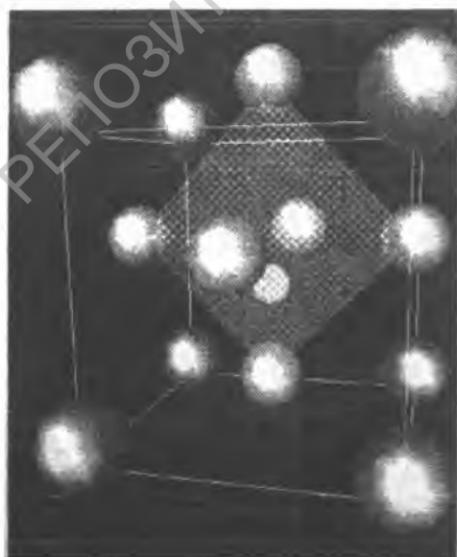


# СЕРНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ



## ПОЛЯРИЗАЦИОННЫЕ И ПИРОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ LVTGSP

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

Белорусский государственный педагогический университет им. Максима Танка

В современных исследованиях в области получения сегнетоэлектрических материалов важным является изучение влияния различных модифицирующих добавок на целенаправленное управление свойствами таких материалов. Кристаллы группы TGS с различными добавками являются достаточно хорошими средами для их применения в качестве пироприемников в ИК-диапазоне [1 — 3].

В продолжении работ по изучению влияния комбинированных модификаторов на свойства кристаллов группы TGS, нами получен новый сегнетоэлектрик LVTGSP.

Монокристаллы LVTGSP выращены из растворов, содержащих до 10 мол. % L-валина и  $H_3PO_4$  при заданных температурах роста  $30^\circ C$  — что соответствует полярной фазе кристаллов и  $52^\circ C$  — неполярной фазе (выше температуры фазового перехода). Исследования поляризационных и пироэлектрических свойств кристаллов LVTGSP проведены для наиболее развитых пирамид роста (001) и (110). Кристаллы LVTGSP обладают достаточно прямоугольными, с небольшой асимметрией, петлями гистерезиса. Асимметрия особенно заметна в полях ( $E_*$ ) меньших, чем значения коэрцитивных полей ( $E_c$ ) для этих кристаллов. Наблюдаемая асимметрия петель гистерезиса свидетельствует о некоторой неравномерности направлений поляризации, т.е. неодинаковом отклике кристалла на приложение полей противоположного знака (совпадающих или не совпадающих с направлением векторов поляризации внутри доменов).

При достижении полей насыщения ( $E_{нас.}$ ) асимметрия петель гистерезиса практически исчезает. Такой характер изменения вида петель гистерезиса характерен для кристаллов LVTGSP, выращенных при  $52^\circ C$ . У кристаллов LVTGSP, выращенных при  $30^\circ C$ , смещающие (внутренние) поля сохраняются даже при насыщенных (завершенных) петлях гистерезиса,  $E_{см} = (140 — 150) В/см$ , т.е. сохраняется асимметрия. Средние значения спонтанной поляризации ( $\bar{P}_s$ ), коэрцитивных ( $\bar{E}_c$ ), пороговых ( $\bar{E}_п$ ), насыщающих ( $\bar{E}_{нас.}$ ) и смещающих полей ( $\bar{E}_{см}$ ) кристаллов LVTGSP представлены в таблице 1.

Таблица 1

Температура роста, $^\circ C$	Пирамида	$\bar{P}_s$ , мкКл/см <sup>2</sup>	$\bar{E}_п$ , В/см	$\bar{E}_{нас.}$ , В/см	$\bar{E}_c$ , В/см	$\bar{E}_{см}$ , В/см
30	001	2,2	410	5200	1200	140
	110	1,9	415	4800	2480	150
52	001	1,4	55	2800	540	—
	110	2,5	70	3900	1100	—

Результаты исследований показали, что при выращивании кристаллов LVTGSP в полярной фазе ( $t_p = 30^\circ\text{C}$ ) все параметры, определяемые по петлям гистерезиса практически близки как в пирамиде (001), так и в (110). Это косвенно указывает на более равномерное распределение примесей L-валина и  $[\text{PO}_4]^{3-}$  по всему объему такого кристалла. У кристаллов, выращенных в неполярной фазе ( $t_p = 52^\circ\text{C}$ ) отмечается значительный разброс в значениях поляризационных характеристик по пирамидам роста (001) и (110).

Измерение зависимостей  $P_s$  от амплитуды измерительного поля при постоянной температуре  $20^\circ\text{C}$  показало, что кристаллы LVTGSP являются более «сегнетожесткими», чем кристаллы TGS и LVTGS (рис. 1).

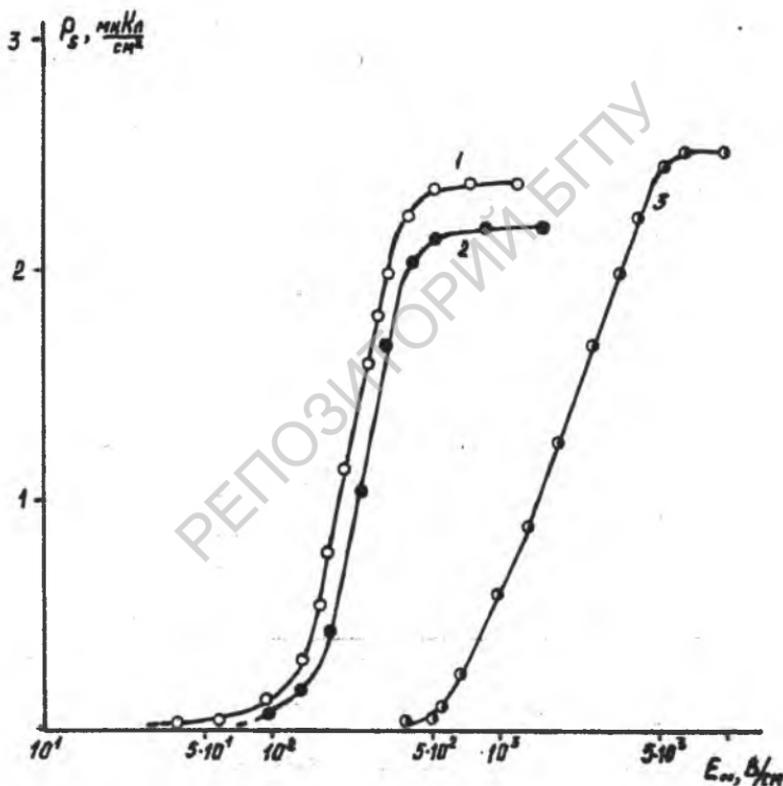


Рис. 1. Зависимости  $P_s(E_m)$  кристаллов TGS (2), LVTGS (1), LVTGSP (3). Температура роста  $30^\circ\text{C}$ , пирамида роста (001)

Проведенный расчет зависимости  $P_s^2(T)$  показал хорошую выполнимость условия  $P_s^2 \sim \alpha(T_c - T)$ , т.е.  $P_s^2(T)$  является линейной функцией в температурной области, примерно на  $(8 - 10)^\circ\text{C}$  ниже температуры фазового перехода, что является характерным для кристаллов с фазовым переходом II рода.

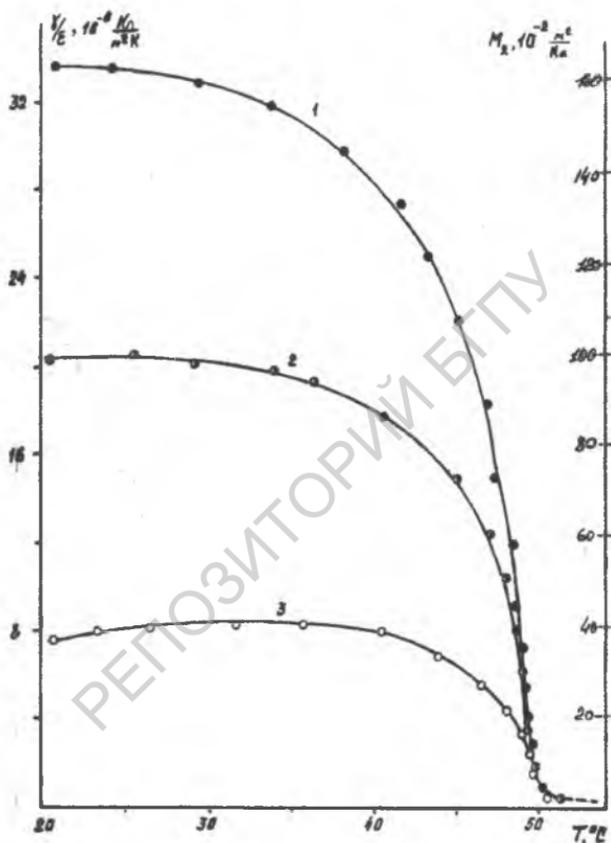


Рис. 2. Температурные зависимости  $\gamma/\epsilon$  и  $M_2$  кристаллов TGS (3), LVTGS (2), LVTGSP (1)

Пирозлектрические свойства кристаллов LVTGSP оценивались по характеру температурного изменения коэффициентов  $\gamma/\epsilon$  и  $M_2$  по методике, предложенной в работе [4]. На рис. 2 представлены типичные температурные зависимости этих коэффициентов. Как следует из полученных данных одновременное применение L-валина и группы  $\text{PO}_4$  существенно повышает пирозлектрическую активность кристаллов группы TGS. Это связано с тем, что применение

указанных примесей изменяет характер температурных зависимостей  $P_s(T)$  т. е. в интервале (20 — 40) °С у кристаллов LVTGSP отмечается существенное изменение  $\Delta P/\Delta T$ , в то время, как в этом температурном интервале значения  $\varepsilon$  практически не изменяются и составляют значения (40 — 70) в зависимости от пирамиды роста.

Пироактивность кристаллов LVTGSP сохраняется до температуры  $\approx 60$  °С.

При охлаждении образцов LVTGSP после 5 — 10 минутного отжига (прогрева) при  $\approx 65$  °С, т. е. при  $T > T_c$ , в кристаллах сохраняется первоначальное (т. е. обусловленное ростовыми условиями) направление поляризации. Однако, пироактивность LVTGSP после прогрева значительно меньше и не превышает значений  $\gamma/\varepsilon = (2 — 3) \cdot 10^{-6}$  Кл/м<sup>2</sup> К для всех исследованных образцов. Некоторое увеличение пироактивности наблюдается через значительный промежуток времени (до нескольких суток). Средние значения пирозлектрических параметров кристаллов LVTGSP, выращенных при 30 °С и 52 °С и не подвергавшихся предварительным электрическим и температурным воздействиям, представлены в таблице 2.

Таблица 2

Температура роста, °С	Пирамида	$\bar{\gamma}/\varepsilon, 10^{-6}$ Кл/м <sup>2</sup> К	$\bar{M}_2, 10^{-2}$ м <sup>2</sup> /Кл
30	(001)	24,9	117
	(110)	24,3	132
52	(001)	29,0	158,4
	(110)	19,9	99,6

Отмеченные особенности в поляризационных и пирозлектрических свойствах кристаллов LVTGSP очевидно связаны с конкурирующим действием L-валина, который оказывает стабилизирующее воздействие на переключаемые части соседних молекул. Воздействие L-валина усиливается при введении сульфат-ионов  $[\text{PO}_4]^{3-}$ . Применение L-валина в сочетании с фосфатной группой позволяет значительно расширить возможности практического применения кристаллов группы TGS.

### Литература

1. Марголин Л.Н., Гонтарев В.Ф., Цедрик М.С., Януть В.И. Патент № 1347. РБ. 1996.
2. Su Gen-bo, He You-ping, Yoo Hong-zhi, Wu Qing-jin, Shi Zi-Kang // J.Synth.Cryst. 2000. 29. № 1. P. 22 — 24.
3. Meera K., Muralidharan R., Santhanaraghavan P., Ramasamy P. // J.Cryst.Growth. 2001. 226. № 2,3. P. 303 — 312.
4. Цедрик М.С., Заборовский Г.А., Гонтарев В.Ф. // Сегнетоэлектрики. Сб.науч.трудов. Мн.1989. С. 73 — 82.