

УДК 537.226:548.55

©1994

## СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ ТРИГЛИЦИНСУЛЬФАТА (ТГС) С ЗАКОНОМЕРНО-НЕОДНОРОДНЫМ РАСПРЕДЕЛЕНИЕМ ПРИМЕСИ

*В.В.Михневич, И.Ф.Кашевич*

Рассмотрены отличия в свойствах кристаллов ТГС с закономерно-неоднородным распределением примеси ионов хрома, выращенных выше и ниже точки Кюри. Показано, что из-за взаимного влияния доменной и дефектной структур и наличия спонтанной поляризации при выращивании неоднородных кристаллов при температуре роста ниже  $T_c$  в них возникают значительные внутренние смещающие поля. Эти поля оказывают большое влияние на величины диэлектрической проницаемости, спонтанной поляризации, коэффициента униполярности, пироккоэффициента исследованных кристаллов.

Стабилизация доменной структуры, необходимая для практического применения сегнетоэлектрических кристаллов, может быть достигнута легированием кристаллов специальными примесями, в результате чего возникает униполярное состояние кристалла [1,2]. Влияние этих примесей связывают обычно с появлением дефектов в кристалле, приводящих к образованию внутренних смещающих полей [3]. Однако механизм влияния примесей на процесс стабилизации спонтанной поляризации остается до конца не выясненным.

В [4,5] высказывается предположение о том, что устойчивая спонтанная поляризация при введении примеси возникает из-за неравномерного распределения примеси по объему кристалла. Было также показано, что кристаллы со специально созданным закономерно-неоднородным распределением примеси обладают большим коэффициентом униполярности, чем кристаллы с обычным (случайным) распределением примеси [6]. Неоднородное распределение примеси при росте кристаллов играет, по-видимому, существенную роль в формировании доменной структуры, с которой в свою очередь связаны свойства кристаллов. В связи с этим представляет интерес сравнить свойства кристаллов со специально созданным неоднородным распределением примеси, выращенных при температуре роста  $T_p$  выше и ниже точки Кюри  $T_c$ , так как существенные различия в структуре решетки и ее электрических характеристиках (наличие спонтанной поляризации при  $T_p < T_c$ ) должны существенным образом сказываться на процессах вхождения и распределения примеси в решетке.

В данной работе исследуются свойства кристаллов ТГС с закономерно-неоднородным распределением примеси ионов  $Cr^{3+}$ , выращенных при температурах выше и ниже точки фазового перехода

(ФП) (в сегнето- и парафазе), с целью создания в таких кристаллах стабильного униполярного состояния и максимальной пирозлектрической чувствительности в широком интервале температур. Выбор примеси связан с существенным влиянием ионов  $\text{Cr}^{3+}$  на свойства исследуемых кристаллов [7,8].

Были выращены неоднородные кристаллы ТГС двух типов: I типа — с градиентом концентрации примеси, в которых концентрация примеси плавно изменялась по длине образца от минимальной до максимальной (по методике [9]), и II типа — с пилообразным изменением концентрации примеси по длине образца, в которых концентрация периодически послойно менялась (по методике [6,10]).

При выращивании кристаллов температура в кристаллизаторе поддерживалась с точностью  $0.1^\circ\text{C}$ . Рост при  $T_p < T_c$  проводился в течение 72 h при снижении температуры с 18 до  $16.5^\circ\text{C}$ , а при  $T_p > T_c$  — с 56 до  $55^\circ\text{C}$ . Одновременно в кристаллизаторе при выращивании кристаллов II типа для сравнения свойств выращивали контрольные кристаллы в статическом режиме с обычным однородным распределением примеси. Для сравнения свойств неоднородных кристаллов с градиентом состава (I типа) со свойствами однородных выращивались контрольные кристаллы в статическом режиме с концентрацией примеси, равной средней концентрации примеси растворов, из которых выращивали неоднородные кристаллы.

Были исследованы температурные зависимости диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  и спонтанной поляризации  $P_s$ , внутренние поля смещения  $E_d$ , коэффициент униполярности  $k$  и пироккоэффициент  $\gamma$  полученных кристаллов.

Диэлектрическую проницаемость  $\epsilon$  кристаллов ТГС с примесью ионов  $\text{Cr}^{3+}$  в направлении, перпендикулярном плоскости (010), измеряли мостом E7-8 на образцах толщиной  $\sim 0.8$  mm и площадью  $\sim 10$  mm<sup>2</sup> с напыленными алюминиевыми электродами. Скорость изменения температуры  $0.2^\circ\text{C}/\text{min}$ . Спонтанную поляризацию, внутреннее поле смещения, коэффициент униполярности определяли по измерениям петли гистерезиса. Пирозлектрические измерения проводили динамическим методом на частоте 20 Hz. Полученные данные сравнивали с пироккоэффициентом  $\gamma_0$  эталонного пироприменника, в качестве которого использовали пластинки монокристаллического ТГС с примесью L- $\alpha$ -аланина с известными свойствами.

На рис. 1 приведен характерный ход кривых  $\epsilon(T)$  выращенных кристаллов. Видно, что температурные зависимости  $\epsilon$  кристаллов ТГС, выращенных в парафазе, с однородным и неоднородным распределением примеси существенно не отличаются. Для неоднородных кристаллов, выращенных в сегнетофазе, наблюдается значительное снижение  $\epsilon_{\text{max}}$  по величине (особенно для кристаллов II типа), а точка Кюри сдвигается в сторону высоких температур. Наблюдается размытие зависимости  $\epsilon(T)$  в области ФП. В кристаллах, выращенных в парафазе, такого размытия нет. При исследовании ФП в сегнетоэлектрических системах размытие обычно связывают с неоднородностью системы или ее физического состояния, а также с влиянием внутренних и внешних полей [11]. Поскольку выращенные неоднородные кристаллы отличались лишь температурой роста, то, по-видимому, размытие ФП в данном случае связано с наличием больших внутренних полей  $E_d$  у неоднородных кристаллов, выращенных в сегнетофазе, и можно

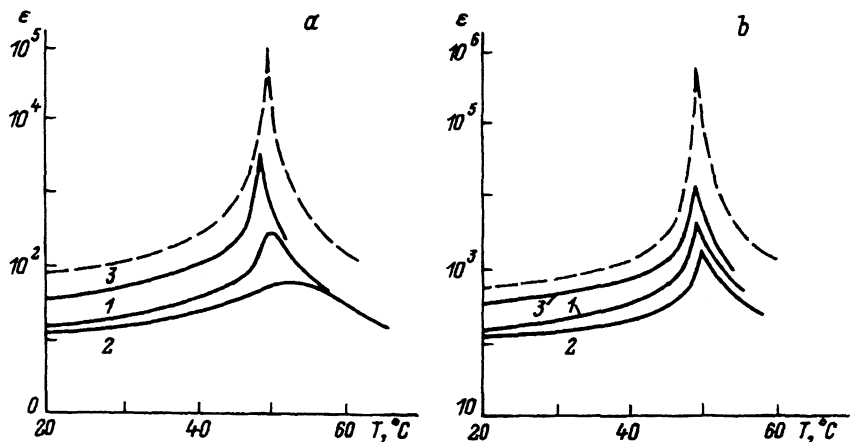


Рис. 1. Температурная зависимость  $\epsilon$  кристаллов ТГС, выращенных ниже (а) и выше (б) точки Кюри, с разным характером распределения примеси  $\text{Cr}^{3+}$ . 1, 2 — с неоднородным распределением I и II типа соответственно; 3 — с однородным распределением (штриховая линия соответствует нелегированному кристаллу).

сделать вывод, что протяженные закономерно-неоднородные дефекты эффективнее воздействуют на формирование доменной структуры при росте кристалла в сегнетофазе, чем при его выращивании в парафазе.

Кроме этого, можно отметить, что значения  $\epsilon$  для кристаллов, выращенных в сегнетофазе и парафазе, отличаются даже для нелегированных и контрольных кристаллов с однородным распределением примеси. В последнем случае это связано, очевидно, с тем, что вхождение примеси ионов хрома в исследуемых образцах было примерно выше в два раза для кристаллов, выращенных при  $T_p > T_c$ . Но, несмотря на большее содержание примеси, значения  $\epsilon_{\text{max}}$  для таких кристаллов были выше, чем у кристаллов, выращенных при  $T_p < T_c$ . Это также свидетельствует о наличии больших  $E_d$  у кристаллов, выращенных в сегнетофазе.

При исследовании зависимости  $P_s(T)$  (рис. 2) установлено, что неоднородное распределение примеси по-разному влияет на величину и ход кривых  $P_s(T)$  в кристаллах, выращенных при различных темпе-

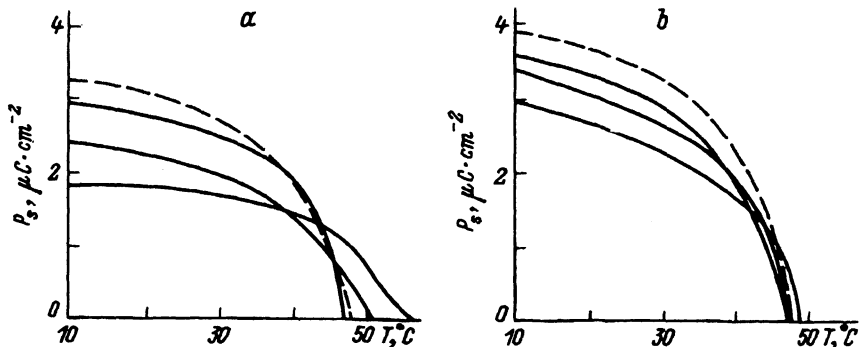


Рис. 2. Температурная зависимость  $P_s$  кристаллов ТГС, выращенных ниже (а) и выше (б) точки Кюри, с разным характером распределения примеси  $\text{Cr}^{3+}$ . Обозначения те же, что и на рис. 1.

Средние значения  $E_d$ ,  $k$ ,  $\gamma/\gamma_0$ , измеренные при 300 К, для неоднородных и однородных (контрольных) кристаллов, выращенных выше и ниже точки Кюри

Измеряемые величины	Контрольные кристаллы		Кристаллы I типа		Кристаллы II типа	
	$T_p < T_c$	$T_p > T_c$	$T_p < T_c$	$T_p > T_c$	$T_p < T_c$	$T_p > T_c$
$E_d$ , kV/cm	0.96	0.75	2.65	1.20	4.03	1.44
$k$ , %	36	12	67	28	91	34
$\gamma/\gamma_0$	0.28	0.16	0.54	0.22	0.89	0.29

ратурах. В кристаллах с температурой роста ниже  $T_c$  наблюдалось довольно значительное уменьшение значения  $P_s$ , особенно при комнатной температуре. Для кристаллов с неоднородностью II типа  $P_s$  в точке Кюри была отлична от нуля. Для кристаллов с неоднородностью I типа такие различия с  $P_s$  контрольных кристаллов менее значительны, а для случая  $T_p > T_c$  вообще несущественны. Уменьшение  $P_s$  и существование сегнетоэлектрического состояния выше  $T_c$  связаны с тем, что наличие градиента примеси в кристалле I типа приводит к созданию больших механических и электрических напряжений, направленных вдоль градиента. Эти напряжения оказывают поляризующее действие на формирующуюся доменную структуру подобно действию внешних механических и электрических полей. При создании градиента в микрослое кристаллической пластинки (неоднородные кристаллы II типа) этот эффект усиливается за счет роста величины градиента примеси в микрослое по сравнению с протяженным градиентом. Указанные причины приводят к увеличению коэффициента униполярности неоднородных кристаллов и, следовательно, возрастанию пирокоэффициента [12].

Сравнительные данные по средним величинам внутренних смещающих полей, коэффициентов униполярности (рассчитанных по [13]), отношений измеренных пирокоэффициентов к эталонному при 300 К неоднородных и контрольных однородных кристаллов приведены в таблице. Как видно из этой таблицы, кристаллы с неоднородным распределением ионов хрома, выращенные в сегнетофазе, приближаются по своим свойствам к кристаллам ТГС с примесью  $L$ - $\alpha$ -аланина [14]. Кроме того, можно отметить, что для неоднородных кристаллов с  $T_p < T_c$  пироэффект наблюдался даже при температурах выше  $T_c$ .

При выращивании кристаллов в парафазе одновременного образования доменной структуры не происходит, поэтому влияние дефектной структуры на формирование доменов после выращивания кристалла носит более слабый характер.

Таким образом, величина внутреннего поля смещения, возникающего при выращивании неоднородных кристаллов ниже точки Кюри, во многом определяется характером распределения примеси по объему кристалла. Путем создания в кристалле специального неоднородного распределения примесей (или других дефектов) можно получать униполярные сегнетоэлектрические кристаллы с большим полем смещения, стабилизирующим доменную структуру

## Список литературы

- [1] Гаврилова Н.Д., Новик В.К., Сорокина Е.А., Хрусталеv Л.Б. // ФТТ. 1981. Т. 23. № 6. С. 1775-1777.
- [2] Eisner J. // Ferroelectrics. 1974. V. 8. P. 621-627.
- [3] Галстян Г.Т., Рез И.С., Рейзер М.Ю. // ФТТ. 1982. Т. 24. № 7. С. 2186-2190.
- [4] Кудзин А.Ю., Юдин С.П., Панченко Т.В. // ФТТ. 1977. Т. 19. № 4. С. 1218-1220.
- [5] Александровский А.Л., Казарян Л.М., Русян П.Р. // Изв. АН Армянской ССР. Физика. 1981. Т. 16. С. 380-384.
- [6] Михневич В.В., Кашевич И.Ф. // ФТТ. 1992. Т. 34. № 1. С. 24-29.
- [7] Гаврилова Н.Д., Дербенева Т.А., Колдобская М.Ф., Новик В.К., Рез И.С., Сорокина Е.А., Цейтлин П.А. // Кристаллография. 1981. Т. 26. № 2. С. 413-414.
- [8] Rudyak V.M., Bogomolov A.A. // Ferroelectrics. 1981. V. 33. N 1. P. 25-30.
- [9] Михневич В.В., Кашевич И.Ф., Минаков Д.Н. // Сб. «Научно-технические достижения». ВИМИ, 1991. № 1. С. 43-46.
- [10] Михневич В.В., Кашевич И.Ф., Цыбин И.А., Шут В.Н. // А.с. СССР. № 1813816 А1.
- [11] Леванюк А.П., Сигов А.С., Собянин А.А. Сегнетоэлектрические фазовые переходы в реальном кристалле. Ростов-на-Дону: Изд-во РГУ, 1983. 163 с.
- [12] Саввинов А.М., Гаврилова Н.Д., Новик В.К. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1970. Т. 34. № 12. С. 2601-2603.
- [13] Мелешина В.А., Рез И.С. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1964. Т. 28. № 4. С. 735-740.
- [14] Педрик М.С. Физические свойства кристаллов семейства ТГС. Минск, 1986. 215 с.

Институт физики твердого тела  
и полупроводников АН Беларуси  
Витебское отделение

Поступило в Редакцию  
4 января 1994 г.