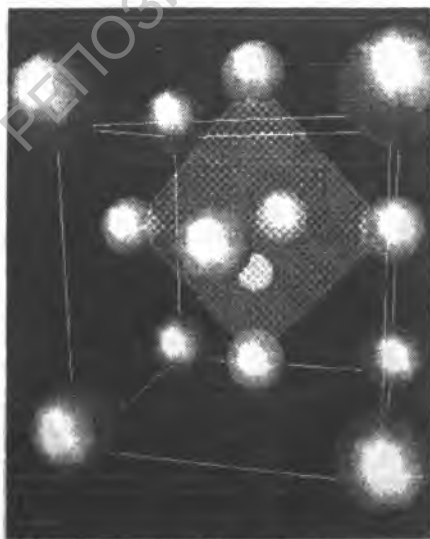


# СЕРНЕТЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ



Пересчет на значение относительной плотности, равной 1.0, дает для  $\epsilon$  значение 42000. Как видно из графика, хорошо выполняется логарифмический закон смешения и зависимость соответствует соотношению

$$\lg \epsilon_{обр} = (1-x) \lg 20 + x \lg 42000,$$

где  $\epsilon_{обр}$  — диэлектрическая проницаемость образца,  $x = \rho_{обр}/\rho_{теор}$  — относительная плотность,  $\rho_{обр}$  — плотность образца,  $\rho_{теор}$  — теоретическая плотность керамики, равная  $6.04 \text{ г/м}^3$ , 42000 — предельное значение  $\epsilon$  при  $x = 1$ ,  $\epsilon = 20$  — предельное значение диэлектрической проницаемости при  $x \rightarrow 0$ . Или иначе:  $\epsilon_{обр} = 20^{1-x} \times 42000^x$ . Зависимость  $\epsilon$  и  $\text{tg} \delta$  от частоты приведены на рис. 3.

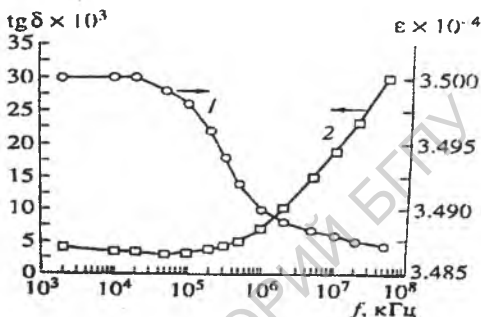


Рис. 3. Зависимости диэлектрической проницаемости (1) и тангенса угла диэлектрических потерь (2) от частоты

Дисперсия  $\epsilon$  незначительна, так как материал при комнатной температуре находится в параэлектрическом состоянии.

## ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ TGS, МОДИФИЦИРОВАННЫХ L-ВАЛИНОМ И ФОСФОРОМ

С.А. Василевский, В.Ф. Гонтарев,  
Л.Н. Марголин, В.И. Януть

Белорусский государственный педагогический университет им. Максима Танка

Улучшение параметров и повышение эксплуатационной надежности элементов устройств, работа которых основана на использовании особых свойств сегнетоэлектриков, требует поиска новых сегнетоэлектрических материалов с определенными заданными свойствами. Особый интерес в этом смысле представляют кристаллы триглицинсульфата, которые не имеют равных аналогов по

пироэлектрическим и нелинейно-оптическим свойствам и, кроме этого, являются «модельными» кристаллами при построении некоторых физических теорий [1].

Управление физическими свойствами сегнетоэлектрических кристаллов целесообразно осуществлять структурной модификацией существующих сегнетоэлектриков путем замещения одних структурных групп кристалла на структурно аналогичные им другие.

Нами осуществлена модификация кристаллов TGS путем частичного замещения глициновой и сульфатной групп на им изомерные — L-валин и фосфатную. L-валин относится к неполярной группе аминокислот, но имеет в радикале две симметричные группы CH. При частичном замещении глицина L-валином возможно образование такой структуры, которая обеспечит равнозначную, достаточно устойчивую поляризацию противоположных полярностей. Известно, что тетраэдрические группы  $SO_4$  являются иницирующими спонтанную поляризацию центрами. Ионы фосфора и серы близки по размерам. Вместе с тем силовая постоянная тетраэдра  $PO_4$  заметно больше, чем у  $SO_4$  [2]. Таким образом частичное замещение сульфатной группы  $SO_4$  на фосфатную  $PO_4$  должно оказать существенное влияние на физические свойства модифицированных кристаллов, без значительных искажений кристаллической решетки.

Выращены модифицированные кристаллы TGS с частично замещенной сульфатной группой на фосфатную — TGSP, с частично замещенной глициновой группой на L-валин — LVTGS, LVDTGS и с одновременным частичным замещением глициновой и сульфатной групп на L-валин и фосфатную группу — LVTGSP. Степень замещения составляла во всех случаях 10 мол. % в растворе. Дейтерирование модифицированных кристаллов проводилось с целью расширения рабочего диапазона температур. Все кристаллы выращивались из водных растворов при постоянных температурах роста ( $t_p = 30^\circ C$ ) и пересыщениях. Измерения проводились на стандартных образцах размерами  $5 \times 5 \times 0,5$  мм, которые вырезались из наиболее развитых пирамид роста (001) и (110).

Измерение диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь проводились с помощью многофункциональной установки, включающей мост E 7 — 8, коммутатор Я 9 — 25 и транскриптор Ф 5235 К, согласованных между собой.

Полученные значения  $\epsilon$  имеют значительный разброс, однако, исследуя достаточно большое количество образцов нами установлены следующие закономерности: начальные значения  $\epsilon(T = 25^\circ C)$  кристаллов TGSP ниже чем у чистого TGS, но выше чем у всех остальных модифицированных кристаллов, причем значения  $\epsilon$  в пирамиде (001) больше соответствующих значений  $\epsilon$  в пирамиде (110). Самые низкие значения начальной диэлектрической проницаемости выявлены у дейтерированных модифицированных кристаллов LVDTGS. (Таблица 1).

Средние значения диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь кристаллов TGS, TGSP, LVTGS, LVTGSP и LVDTGS

| Кристалл | Содержание $H_3PO_4$ в растворе, мол. % | Содержание L-валина в растворе, мол. % | $\epsilon$ при $T = 25^\circ C$ |     | $\epsilon \cdot 10^3$ при $T = T_c$ |      | $tg\delta_{max}$ |     |
|----------|---|--|---------------------------------|-----|-------------------------------------|------|------------------|-----|
|          |   |  | Пирамида роста                  |     |                                     |      |                  |     |
|          |   |  | 001                             | 110 | 001                                 | 110  |                  | 001 |
| TGS      | —                                       | —                                      | 110                             | 80  | 9,5                                 | 7,5  | 0,044            |     |
| TGSP     | 10                                      | —                                      | 65                              | 50  | 6,5                                 | 7,0  | 0,086            |     |
| LVTGS    | —                                       | 10                                     | 50                              | 50  | 13,5                                | 19,5 | 0,034            |     |
| LVTGSP   | 10                                      | 10                                     | 45                              | 40  | 10,5                                | 13,0 | 0,14             |     |
| LVDTGS   | 10                                      | 10                                     | 35                              | 25  | 7,0                                 | 11,5 | 0,038            |     |

Диэлектрическая проницаемость всех исследуемых кристаллов обнаруживает резкую аномалию в области фазового перехода. В сегнетофазе при температурах далеких от температуры фазового перехода,  $\epsilon$  возрастает сравнительно медленно с ростом температуры, и только вблизи от  $T_c$  происходит резкое увеличение  $\epsilon$ . При температурах больших  $T_c$  диэлектрическая проницаемость всех исследованных кристаллов с ростом температуры монотонно уменьшается принимая значения  $100 \div 500$  при  $70^\circ C$ . Температура фазового перехода определенная по максимальному значению  $\epsilon$  составляет  $48,9 \pm 0,1^\circ C$  для кристаллов TGSP, LVTGS, LVTGSP и  $56 \pm 0,1^\circ C$  для кристаллов LVDTGSP. Значения  $\epsilon_{max}$  для кристаллов LVTGS достигают  $\sim 2 \cdot 10^4$  превышая аналогичные значения  $\epsilon_{max}$  у кристаллов TGS и значительно больше  $\epsilon_{max}$  у кристаллов TGSP, LVTGSP и LVDTGS (таблица 1). Значения  $\epsilon_{max}$ , снятые при нагреве и охлаждении не совпадают друг с другом. Значения  $\epsilon_{max}$ , снятые при нагреве, всегда меньше значений снятых при охлаждении. Эти различия особенно заметны для кристаллов LVTGS. Для кристаллов TGSP, LVTGSP и LVDTGS влияние нагрев-охлаждение на значения  $\epsilon_{max}$  сказывается в значительно меньшей степени. Этот гистерезис обусловлен необратимыми процессами смещения границ между доменами, изменением их числа и общей площади. При изменении температуры положения равновесного состояния границ между доменами изменяется, вследствие чего происходят процессы смещения доменных стенок, причем эти смещения могут быть необратимыми [3].

Анализ зависимостей  $\frac{1}{\epsilon}(T)$  (рис. 1) показал, что закон Кюри — Вейсса удовлетворительно выполняется для всех исследованных кристаллов.

Отношение тангенсов углов наклонов прямых  $\frac{1}{\epsilon}(T)$  в сегнетоэлектрической и параэлектрической областях составляло  $2,5 + 3,2$ , что указывает на фазовый переход второго рода. Значения постоянной Кюри — Вейсса лежат в пределах  $(2,5 + 4,5) \cdot 10^3$  °С.

Значительный интерес представляет исследование характера изменения диэлектрических потерь в зависимости от температуры. На рис. 1 представлены температурные зависимости  $\text{tg} \delta$  кристаллов TGS, LVTGS и LVDTGS.

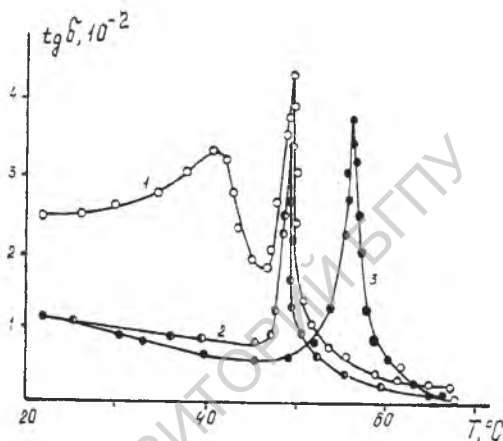


Рис. 1. Температурные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь кристаллов TGS — 1, LVTGS — 2 и LVDTGS — 3, пирамида роста (001)

Можно отметить, что значения  $\text{tg} \delta$  для кристаллов LVTGS и LVDTGS в сегнетофазе приблизительно совпадают и значительно меньше, чем для кристаллов чистого TGS, причем в интервале температур 35 — 45 °С у кристаллов TGS наблюдается широкий размытый максимум, в то время как у кристаллов LVTGS и LVDTGS значения  $\text{tg} \delta$  остаются практически постоянными до соответствующих температур фазового перехода, в окрестностях которых наблюдаются острые максимумы  $\text{tg} \delta$ . Температурные зависимости  $\text{tg} \delta$  кристаллов TGSP и LVTGSP аналогичны зависимостям кристаллов LVTGS, однако частичное замещение сульфатной группы на фосфатную приводит к существенному увеличению  $\text{tg} \delta$  (таблица 1). Диэлектрические потери в параэлектрической фазе вдали от  $T_c$  для всех исследованных кристаллов минимальны и не превышают  $0,25 \cdot 10^{-2}$ .

Таким образом экспериментальные исследования диэлектрических свойств модифицированных кристаллов позволяют сделать следующие выводы:

1) дейтерирование кристаллов LVTGS сдвигает температуру фазового перехода в область более высоких значений, в результате чего существенно расширяется их рабочий температурный диапазон.

2) модификация кристаллов TGS приводит к закреплению доменной структуры выращенных кристаллов.

3) полученные кристаллы LVDTGS, LVTGSP и TGSP могут использоваться в качестве рабочих элементов приемников ИК излучения, а кристаллы LVTGS в качестве элементов фазовращателей в приборах СВЧ.

### *Литература*

1. Новик В.К., Гаврилова Н.Д., Фельдман Н.Б. Пирозлектрические преобразователи. М.: Сов.радио, 1979. 177 с.

2. Robinson E.A. Characteristic vibrational frequencies of oxygen compounds of silicon, phosphorus, and chlorine: correlation of bond lengths and orders // Can. J Chem.-1963. Vol. 41. P. 3022 — 3033.

3. Цедрик М.С. Физические свойства кристаллов семейства триглицин-сульфата. Мн.: Наука и техника. 1986. 216 с.

## **ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ОТКЛИК ДЛЯ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $\text{Li}_{0.12}\text{Na}_{0.88}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$ ( $y \geq 0.7$ ), СИНТЕЗИРОВАННЫХ ПРИ ВЫСОКОМ ДАВЛЕНИИ**

**Ю.В. Радюш<sup>1</sup>, Н.М. Олехнович<sup>1</sup>, Н.П. Вышатко<sup>1</sup>, И.И. Мороз<sup>1</sup>,  
А.В. Пушкарев<sup>1</sup>, М.Н. Палатников<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Институт физики твердого тела и полупроводников НАН Беларуси

<sup>2</sup>Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья  
КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия

Среди твердых растворов ниобатов-танталатов натрия и лития особое место занимает квазибинарный ряд твердых растворов  $\text{Li}_{0.12}\text{Na}_{0.88}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$ . В данном ряду обнаружены морфотропные области с особыми физическими свойствами, переход в состояние суперионной проводимости [1]. Характеристики морфотропных областей, кристаллической структуры отдельных фаз, их областей существования и физические свойства зависят от степени микрооднородности и упорядочения катионов, а также стехиометрии, о чем свидетельствует чувствительность структурных и физических параметров к условиям синтеза образцов и предыстории из термической обработки. В этой связи важной задачей является получение и исследование твердых растворов