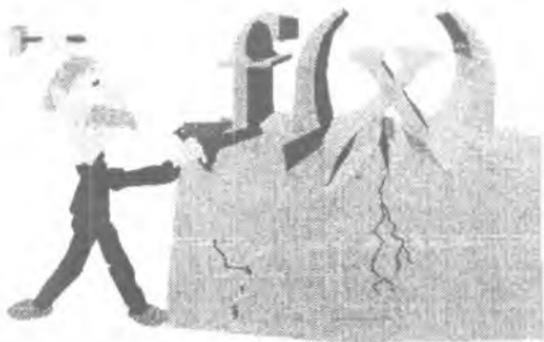


# АКТУАЛЬНЫЯ ПРАБЛЕМЫ

*фізікі,  
матэматыкі,  
інфарматыкі*



С. В. Ярмолинская, Л. Н. Марголин

## ИЗМЕНЕНИЕ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ В ПРОЦЕССЕ МОДИФИКАЦИИ КРИСТАЛЛОВ TGS

Известно, что модификация кристаллов триглицинсульфата (TGS) в процессе выращивания осуществляется с целью направленного создания в этих кристаллах определённой доменной и дефектной структуры.

Цель – изучение диэлектрических свойств (слабые и сильные электрические поля) модифицированных кристаллов TGS. В качестве модификаторов использовались как примеси внедрения (ионы  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Mo}^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ), так и замещения (L- $\alpha$ -аланин):

а) Слабые поля. Для всех исследованных кристаллов, диэлектрическая проницаемость  $\epsilon$  обнаруживает резкую аномалию в области температуры фазового перехода. В сегнетоэлектрической области при температурах (20–45)°C для кристаллов TGS, легированных ионами  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Li}^+$  с увеличением температуры  $\epsilon$  возрастает сравнительно медленно. Для кристаллов, содержащих L- $\alpha$ -аланин, в этом температурном интервале происходит монотонное увеличение  $\epsilon$ . В параэлектрической области (выше температуры фазового перехода  $T_c$ ) диэлектрическая проницаемость медленно уменьшается с возрастанием температуры.

Как показали исследования, значения  $\epsilon$  при 20°C, вблизи температуры фазового перехода и при 70°C отличаются для различных модифицированных кристаллов и зависят от вида примеси, пирамиды и температуры роста кристаллов (табл. 1).

Таблица 1

| Кристалл | Содержание примесей в растворе, моль % | Температура роста, °C | Пирамида | $\epsilon, 10^3$ |           |          | $T_c, ^\circ\text{C}$ |
|----------|--|-----------------------|----------|------------------|-----------|----------|-----------------------|
|          |  |                       |          | при 20°C         | при $T_c$ | при 70°C |                       |
| TGS+Ni   | 30Ni                                   | 32                    | 1 0 0    | 0,080            | 5,31      | 0,360    | 49                    |
|          |  |                       | 1 1 0    | 0,120            | 13,36     | 0,395    |                       |
| TGS+Li   | 30Li                                   | 32                    | 1 0 0    | 0,042            | 5,19      | 0,365    | 49,1                  |
|          |  |                       | 1 1 0    | 0,046            | 7,28      | 0,375    |                       |
| 0,1LATGS | 10 L- $\alpha$ -аланин                 | 32                    | 0 0 1    | 0,023            | 3,03      | 0,125    | 49,6                  |
|          |  |                       | 1 1 0    | 0,019            | 5,70      | 0,119    |                       |
|          |  |                       | 1 0 1    | 0,021            | 2,75      | 0,113    |                       |
|          |  | 15                    | 0 0 1    | 0,043            | 2,01      | 0,120    |                       |
|          |  |                       | 1 0 1    | 0,021            | 2,75      | 0,113    |                       |
| 0,3LATGS | 30 L- $\alpha$ -аланин                 | 15                    | 1 1 0    | 0,032            | 7,58      | 0,140    | 49,8                  |
|          |  |                       | 1 0 1    | 0,021            | 0,70      | 0,120    |                       |
| TGS, Mo  | 10 Mo<br>30 Mo                         | 35                    | 1 1 0    | 0,065            | 8,89      | 0,390    | 48,9                  |
|          |  |                       |          | 0,033            | 4,26      | 0,178    |                       |

Выше температуры  $T_c$  для всех исследованных модифицированных кристаллов выполняется закон Кюри–Вейсса. Значения температуры Кюри ( $T_c$ ) и температуры Кюри–Вейсса отличаются  $\approx 0,2^\circ$ .

Средние значения постоянной Кюри–Вейсса равны  $(3000 \pm 150)^\circ\text{C}$ , а отношение тангенсов углов наклонов  $\varepsilon^{-1}$  в сегнетофазе к наклону линий в параэлектрической фазе составляет  $\approx (1,9-2,6)$ . Данные параметры соответствуют величинам, характеризующим кристаллы с фазовым переходом II рода.

б) **Сильные поля.** Как показали проведенные исследования, в сильных электрических полях величина диэлектрической проницаемости нелинейно изменяется с увеличением поля ( $E_{\dots}$ ).

Характер зависимости  $\varepsilon(E_{\dots})$  во многом зависит от вида и содержания примеси и температуры роста кристалла. Так, кристаллы TGS, выращенные при  $32^\circ\text{C}$  с добавлением 10 моль % L- $\alpha$ -аланина, имеют значительно более высокие значения  $\varepsilon_{\text{max}}$ , которые достигаются в полях  $\sim 0,2\text{кВ/см}$ . У кристаллов TGS с добавлением двойных примесей Cu-Ni, K-Na, кривые зависимостей  $\varepsilon(E_{\dots})$  в максимуме более размыты, причем примесь K-Na приводит к некоторому уменьшению  $\varepsilon_{\text{max}}$  (в сравнении с примесью Cu-Ni) и смещению его в сторону больших значений  $E_{\dots}$ .

Существенное влияние на нелинейные свойства кристаллов TGS оказывает L- $\alpha$ -аланин и температура роста кристаллов (табл. 2).

Таблица 2

| Кристалл    | Содержание примесей в растворе, моль % | Температура роста, $^\circ\text{C}$ . | Пирамида | $\varepsilon_{\text{нач}} \cdot 10^3$ | $\varepsilon_{\text{max}} \cdot 10^3$ | $E_n$ , кВ/см | $E_{\text{стmax}}$ , кВ/см | $\Delta\varepsilon_{\text{нач}}$ | $N_{\dots} \cdot 10^{-2}$ см/В |
|-------------|--|---------------------------------------|----------|---------------------------------------|---------------------------------------|---------------|----------------------------|----------------------------------|--------------------------------|
| LATGS       | 10 L- $\alpha$ -аланин                 | 15                                    | 0 0 1    | 0,082                                 | 5,98                                  | 1,25          | 2,42                       | 10,3                             | 0,03                           |
|             |  |                                       | 1 1 0    | 0,042                                 | 12,80                                 | 0,20          | 0,50                       | —                                | 0,62                           |
|             |  | 32                                    | 0 0 1    | 0,101                                 | 19,90                                 | 0,30          | 3,80                       | —                                | 0,05                           |
|             | 30 L- $\alpha$ -аланин                 | 15                                    | 1 1 0    | 0,074                                 | 46,50                                 | 0,10          | 1,10                       | 120                              | 0,57                           |
|             |  |                                       | 0 0 1    | 0,050                                 | 0,54                                  | 3,10          | 5,80                       | —                                | 0,002                          |
|             |  | 52                                    | 0 0 1    | 0,039                                 | 2,90                                  | 0,65          | 3,20                       | —                                | 0,022                          |
| TGS+K, Na   | 6K, Na                                 | 32                                    | 0 0 1    | 0,525                                 | 11,0                                  | —             | 0,76                       | 398                              | 0,028                          |
|             |  |                                       | 1 1 0    | 0,043                                 | 25,60                                 | —             | 0,32                       | 360                              | 1,86                           |
|             |  | 52                                    | 0 0 1    | 0,574                                 | 2,90                                  | —             | 0,32                       | 419                              | 0,016                          |
|             |  |                                       | 1 1 0    | 0,082                                 | 34,90                                 | 0,30          | 0,31                       | 352                              | 1,37                           |
| TGS+ Cu, Ni | 1 Cu-Ni                                | 32                                    | 0 0 1    | 0,071                                 | 19,40                                 | 0,45          | 0,48                       | 95,0                             | 0,57                           |
|             |  |                                       | 1 1 0    | 0,040                                 | 23,40                                 | 0,45          | 0,48                       | 573                              | 1,22                           |
|             | 6 Cu-Ni                                | 32                                    | 0 0 1    | 0,490                                 | 13,60                                 | 0,42          | 0,43                       | 480                              | 0,065                          |
|             |  |                                       | 1 1 0    | 0,088                                 | 18,30                                 | 0,68          | 0,39                       | 29,0                             | 0,53                           |
|             |  | 52                                    | 0 0 1    | 0,098                                 | 19,0                                  | 0,42          | 0,57                       | 338                              | 0,34                           |
|             |  |                                       | 1 1 0    | 0,042                                 | 20,0                                  | 0,10          | 0,49                       | 534                              | 0,97                           |
| TGS, Mo     | 10 Mo                                  | 35                                    | 1 1 0    | 0,045                                 | 7,5                                   | 0,16          | 0,80                       | —                                | 0,21                           |
|             | 30 Mo                                  |                                       |          | 0,021                                 | 2,8                                   | 0,14          | 1,2                        | —                                | 0,11                           |

Увеличение содержания L- $\alpha$ -аланина приводит к снижению значений  $\varepsilon_{\text{max}}$  и увеличению пороговых полей ( $E_n$ ). Исследования полевой зависимости  $\varepsilon(E_{\dots})$ , проведенные как при увеличении поля, так и при последующем уменьшении показали,

что для всех модифицированных кристаллов TGS отмечается гистерезис в зависимостях  $\epsilon(E_*)$ , который определяется и вводимой примесью, и температурой выращивания кристаллов.

В ходе зависимостей  $\epsilon(E_*)$  образцов модифицированных кристаллов наблюдаются значительные различия и по пирамидам роста (001) и (110).

По значениям  $\epsilon_{нач}$ ,  $\epsilon_{max}$ ,  $E_{сmax}$  рассчитана нелинейность исследованных кристаллов (табл.2). Исследования показали, что для всех кристаллов образцы из пирамиды роста (001) обладают меньшим коэффициентом нелинейности, т. е. в этой пирамиде кристаллы более «сегнетожесткие».

Наблюдаемые отличия в диэлектрических свойствах исследованных модифицированных кристаллов TGS связаны с изменением подвижности доменных стенок, которое достигается за счет введения в кристалл дефектов различной природы. Варьируя содержание различных примесей и изменяя температуру роста кристаллов можно получать кристаллы группы TGS с необходимыми сегнетоэлектрическими параметрами.

**Е. И. Макарова, С. А. Василевский**

## **ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОНОКРИСТАЛЛОВ TGS И DTGS, ЛЕГИРОВАННЫХ L-ВАЛИНОМ**

Современная техника непрерывно требует создания новых сегнетоэлектрических материалов, удовлетворяющих жестким физико-техническим требованиям. В связи с этим проблема получения сегнетоэлектриков с заранее заданными оптимальными характеристиками и исследования их физических свойств стала непременным и главным условием быстрого развития целого комплекса инженерно-физических исследований.

Среди сегнетоэлектриков важную роль играют кристаллы семейства триглицинсульфата (TGS). Они привлекают к себе внимание благодаря двум особенностям: близостью температуры фазового перехода к комнатной и возможностью выращивания больших, совершенных монокристаллов из водных растворов. В настоящее время TGS является одним из основных материалов для создания активных элементов пьезоэлектрических преобразователей.

Однако кристаллы TGS имеют ряд существенных недостатков, которые ограничивают их применение: наряду с высоким пиро-коэффициентом имеет место значительная его нестабильность, а также температурная деполяризация кристалла. Введение L- $\alpha$ -аланина улучшает стабильность, но при этом значительно увеличиваются внутренние поля, что затрудняет применение таких кристаллов.

Для использования кристаллов TGS применительно к задачам СВЧ-диапазона был выбран другой лиганд L-валин- $\{(\text{CH}_3)_2\text{CH}.\text{CH}(\text{NH}_2)\text{CO}_2\text{H}\}$ , относящийся к той же группе аминокислот, что и L- $\alpha$ -аланин.

В работе исследованы диэлектрические свойства кристаллов TGS легированных L-валином — LVTGS, а также диэлектрические свойства дейтерированных