

УДК 537.226 : 548.55

© 1992

ИССЛЕДОВАНИЕ УНИПОЛЯРНОСТИ НЕОДНОРОДНЫХ КРИСТАЛЛОВ ТРИГЛИЦИНСУЛЬФАТА И СЕГНЕТОВОЙ СОЛИ

В. В. Михневич, И. Ф. Кашевич

Анализируется возможность создания стабильного униполярного состояния в сегнето-электрических водорастворимых кристаллах путем введения примеси с закономерно-неоднородным распределением ее в объеме кристалла. Исследованы свойства униполярных кристаллов триглицинсульфата (TGS) и сегнетовой соли (RS) с неоднородным распределением примеси: диэлектрическая проницаемость, спонтанная поляризация, внутреннее поле смещения, коэффициент униполярности, пироконффициент.

Необходимым условием практического использования сегнетоэлектриков, в частности, в пиро- и пьезотехнике является создание униполярного состояния доменной структуры, стабильного к внешним воздействиям. Решению этой весьма важной задачи — исследованию механизмов, определяющих характер доменной структуры, зависимостей процессов спонтанной поляризации от различных факторов, разработке технологических приемов, позволяющих формировать устойчивое униполярное состояние, — уделяется большое внимание [1–5].

Для формирования униполярного состояния сегнетоэлектриков используют в основном два способа: введение примеси в кристалл [2, 6] и радиационное облучение кристалла [3]. В обоих случаях появление униполярности связывают с возникновением определенных дефектов в кристалле, приводящих к образованию внутренних смещающих полей. Как предполагается в теоретической работе [4] и в экспериментальных исследованиях неоднородной структуры на основе LiNbO_3 [5], эти поля появляются вследствие несимметричного распределения примеси в процессе роста кристалла.

Представляет интерес исследование влияния примеси, введенной в процессе выращивания кристалла с заранее заданной неоднородностью, т. е. закономерно-неоднородно, на униполярность сегнетоэлектрических водорастворимых кристаллов.

Такие исследования нами проведены на кристаллах триглицинсульфата (TGS) с примесью *L*— α -аланина (0.1 мол. %), TGS с примесью ионов Sr^{3+} (0.03 мол. %) и сегнетовой соли (RS) с примесью ионов Cu^{2+} (0.005 мол. %). Выбор примеси связан с активным внедрением этих ионов в кристаллическую решетку и существенным их влиянием на униполярность исследуемых кристаллов [7, 8].

Для получения закономерно-неоднородного распределения примеси использовался известный факт зависимости вхождения примеси в кристалл от скорости его роста [9]. С этой целью был изготовлен кристаллизатор, в котором периодически изменялась скорость роста кристалла во времени путем изменения гидродинамических условий выращивания по пилообразному закону: сначала

скорость роста медленно возрастала, а затем резко уменьшалась. Период изменения скорости роста кристалла составлял 10 мин, в течение которого вырос слой кристалла толщиной 40–70 мкм.

Температура в кристаллизаторе поддерживалась с точностью 0.1 °С. Выращивание вели для TGS в течение 72 ч с начальной температурой роста +28 °С и конечной +26.5 °С, для RS в течение 48 ч при снижении температуры с 18 до 17 °С. Одновременно в данном кристаллизаторе, кроме исследуемых

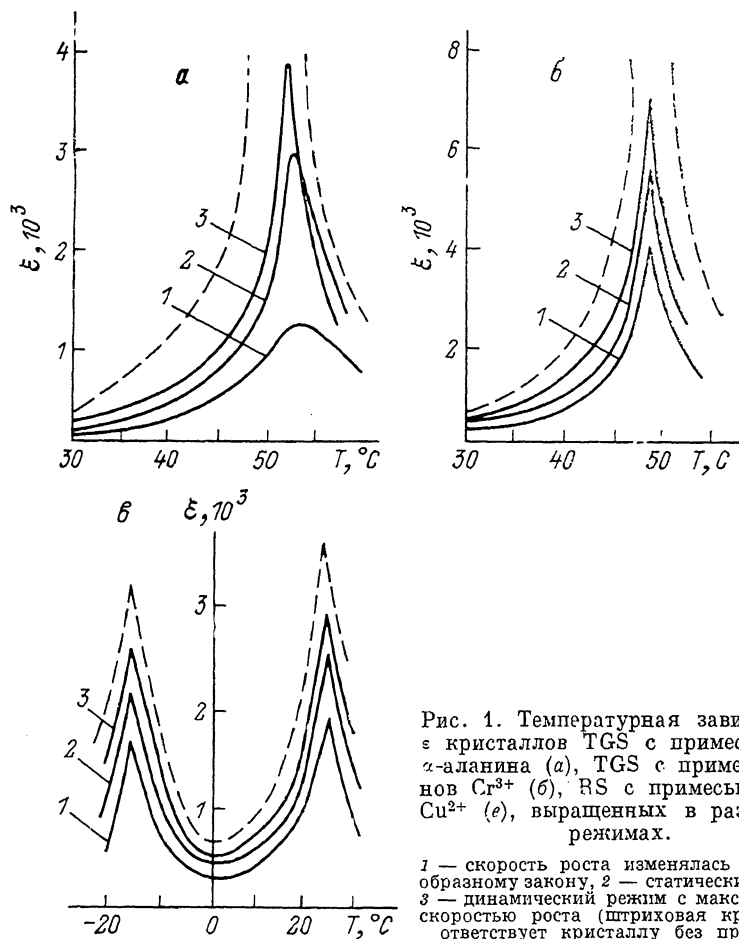


Рис. 1. Температурная зависимость ϵ кристаллов TGS с примесью L- α -аланина (а), TGS с примесью ионов Cr^{3+} (б), RS с примесью ионов Cu^{2+} (в), выращенных в различных режимах.

1 — скорость роста изменялась по пилообразному закону, 2 — статический режим, 3 — динамический режим с максимальной скоростью роста (штриховая кривая соответствует кристаллу без примеси).

кристаллов, растущих с изменяющейся скоростью роста, выращивали контрольные кристаллы: один — с минимальной скоростью, другой — с максимальной скоростью роста.

Было выращено по восемь групп кристаллов TGS с примесью L- α -аланина и с примесью Cr^{3+} (контрольные и исследуемые) и четыре группы RS с Cu^{2+} .

Исследованы температурные зависимости диэлектрической проницаемости ϵ , спонтанная поляризация P_s , внутренние поля смещения $E_{см}$, коэффициент униполярности k и пироккоэффициент γ полученных кристаллов.

Диэлектрическую проницаемость ϵ кристаллов RS в направлении, перпендикулярном плоскости (001), и кристаллов TGS в направлении, перпендикулярном плоскости (010), измеряли мостом E7-8 на образцах толщиной 0.8 мм и площадью $\sim 10 \text{ мм}^2$ с напыленными алюминиевыми электродами. Скорость изменения температуры 0.2°/мин. Спонтанную поляризацию P_s , поле смеще-

Таблица 1

Средние значения P_s , $E_{см}$, k кристаллов TGS и RS с примесями, выращенных в различных режимах

№ п п	Режим выращивания	P_s , МК·см ²			$E_{см}$, КВ/см			k , %		
		TGS + L — α -аланин	TGS + Cr ³⁺	RS + Cu ²⁺	TGS + L — α -аланин	TGS + Cr ³⁺	RS + Cu ²⁺	TGS + L — α -аланин	TGS + Cr ³⁺	RS + Cu ²⁺
1	Скорость роста изменялась по пилообразному закону	3.1	2.6	0.15	5.9	3.1	0.85	90	63	20
2	Статический режим	2.85	2.3	0.11	4.8	1.3	0.46	75	50	17
3	Динамический режим с максимальной скоростью роста	2.4	2.2	0.10	3.0	1.0	0.2	65	41	15

ния $E_{см}$, коэффициент униполярности k определяли по измерениям петли гистерезиса. Пироэлектрические измерения проводили динамическим методом на частоте 20 Гц. В качестве эталонного пироприемника использовали пластинки монокристаллического TGS с примесью L — α -аланина с известными свойствами [6].

Характерный ход кривых зависимостей $\varepsilon(T)$ кристаллов TGS с неоднородным распределением примеси L — α -аланина и Cr³⁺ представлен соответственно на рис. 1, а, б (кривые 1). Для сравнения приведены зависимости $\varepsilon(T)$ для кристаллов, выращенных в статическом режиме (кривые 2) и в динамиче-

Таблица 2

Отношение пирокоэффициентов для кристаллов TGS с примесью, выращенных в различных режимах (1—3) (см. табл. 1)

Номер группы кристалла	TGS + L — α -аланина			Номер группы кристалла	TGS + Cr ³⁺		
	1	2	3		1	2	3
1	1.35	1.05	0.95	5	0.89	0.71	0.65
2	1.20	0.95	0.90	6	0.92	0.73	0.70
3	1.40	1.0	0.80	7	0.90	0.70	0.65
4	1.15	0.90	0.08	8	0.85	0.68	0.62

ском с максимальной скоростью роста (кривые 3). Видно, что исследуемые неоднородные кристаллы TGS имеют более пологую кривую $\varepsilon(T)$ и меньшее значение ε_{max} , а T_c сильнее сдвинута в область высоких температур. Аналогичные зависимости $\varepsilon(T)$ получены и для кристаллов RS с примесью ионов Cu²⁺ (рис. 1, в).

Наблюдаемые отличия в поведении $\varepsilon(T)$ кристаллов с неоднородным распределением примеси можно объяснить наличием большого $E_{см}$, которое уменьшает ε_{max} и сдвигает T_c в сторону более высоких температур [10].

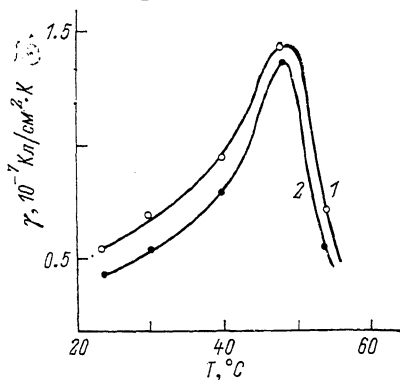
В табл. 1 приведены средние значения $E_{см}$, P_s исследованных неоднородных кристаллов и контрольных кристаллов при комнатной температуре, а также коэффициент униполярности, рассчитанный по формуле [11]

$$k = (S^+ - S^-) / (S^+ + S^-) \cdot 100 \%,$$

где S^+ и S^- — суммарная площадь положительной и отрицательной компонент доменной структуры.

Из табл. 1 видно, что наибольшее значение $E_{см}$, P_s и k имеют кристаллы с закономерно-неоднородным распределением примеси. Наибольшее влияние неоднородное вхождение примеси в кристалл оказывает на $E_{см}$ и k образцов TGS с примесью L - α -аланина.

Результаты исследований пироэлектрических свойств кристаллов TGS с примесью L - α -аланина и Cr^{3+} показаны в табл. 2 и на рис. 2, где соответственно приведены отношения пирокоэффициентов при $T_{комп}$ и зависимости $\gamma(T)$ для кристаллов группы № 3 (табл. 2). Как видно из табл. 2 и рис. 2, наибольшее значение γ соответствует кристаллам с закономерно-неоднородным распределением примеси. Это связано с тем, что пироэлектрический коэффициент при постоянном механическом напряжении линейно зависит от униполярности k [12].



$$\gamma = \frac{\Delta P_s}{\Delta T} k.$$

Необходимо также отметить, что 120-часовой отжиг кристаллов TGS с неоднород-

Рис. 2. Температурные зависимости γ кристаллов TGS с примесью L - α -аланина группы № 3 (табл. 2), выращенных с изменяющейся по пилообразному закону скоростью роста (1), и контрольного кристалла, выращенного в статическом режиме (2).

ным распределением примеси при температуре 60° не изменил вида петли гистерезиса. В то же время у таких же контрольных кристаллов вид петли гистерезиса после отжига изменился от смещенной к двойной.

Закономерно-неоднородное распределение примеси в кристалле нами подтверждено косвенным образом. Установлено путем микроспектрофотометрирования, что концентрация примеси в полученных кристаллах при разной скорости роста различная. Так, наибольшее вхождение примеси в кристалл наблюдалось при росте кристалла в статическом режиме, а наименьшее — при росте кристалла с максимальной скоростью. Можно поэтому предположить, что в результате пилообразного изменения скорости роста примесь входит в кристалл соответствующим образом и в кристалле создаются слои с градиентом концентрации примеси. Градиент примеси в микрослое кристалла создает внутреннее смещающее поле, направленное вдоль градиента. Это внутреннее поле оказывает поляризующее действие на формирующуюся доменную структуру.

Наибольшее влияние неоднородное вхождение примеси оказало на TGS, допированный L - α -аланином. По-видимому, это связано с различным механизмом возникновения $E_{см}$ в TGS+ L - α -аланин и TGS+ Cr^{3+} [13]. Образование $E_{см}$ в TGS с L - α -аланином происходит из-за возникновения необратимых диполей, имеющих некоторую степень полярности. При неравномерном градиентном распределении таких диполей в объеме кристалла могут возникнуть дополнительные внутренние поля, обусловленные неоднородным распределением этих диполей.

Таким образом, сравнивая полученные данные с известными из литературы, можно заключить, что униполярность сегнетоэлектрических кристаллов зависит от характера распределения примеси в объеме кристалла. Созданное в процессе выращивания кристаллов несимметричное, т. е. закономерно-неоднородное, распределение дефектов в их объеме может быть эффективным способом получения устойчивого униполярного состояния сегнетоэлектриков.

Список литературы

- [1] Барфут Дж., Тейлор Дж. Полярные диэлектрики и их применения. М., 1981. 520 с.
- [2] Бородин В. З., Гах С. Г. // Изв. АН СССР, сер. физ. 1984. Т. 48. № 6. С. 1081—1085.
- [3] Новик В. К., Гаврилова Н. Д., Галстян Г. Т. // Кристаллография. 1983. Т. 28. № 6. С. 1165—1171.
- [4] Кудзин А. Ю., Юдин С. П., Панченко Т. В. // ФТТ. 1977. Т. 19. № 4. С. 1218—1220.
- [5] Nai—Beh Ming, Jing—Fen Hong, Duan Feng // J. Materials Science. 1982. V. 17. P. 1663—1670.
- [6] Лайнс М., Гласс А. сегнетоэлектрики и родственные им материалы. М., 1981. 720 с.
- [7] Вие К. Л., Whipps P. W., Keve E. T. // Ferroelectrics. 1972. V. 4. P. 253—256.
- [8] Камышева Л. Н., Годованная О. К., Миловидова С. Д., Константинова В. П. // Изв. АН СССР, сер. физ. 1975. Т. 39. № 4. С. 857—860.
- [9] Didriksons G. T., Pfeiffer H. // Phys. Status Solidi. 1982. V. 71. N 1. P. 169—178.
- [10] Цедрик М. С. Физические свойства кристаллов семейства ТГС. Минск, 1986. 215 с.
- [11] Романюк Н. А., Желудев И. С. // Кристаллография. 1960. Т. 5. № 3. С. 403—408.
- [12] Соввинов А. М., Гаврилова Н. Д., Новик В. К. // Изв. АН СССР, сер. физ. 1970. Т. 34. № 12. С. 2601—2603.
- [13] Галстян Г. Т., Рез И. С., Рейзер М. Ю. // ФТТ. 1982. Т. 24. № 7. С. 2186—2190.

Институт физики твердого тела
и полупроводников АН Белорусии
Витебск

Поступило в Редакцию
24 апреля 1991 г.