $\lambda/4$ , фазовый компенсатор, анализатор, скрещенный с поляризатором. Путем поворота исследуемой кристаллической пластинки вокруг оси оптической системы получают коноскопическую картину в виде светлого «мальтийского креста». Положение оптической оси в плоскости входной грани исследуемой фазовой анизотропной кристаллической пластинки  $\lambda/4$  определяют по ее

параллельности с линией, соединяющей две черные точки в коноскопической картине. Однако этот способ не позволяет определять наличие явления анизотропии, так как здесь берется заведомо анизотропный кристалл. Из работы [8] также известен «Способ определения вида дефектов, их количества, энергии активации, времени релаксации, активационных объемов дефектов кристаллической решетки диэлектриков и полупроводников...», заключающийся в измерении ТСТД в свободном и сжатом состоянии материала. Однако этот способ не применим для диагностики анизотропии так как в сжатом состоянии кристаллы деформируются, их толщина и структура изменяются, что искажает результаты измерений.

Наиболее близким по технической сущности и достигаемому результату является «Способ определения температуры появления туннельного эффекта в диэлектриках и электроизоляционных материалах» [9], заключающийся в том, что для исследуемого материала получают спектр ТСТД и определяют энергию активации и при наличии низкотемпературного максимума № 1 ТСТД судят о наличии туннельного эффекта в образце. Затем снимают спектр тангенса угла диэлектрических потерь  $\text{tg } \delta(f, T)$ , при этом температуру появления туннельного эффекта в образце определяют по температуре, при которой прекращается смещение максимумов спектра  $\text{tg } \delta(f, T)$  к низким частотам при изменении температуры материала. Однако этот способ также не предназначен для диагностики анизотропии

кристаллов, так как для этого нет необходимости в измерении спектра  $\text{tg } \delta(f, T)$  и исследовании только одного максимума № 1 спектра ТСТД.

Для достижения поставленной цели производится сравнение спектров ТСТД вдоль оси шестого порядка  $C_6$  со спектрами ТСТД перпендикулярно оси  $C_6$  кристаллов, а также со спектрами ТСЛ и электропроводности. Основы технологии были заложены нами в работе [10] и частично описаны в работе [11].

Рассмотрим предлагаемый способ диагностики на примере монокристаллов иодата лития гексагональной модификации  $\alpha\text{-LiIO}_3$ , применяемых в лазерных технологиях. Способ осуществляется следующим образом. На образец материала толщиной 0,2—0,5 мм с двух сторон методом напыления в вакууме на установке ВУП-5 наносятся металлические электроды. Возможно также использование контактола или клеевых электродов на основе лака АК-113 и мелкодисперсного порошка никеля. Образец термостатируется при температуре  $T_n = 300$  К с точностью  $\pm 0,5$  К. При наличии полярных дефектов в материале они проявятся в виде максимумов на спектре ТСТД, что регистрируется самописцем или на дисплее компьютера. Затем исследуют полученные спектры, снятые вдоль и перпендикулярно оптической оси шестого порядка  $C_6$  кристалла и, при их сравнении, определяют наличие анизотропии и направление оптических осей.

Из известных 32 классов кристаллических диэлектриков к пироэлектрикам относятся 10 классов,

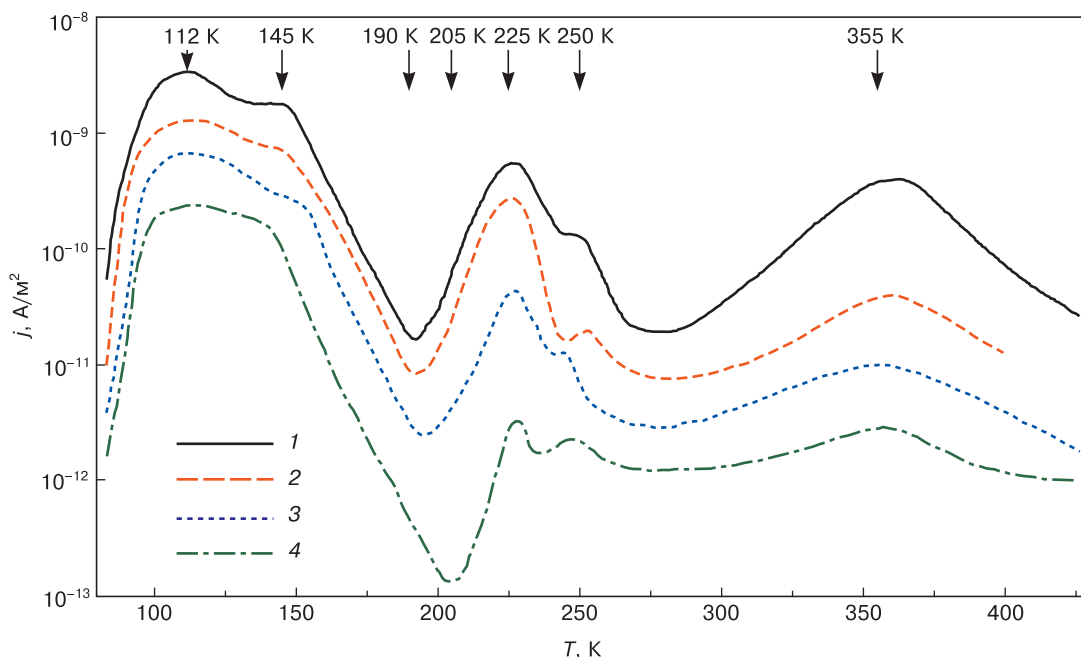


Рис. 4. Зависимость плотности ТСТД монокристаллов  $\alpha\text{-LiIO}_3$  вдоль оси  $C_6$  [0001] от  $E_p$  при  $T_n = 323$  К,  $t_n = 10$  мин,  $d = 0,7$  мм, диаметр электрода 25 мм при напряженностях  $E_p$ :

1 —  $8,5 \cdot 10^5$  В/м; 2 —  $4 \cdot 10^5$ ; 3 —  $2 \cdot 10^5$ ; 4 —  $5 \cdot 10^4$

Fig. 4. Dependence of the density thermally stimulated depolarization of  $\alpha\text{-LiIO}_3$  single crystals along the  $C_6$  [0001] axis on  $E_p$  at  $T_n = 323$  K,  $t_n = 10$  min,  $d = 0.7$  mm, electrode diameter 25 mm at voltages  $E_p$ .

(1)  $8,5 \cdot 10^5$  V/m; (2)  $4 \cdot 10^5$ ; (3)  $2 \cdot 10^5$ ; (4)  $5 \cdot 10^4$

которые являются нецентросимметричными и имеют полярную ось. В эту группу входят и кристаллы с гексагональной кристаллической решеткой, к которым и относятся кристаллы иодата лития. Как известно, анизотропией называется зависимость физических свойств (в данном случае электрических и оптических) от направления внутри кристалла.

Если кристаллы являются пьезоэлектриками, это должно отразиться на спектре ТСТД. Остановимся на этом эффекте подробнее. Пьезоэлектрический эффект обусловлен возникновением и накоплением электрического заряда на поверхности кристаллов при их нагревании или охлаждении, что приводит к появлению электрического момента [12]. Это объясняется изменением спонтанной поляризации при изменении температуры. Это возможно не во всех кристаллических диэлектриках. Например, в центросимметричных кристаллах спонтанная поляризация не возникает. При изменении температуры пьезоэлектрика возникает пьезоэлектрический ток, что мы и обнаружили на спектре (рис. 4). Этот процесс можно повторить в каждом последующем эксперименте.

При нагревании электрета также возникает ток, но это ток, обусловленный деполяризацией, и для данного кристалла его повторить невозможно, со временем он уменьшается и форма спектра ТСТД значительно изменяется. Действительно, как показал эксперимент, первый и второй максимумы спектра ТСТД иодата лития при температурах 112 и 145 К стабильно повторяются от эксперимента к эксперименту. Кроме того, что очень важно, для максимумов № 1 и № 2 не работает метод частичной термоочистки, при котором после повторного прохода от азотной температуры максимум № 1 не исчезает, чтобы получить начальный подъем максимума № 2 в чистом виде. Аналогично максимум № 2 не исчезает при повторном проходе для получения начального подъема максимума № 3. Для всех последующих максимумов метод частичной термоочистки выполняется хорошо. Следовательно, в данном случае пьезоэлектрический ток (максимумы №№ 1 и 2) перекрывает слабый релаксационный ток, превышая его на 3—4 порядка. В результате были получены значения энергии активации (таблица), хорошо коррелирующие со значениями, полученными по инфракрасным спектрам [13, 14].

В работе [12] показано, что пьезоэлектрический коэффициент для иодата лития имеет широкий максимум при температуре 120—140 К (рис. 5). Из этого графика также видно, что и при температуре 100 К пьезоэлектрический коэффициент имеет довольно большую величину,

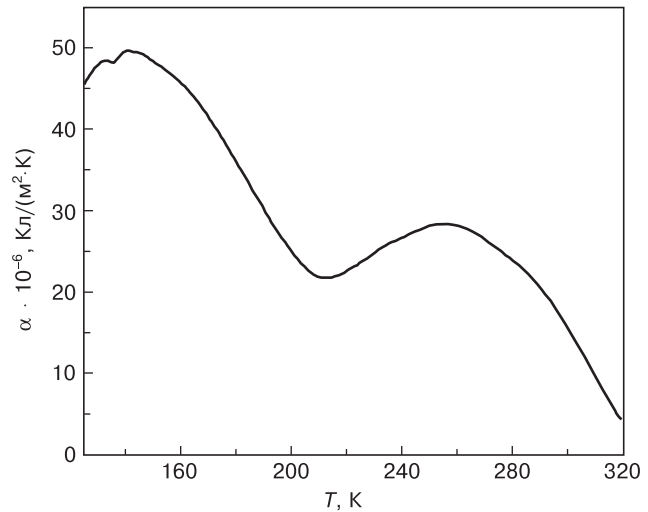


Рис. 5. Температурная зависимость пьезоэлектрического коэффициента в монокристаллах  $\alpha$ -LiIO<sub>3</sub>

Fig. 5. Temperature dependence of the pyroelectric coefficient in  $\alpha$ -LiIO<sub>3</sub> single crystals

что и подтверждает факт обнаружения пьезоэлектрического тока в исследуемом кристалле в данном направлении.

При исследовании ТСЛ, описанной также в работе [15], выяснилось, что максимумы спектров ТСТД (см. рис. 4) и спектров ТСЛ (рис. 6) [6] точно совпадают по температуре, что свидетельствует о прямой связи термоактивационных и радиационных эффектов. Известно, что кристаллы с правильной решеткой практически не люминесцируют. Однако достаточно концентрации примесных атомов или ионов в количестве сотых долей процента для того, чтобы вещество обладало люминесцентными свойствами. В нашем случае этими ионами являются ионы H<sup>+</sup>, OH<sup>-</sup>, H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> и молекулы воды. Вероятность присутствия ионов водорода в кристаллах иодата лития впервые было предсказано в работах [16, С. 275; 17].

Из сравнения рис. 4 и 7 видно, что в кристаллах иодата лития в направлении оптической оси C<sub>6</sub> в спектре ТСТД появляются 7 максимумов, вклю-

#### Энергия активации и концентрация релаксаторов для кристаллов $\alpha$ -LiIO<sub>3</sub>

[Activation energy and concentration of relaxers for  $\alpha$ -LiIO<sub>3</sub> crystals]

№ максимума	T <sub>м</sub> , К	U <sub>а</sub>    оси Z, эВ	Концентрация    оси Z, м <sup>-3</sup>	U <sub>а</sub> ⊥ оси Z, эВ	Концентрация ⊥ оси Z, м <sup>-3</sup>
1	112	0,07 ± 0,02	—	—	—
2	145	0,15 ± 0,02	1,2 · 10 <sup>18</sup>	0,16 ± 0,03	3,8 · 10 <sup>8</sup>
3	190	0,30 ± 0,03	—	—	—
4	205	0,35 ± 0,03	—	—	—
5	225	0,42 ± 0,04	—	—	—
6	250	0,48 ± 0,05	5,4 · 10 <sup>20</sup>	0,50 ± 0,05	2,4 · 10 <sup>15</sup>
7	352	0,45 ± 0,05	8 · 10 <sup>22</sup>	0,65 ± 0,06	4,7 · 10 <sup>17</sup>

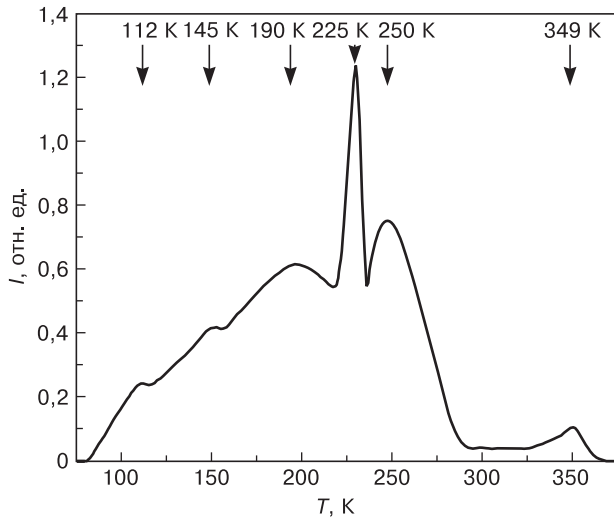


Рис. 6. Спектр термостимулированной люминесценции кристаллов  $\alpha$ -LiIO<sub>3</sub>:  $t_p = 1$  ч,  $U = 15$  кВ,  $T_p = 80$  К. Облучение производилось на рентгеновской установке УРС-2.0. Здесь:  $t_p$ ,  $U$ ,  $T_p$  — время, напряжение и температура поляризации

Fig. 6. The spectrum of thermally stimulated luminescence of  $\alpha$ -LiIO<sub>3</sub> crystals:  $t_p = 1$  h,  $U = 15$  kV,  $T_p = 80$  K. Irradiation was performed on an X-ray unit URS-2.0. Here:  $t_p$ ,  $U$ ,  $T_p$  is time, voltage and temperature of polarization

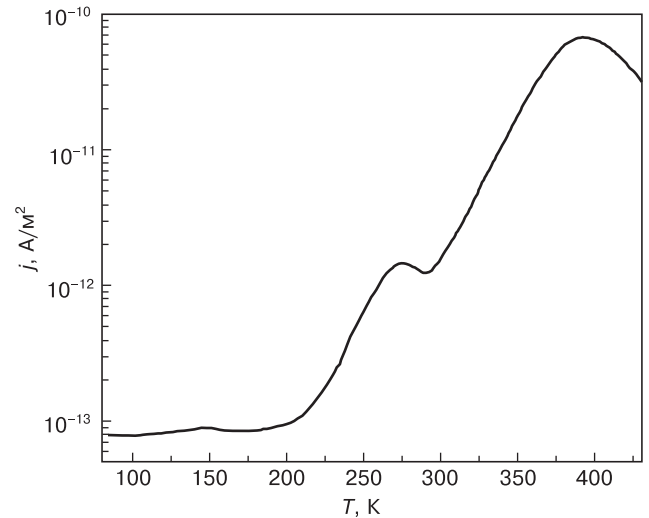


Рис. 7. Спектр ТСТД кристалла  $\alpha$ -LiIO<sub>3</sub> перпендикулярно оси  $C_6$  при  $E_p = 4 \cdot 10^5$  В/м,  $T_p = 376$  К

Fig. 7. Thermally stimulated depolarization spectrum of the  $\alpha$ -LiIO<sub>3</sub> crystal perpendicular to the  $C_6$  axis at  $E_p = 4 \cdot 10^5$  V/m,  $T_p = 376$  K

чая пироэлектрический ток (максимумы №№ 1 и 2, см. рис. 4), а в направлении перпендикулярно оптической оси  $C_6$  в спектре ТСТД появляются всего 3 слабых максимума и без пироэлектрического тока (рис. 7). При этом концентрации релаксаторов вдоль и перпендикулярно оси шестого порядка для трех сравниваемых максимумов сильно отличаются

ся (таблица), что позволяет судить о направлении кристаллографических осей, подтверждая наличие анизотропии в этом кристалле.

Следовательно, исследование спектров термостимулированных токов деполяризации дает возможность проводить диагностику кристаллов [21] на наличие как анизотропии оптических осей, так и пироэлектрических токов, которые, в свою очередь, также подтверждают наличие явления анизотро-

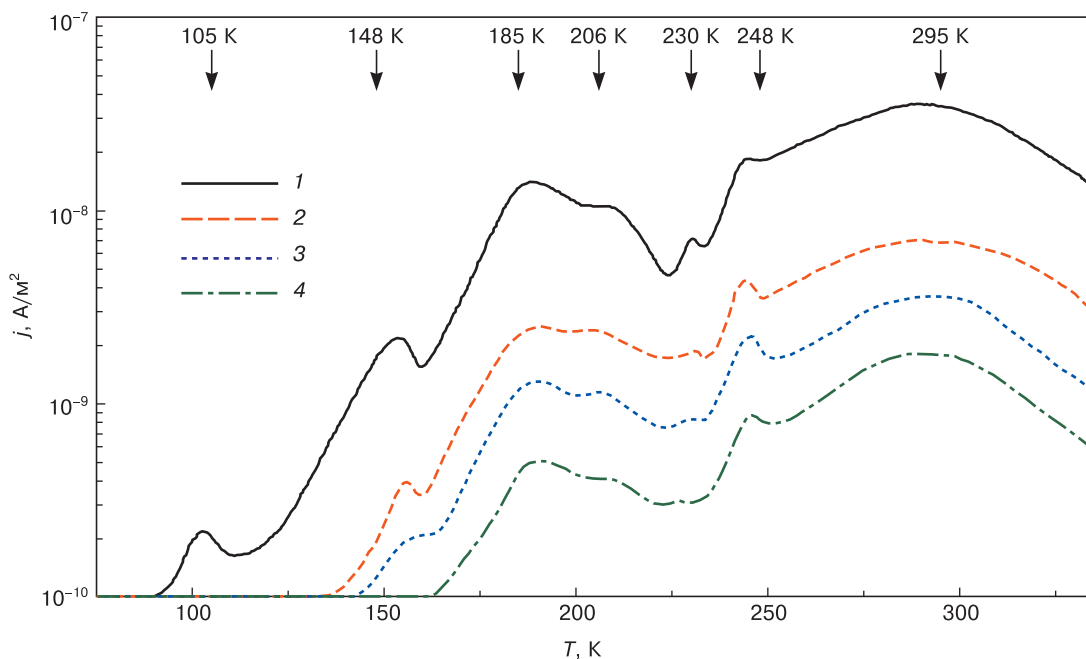


Рис. 8. Зависимость плотности ТСТД слюды мусковита от  $E_p$  при  $T_p = 323$  К,  $t_p = 10$  мин при напряженностях  $E_p$ : 1 —  $2 \cdot 10^5$  В/м; 2 —  $5 \cdot 10^5$ ; 3 —  $10^6$ , 4 —  $5 \cdot 10^6$

Fig. 8. Dependence of the density of thermally stimulated depolarization of muscovite mica on  $E_p$  at  $T_p = 323$  K,  $t_p = 10$  min at intensities  $E_p$ : (1)  $2 \cdot 10^5$  V/m; (2)  $5 \cdot 10^5$ ; (3)  $10^6$ , (4)  $5 \cdot 10^6$

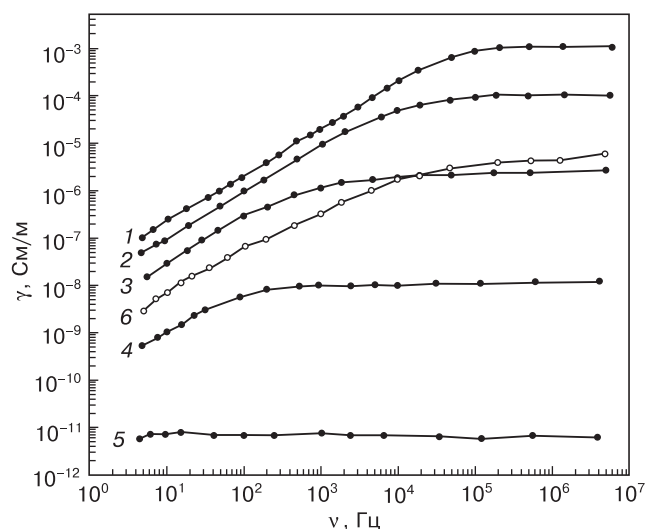


Рис. 9. Частотная зависимость удельной электрической проводимости кристаллов  $\alpha$ -LiIO<sub>3</sub> вдоль оси  $C_6$  при температурах:

1 — 297 К; 2 — 265; 3 — 229; 4 — 183; 5 — 125, и перпендикулярно оси  $C_6$ : кривая 6 при температуре 297 К

Fig. 9. Frequency dependence of the specific electrical conductivity of  $\alpha$ -LiIO<sub>3</sub> crystals along the  $C_6$  axis at temperatures:

(1) 297 K; (2) 265; (3) 229; (4) 183; (5) 125 and perpendicular to the  $C_6$  axis: curve 6 at a temperature of 297 K

пии. Значит предлагаемая технология применима как к пироэлектрикам, так и к кристаллам, не являющимися пироэлектриками.

Для кристаллов слюды мусковита (рис. 8) вдоль главной оптической оси  $C_6$  получены 7 максимумов ТСТД, имеющие аналогичный характер поведения при изменении различных параметров и примесей. Получить спектр ТСТД перпендикулярно главной оптической оси для кристаллов слюды мусковита не представляется возможным, так как толщина пластинки слюды составляет 5 мкм. Эти кристаллы не обладают пироэлектрическими свойствами, так как у них нет максимумов пиротока. Но наличие спектров ТСТД, аналогичных спектру ТСТД иодата лития подтверждает наличие у них анизотропии. Аналогичные выводы можно сделать по кристаллам флогопита и ряду других кристаллов.

Выводы, сделанные по спектрам ТСТД, подтверждаются исследованием ИК-спектров [18] и удельной электрической проводимости (рис. 9).

Из рис. 9 видно, что величина электропроводности вдоль оси  $C_6$  (кривая 1) почти на три порядка выше, чем в направлении перпендикулярно этой оси (кривая 2), что подтверждается данными, приведенными в работах [19—21]. Исследование оптических кристаллов с протонной проводимостью типа иодата лития [22, 23] на наличие анизотропии при помощи мощных световых пучков нецелесообразно, так как при контакте излучения с поверхностью кристалла происходит накопление напряжений и растрескивание по плоскостям спайности или границам блоков,

что приводит к уменьшению лучевой прочности кристалла, росту плотности дислокаций и поглощению света в кристалле и в итоге к рассеиванию пучка и уменьшению мощности лазера. После проведения электрических измерений этих явлений не наблюдается.

## Заключение

Как видно из приведенных экспериментов, предлагаемая технология дает возможность определять не только наличие анизотропии и направление оптических осей, но и качество оптических кристаллических материалов. Применение методов исследования термостимулированных токов деполяризации позволило полностью решить поставленные задачи и заложить основу технологии диагностики анизотропии и оптических осей в кристаллических материалах.

Разработанная технология, очевидно, представляет интерес как с фундаментальной научной точки зрения для изучения туннельного эффекта, так и с практической точки зрения как метод исследования качества кристаллических материалов на достаточно высоком научно-техническом уровне, не применяемом ранее, что позволило в дальнейшем разработать способ спектральной диагностики оптических осей и типов колебательных центров в кристаллах с водородными связями. Низкотемпературные исследования особенно важны для районов крайнего Севера и Антарктиды, где температура опускается ниже 50 °С, при которой изменяются электрофизические и оптические параметры кристаллических материалов.

## Библиографический список

1. Bucci C. Ionic thermocurrents in alkali halide crystals containing substitutional beryllium ions // *Phys. Rev.* 1967. V. 164, Iss. 3. P. 1200. DOI: 10.1103/PhysRev.164.1200
2. Bucci C., Fieschi R. Ionic thermoconductivity. Method for the investigation of polarization in insulators // *Phys. Rev. Lett.* 1964. V. 12, Iss. 1. P. 16—19. DOI: 10.1103/PhysRevLett.12.16
3. Johary G. P., Jones S. J. Study of the low-temperature “transition” in ice I<sub>h</sub> by thermally stimulated depolarization measurements // *J. Chem. Phys.* 1975. V. 62, Iss. 10. P. 4213—4223. DOI: 10.1063/1.430303
4. Takei I., Maeno N. Dielectric properties of single crystals of HCl-doped ice // *J. Chem. Phys.* 1984. V. 81, Iss. 12. P. 6186—6190. DOI: 10.1063/1.447573
5. Гороховатский Ю. А. Основы термодеполяризационного анализа. М.: Наука, 1981. 173 с.
6. Пат. 2348045 (РФ). Многофункциональное устройство для исследования физико-технических характеристик полупроводников, диэлектриков и электроизоляционных материалов / В. М. Тимохин, 2009.
7. Пат. 2442972 (РФ). Способ определения положения оптической оси фазовой анизотропной кристаллической пластинки  $\lambda/4$  / О. Ю. Пиккуль, 2012.
8. Авт. св. 737822 (СССР). Способ определения вида дефектов, их количества, энергии активации, времени релаксации, активационных объемов дефектов кристаллической решетки диэлектриков и полупроводников и устройство для его реализации / В. И. Булах, В. А. Миронов, М. П. Тонконогов, 1980.
9. Пат. 2347216 (РФ). Способ определения температуры появления туннельного эффекта в диэлектриках и электроизоляционных материалах / В. М. Тимохин, 2009.



10. Timokhin V. M. Tunnel effect in widezone crystals with proton conductivity // *J. Nano and Electronic Phys.* 2014. V. 6, N 3. P. 03048 (3pp).
11. Тимохин В. М. Физика диэлектриков. Термоактивационная и диэлектрическая спектроскопия кристаллических материалов. Протонный транспорт. М.: Издательский дом МИСиС, 2013. 258 с.
12. Bhalla A. S. Low temperature piroelectric properties of  $\alpha$ - $\text{LiIO}_3$  single crystals // *J. Appl. Phys.* 1984. V. 55, N 4. P. 1229—1230. DOI: 10.1063/1.333170
13. Timokhin V. M., Garmash V. M., Tedzhetov V. A. Spectral diagnostics of oscillation centers in crystals with hydrogen bonds // *Mod. Electron. Mater.* 2019. V. 5, N 2. P. 61—68. DOI: 10.3897/j-moem.5.2.51353
14. Timokhin V. M. Garmash V. M., Tedzhetov V. A. Infrared spectroscopy and tunneling of protons in crystals with hydrogen bonds // *Optics and Spectroscopy.* 2017. V. 122, N 6. P. 889—895. DOI: 10.1134/S0030400X17060224
15. Tedzhetov V. A., Podkopaev A. V., Sysoev A. A. Study of the energy band structure of  $\text{Lu}_2\text{SiO}_5 : \text{Ce}^{3+}$  single crystals by thermally stimulated luminescence method // *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* 2019. V. 525. P. 012044. DOI: 10.1088/1757-899X/525/1/012044
16. Блистанов А. А. Кристаллы квантовой и нелинейной оптики. М.: МИСИС, 2000. 432 с.
17. Fillaux Fr. Proton transfer in the  $\text{KHCO}_3$  and acid crystals: a quantum view // *J. Molecular Structure.* 2007. V. 844—845. P. 308—318. DOI: 10.1016/j.molstruc.2007.05.046
18. Плюснина И. И. Инфракрасные спектры силикатов. М.: МГУ, 1967. 190 с.
19. Ярославцев А. Б. Протонная проводимость неорганических гидратов // *Успехи химии.* 1994. Т. 63, № 5. С. 449—455.
20. Иванов Ю. Н., Суховский А. А., Александрова И. П., Тотц Й., Михель Д. Механизм протонной проводимости в кристаллах  $\text{NH}_4\text{SeO}_4$  // *ФТТ.* 2002. Т. 44, Вып. 6. С. 1032—1038.
21. Тимохин В. М. Механизм диэлектрической релаксации и протонная проводимость в наноструктуре  $\alpha$ - $\text{LiIO}_3$  // *Известия вузов. Физика.* 2009. Т. 52, № 3. С. 46—50.
22. Пат. 2566389 (РФ). Термостимулированный способ диагностики анизотропии оптических осей кристаллов / В. М. Тимохин, 2015.
23. Timokhin V. M., Garmash V. M., Tarasov V. P. NMR spectra and translational diffusion of protons in crystals with hydrogen bonds // *Phys. Solid State.* 2015. V. 57, N 7. P. 1314—1317. DOI: 10.1134/S1063783415070331

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ 18-32-00656 мол\_а (Исследование взаимосвязи оптико-люминесцентных и механических явлений, обусловленной обратимой ионизацией активатора  $\text{Ce}^{3+}$  в монокристаллах  $\text{Lu}_2\text{SiO}_5 : \text{Ce}^{3+}$ ).*

*Статья поступила в редакцию 10 марта 2020 г.*

*Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoy tekhniki = Materials of Electronics Engineering.* 2020, vol. 23, no. 2, pp. 99—108. DOI: 10.17073/1609-3577-2020-2-99-108

## Technology for thermostimulated diagnostics of anisotropy and optical axes of crystals

V. M. Timokhin<sup>1,2,§</sup>, V. M. Garmash<sup>3</sup>, V. A. Tedzhetov<sup>2</sup>

<sup>1</sup> *Admiral Ushakov State Maritime University,  
93 Lenin's Avenue, Novorossisk, Krasnodar Region 353900, Russia*

<sup>2</sup> *Scientific and Technological Center of Unique Instrumentation» of the Russian Academy of Sciences,  
15 Butlerova Str., Moscow 117342, Russia*

<sup>3</sup> *National University of Science and Technology MISiS,  
4 Leninsky Prospekt, Moscow 119049, Russia*

**Abstract.** To implement the technology of thermally stimulated diagnostics of anisotropy and optical axes of crystals, the sample is thermostated at a temperature not exceeding the melting point, an electric field not exceeding the breakdown field is applied to the sample, polarization is produced for a time greater than the relaxation time at this temperature. After that, without disconnecting the electric field, cooling to the temperature of liquid nitrogen is performed, then the field is switched off, the sample is linearly heated to a temperature above the polarization temperature and the obtained thermally stimulated depolarization (TSD) spectra taken along and perpendicular to the optical axis of the sixth order  $C_6$  crystal are examined. When comparing the obtained spectra, the presence of anisotropy is determined, and the exact direction of the optical axes is determined by the magnitude and presence of the TSD maxima.

**Keywords:** diagnostics, crystalline materials, anisotropy, optical axis, thermally stimulated currents

### References

1. Bucci C. Ionic thermocurrents in alkali halide crystals containing substitutional beryllium ions. *Phys. Rev.*, 1967, vol. 164, no. 3, pp. 1200. DOI: 10.1103/PhysRev.164.1200

### Information about authors:

**Viktor M. Timokhin**<sup>1,2,§</sup>: Cand. Sci. (Phys.–Math.), Assistant Professor, Professor of RAE, (t.v.m@inbox.ru); **Vladimir M. Garmash**<sup>3</sup>: Dr. Sci. (Eng.), Professor (garmash1@mail.ru); **Valentin A. Tedzhetov**<sup>2</sup>: Leading Engineer–Programmer (vtedzhetov@imet.ac.ru)

§ Corresponding author

2. Bucci C., Fieschi R. Ionic thermoconductivity. Method for the investigation of polarization in insulators. *Phys. Rev. Lett.*, 1964, vol. 12, no. 1, pp. 16—19. DOI: 10.1103/PhysRevLett.12.16
3. Johary G. P., Jones S. J. Study of the low-temperature “transition” in ice  $I_h$  by thermally stimulated depolarization measurements. *J. Chem. Phys.*, 1975, vol. 62, no. 10, pp. 4213—4223. DOI: 10.1063/1.430303
4. Takei I., Maeno N. Dielectric properties of single crystals of  $\text{HC1}$ -doped ice. *J. Chem. Phys.*, 1984, vol. 81, no. 12, pp. 6186—6190. DOI: 10.1063/1.447573
5. Gorokhovatsky Yu. A. *Osnovy termodepolyarizatsionnogo analiza* [Fundamentals of thermodepolarization analysis]. Moscow: Nauka, 1981, 173 p. (In Russ.)

6. Pat. 2348045 (RF). *Mnogofunktsional'noe ustroistvo dlya issledovaniya fiziko-tekhnicheskikh kharakteristik poluprovodnikov, dielektrikov i elektroizolyatsionnykh materialov* [Multifunctional device for research of physical and technical characteristics of semiconductors, dielectrics and electrical insulating materials] / V. M. Timokhin, 2009. (In Russ.)
7. Pat. 2442972 (RF). *Sposob opredeleniya polozeniya opticheskoi osi fazovoi anizotropnoi kristallicheskoj plastinki  $\lambda/4$*  [Method for determining the position of the optical axis of the phase anisotropic crystal plate  $\lambda/4$ ]. O. Yu. Pikul, 2012. (In Russ.)
8. Certificate of authorship 737822 (USSR). *Sposob opredeleniya vida defektov, ikh kolichestva, energii aktivatsii, vremeni relaksatsii, aktivatsionnykh obemov defektov kristallicheskoj reshetki dielektrikov i poluprovodnikov i ustroistvo dlya ego realizatsii* [Method for determining the type of defects, their number, activation energy, relaxation time, activation volumes of crystal lattice defects in dielectrics and semiconductors and a device for its implementation] / V. I. Bulakh, V. A. Mironov, M. P. Tonkonogov, 1980. (In Russ.)
9. Pat. 2347216 (RF). *Sposob opredeleniya temperatury poyavleniya tunnel'nogo effekta v dielektrikakh i elektroizolyatsionnykh materialakh* [Method for determining the temperature of the tunnel effect in dielectrics and electrical insulation materials] / V. M. Timokhin, 2009. (In Russ.)
10. Timokhin V. M. Tunnel effect in widezone crystals with proton conductivity. *J. Nano and Electronic Phys.*, 2014, vol. 6, no. 3, pp. 03048 (3pp).
11. Timokhin V. M. *Fizika dielektrikov. Termoaktivatsionnaya i dielektricheskaya spektroskopiya kristallicheskih materialov. Protonnyi transport* [Physics of dielectrics. Thermal activation and dielectric spectroscopy of crystalline materials. Proton transport]. Moscow: Izdatel'skiy dom MISiS, 2013, 258 p. (In Russ.)
12. Bhalla A. S. Low temperature pyroelectric properties of  $\alpha$ -LiIO<sub>3</sub> single crystals. *J. Appl. Phys.*, 1984, vol. 55, no. 4, pp. 1229—1230. DOI: 10.1063/1.333170
13. Timokhin V. M., Garmash V. M., Tedzhetov V. A. Spectral diagnostics of vibrational centers in crystals with hydrogen bonds. *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii. Materialy Elektronnoi Tekhniki = Materials of Electronic Engineering*, 2019, vol. 22, no. 1, pp. 35—44. (In Russ.) DOI: 10.17073/1609-3577-2019-1-35-44
14. Timokhin V. M., Garmash V. M., Tedzhetov V. A. Infrared spectroscopy and tunneling of protons in crystals with hydrogen bonds. *Optics and Spectroscopy*, 2017, vol. 122, no. 6, pp. 889—895. DOI: 10.1134/S0030400X17060224
15. Tedzhetov V. A., Podkopaev A. V., Sysoev A. A. Study of the energy band structure of Lu<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> : Ce<sup>3+</sup> single crystals by thermally stimulated luminescence method. *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.*, 2019, vol. 525, pp. 012044. DOI: 10.1088/1757-899X/525/1/012044
16. Blistanov A. A. *Krystally kvantovoi i nelineinoi optiki* [Crystals for quantum and nonlinear optics]. Moscow: MISiS, 2000, 432 p. (In Russ.)
17. Fillaux Fr. Proton transfer in the KHCO<sub>3</sub> and acid crystals: a quantum view. *J. Molecular Structure*, 2007, vol. 844—845, pp. 308—318. DOI: 10.1016/j.molstruc.2007.05.046
18. Plyusnina I. I. *Infrakrasnye spektry silikatov* [Infrared spectra of silicates]. Moscow: MGU, 1967, 190 p. (In Russ.)
19. Yaroslavtsev A. B. Proton conductivity of inorganic hydrates. *Russ. Chem. Rev.*, 1994, vol. 63, no. 5, pp. 429—435. DOI: 10.1070/RC1994v063n05ABEH000095
20. Ivanov Yu. N., Sukhovskiy A. A., Aleksandrova I. P., Totz J., Michel D. The mechanism of proton conductivity in the crystals of NH<sub>4</sub>SeO<sub>4</sub>. *Fizika tverdogo tela*, 2002, vol. 44, no. 6, pp. 1032—1038. (In Russ.)
21. Timokhin V. M. The mechanism of dielectric relaxation and proton conductivity in  $\alpha$ -LiIO<sub>3</sub> nanostructure. *Russ. Phys. J.*, 2009, vol. 52, no. 3, pp. 269—274.
22. Pat. 2566389 (RF). *Termostimulirovannyi sposob diagnostiki anizotropii opticheskikh osei kristallov* [Thermally stimulated current method of diagnosis of the anisotropy of the optical axes of the crystals]. V. M. Timokhin, 2015. (In Russ.)
23. Timokhin V. M., Garmash V. M., Tarasov V. P. NMR spectra and translational diffusion of protons in crystals with hydrogen bonds. *Phys. Solid State*, 2015, vol. 57, no. 7, pp. 1314—1317. DOI: 10.1134/S1063783415070331

#### Acknowledgment

*This work was supported by the Russian Foundation for Basic Research 18-32-00656 mol\_a (Study of the relationship between optical-luminescent and mechanical phenomena caused by reversible ionization of the Ce<sup>3+</sup> activator in Lu<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> : Ce<sup>3+</sup> single crystals)*

Received March 10, 2020

\* \* \*