

*Л.Н. Марголин, кандидат физико-математических наук,  
доцент кафедры общей и теоретической физики БГПУ*

## **ВЛИЯНИЕ МОДИФИКАТОРА LASP НА ПОЛЯРИЗАЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КРИСТАЛЛОВ TGS**

**В** современной физике твердого тела проблема электрической поляризации является одной из важнейших. Наряду с научным значением важность этой проблемы определяется и техническим применением веществ, обладающих спонтанной поляризацией.

Практически все основные свойства и процессы в диэлектриках (поляризация, пьезоэлектрические явления, пьезоэффект, электрострикция, электропроводность, электрооптические явления и т. д.) тесно связаны с наличием спонтанной поляризации и ее изменениями под действием внешних факторов (нагрев – охлаждение, деформирование, внешние электрические поля и пр.).

Для сегнетоэлектриков спонтанная электрическая поляризация фактически определяет все физические свойства кристаллов. Спонтанная поляризация в конечном счете определяется структурой и характером связей между частицами, образующими кристалл. Наиболее интересным образом спонтанная поляризация проявляется в сегнетоэлектриках – веществах, где спонтанная поляризация может изменять направление под действием электрического поля. Поэтому сегнетоэлектрики можно определить как подкласс пьезоэлектриков, в которых спонтанно поляризованное состояние является лабильным (податливым) и существенно изменяется под действием температуры, электрического поля и других факторов.

Среди сегнетоэлектриков (пьезоэлектриков) особое внимание привлекают кристаллы группы триглицинсульфата (TGS), которые обладают рекордно высокими величинами пьезокоэффициентов. Однако чистые кристаллы TGS и ему изоморфные вообще обладают нестабильной доменной структурой и неустойчивой униполярностью. Поэтому без специальных мер, направленных на повышение униполярности кристаллов TGS и стабилизацию доменной структуры, эти кристаллы не могут быть использованы для промышленных разработок. Легирование TGS ионами хрома, никеля, меди,

кобальта и другими позволяет несколько повысить стабильность монодоменного состояния.

Однако наиболее эффективными по воздействию на свойства TGS являются лиганды, молекулы которых структурно достаточно схожи с молекулами глицина и поэтому хорошо замещают их (по крайней мере частично) в кристалле TGS. Как показано в работе [1], применение в качестве лиганда тиомочивины смещает температуру фазового перехода и создает в кристаллах TGS внутреннее электрическое поле, пропорциональное концентрации примеси. Но при этом значительно уменьшается спонтанная поляризация и увеличивается коэрцитивное поле. Применение двойных органических лигандов (L-аланина и уксусной или молочной кислоты) [2] улучшает эффективность легирования и повышает микротвердость кристаллов. При легировании L-валином (LVal) или L-лейцином (LLeu) кристаллы TGS становятся «сегнетомягкими» [3–4], то есть при сохранении достаточно высоких поляризационных параметров значительно уменьшаются коэрцитивные поля.

Применяемые лиганды: L-аланин (LAla), L-валин (LVal), L-лейцин (LLeu), L-серин (LSer) представляют собой неполярные (гидрофобные) R-группы (LAla, LVal, LLeu) и незаряженные полярные R-группы (LSer) аминокислот. Вместе с тем, как показано в работе [5–6], применение в качестве лиганда аминокислот, содержащих отрицательно или положительно заряженные полярные R-группы, существенно влияет на нелинейные свойства кристаллов TGS.

В данной работе впервые проведены исследования поляризационных свойств кристаллов TGS, легированных L-аспарагиновой кислотой (LAsp), относящейся к отрицательно заряженной полярной R-группе.

Выращивание модифицированных кристаллов LAspTGS и приготовление образцов для исследований проведено по методике, предложенной в работе [6]. Поляризационные свой-

ства кристаллов LAspTGS изучались по петлям диэлектрического гистерезиса в синусоидальных электрических полях по известной схеме Сойлера – Тауэра. При всех измерениях образцы кристаллов крепились в специальных держателях и помещались в камеры с очищенным керосином (для предотвращения нагрева образцов при увеличении измерительного поля). Собственная емкость каждой камеры не превышала (2–3) пФ. Для поддержания необходимой температуры образцов, при соответствующих измерениях, осуществлялось термостатирование с точностью регулирования температуры  $\pm 0,02$  °C.

Как показали исследования, петли диэлектрического гистерезиса кристаллов LAspTGS начинают появляться при напряженности порогового поля  $E_{п} \approx (0,08 - 0,70)$  кВ/см в зависимости от пирамиды роста. Так, если в пирамидах роста (101) и (001) петля гистерезиса появляется в полях (0,08 – 0,013) кВ/см, то в пирамидах (111), (101) уже в полях (0,21 – 0,38) кВ/см. В пирамиде роста (121) образование петли гистерезиса отмечается в полях свыше 0,6 кВ/см. При полях насыщения  $E_{н} \approx (2,5 - 8,1)$  кВ/см петли гистерезиса выходят на насыщение и принимают законченный вид (рисунок 1).

Температурная зависимость спонтанной поляризации ( $P_s$ ) представлена на рисунке 2а.

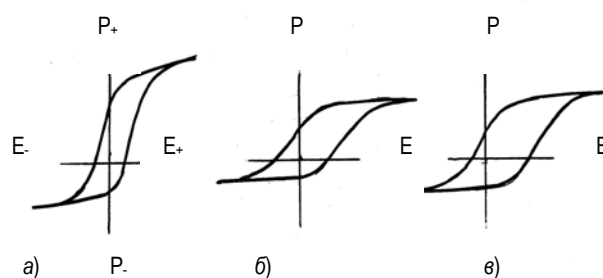


Рисунок 1 – Вид законченных петель диэлектрического гистерезиса кристаллов LAspTGS.

Температура измерения 25 °C.

Пирамиды роста: а – (001); б – (111); в – (110)

Как следует из графиков  $P_s(T)$  в интервале температур 20–40 °C значения  $P_s(T)$  у кристаллов LAspTGS изменяются быстрее (рисунок 2а, кривые 1–2), чем у кристаллов TGS (рисунок 2а, кривая 3) в 1,5–2 раза (в зависимости от пирамиды роста). Вблизи температуры фазового перехода (интервал температур 45–49 °C) скорость изменения  $P_s(T)$  больше у кристаллов TGS.

Температура фазового перехода, определенная по зависимостям  $P_s(T)$  для кристаллов LAspTGS, составляет  $49,9 \pm 0,2$  °C. Спонтанная поляризация кристаллов LAspTGS, выращенных при 30 °C, имеет значения от 1,41 мкКл/см<sup>2</sup> до 2,20 мкКл/см<sup>2</sup> в зависимости от пирамиды роста (таблица 1).

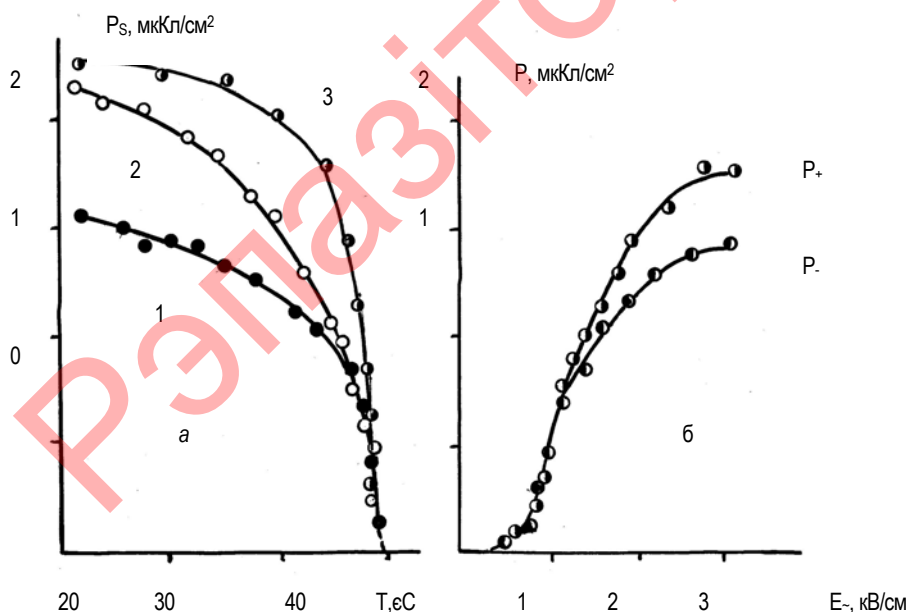


Рисунок 2 – Температурные зависимости  $P_s$  (а) переключаемых частей поляризации ( $P_+$ ,  $P_-$ ) от амплитуды переменного поля в пирамиде роста (111) (б) кристаллов LAspTGS. Температура роста 30 °C.

1 – пирамида роста (111);  
2 – пирамида роста (121);  
3 – TGS, пирамида роста (110)

Таблица 1 – Средние значения спонтанной поляризации ( $\bar{P}_s$ ) и разности переключаемых частей поляризации ( $\Delta \bar{P}$ ). Температура измерения 25 °C

| LAspTGSс                                | Пирамида роста |      |      |      |      |      |
|---|----------------|------|------|------|------|------|
|   | 001            | 101  | 110  | 111  | 121  | 110  |
| $\bar{P}_s$ , мкКл/см <sup>2</sup>      | 1,58           | 1,71 | 1,41 | 1,61 | 2,20 | 1,62 |
| $\Delta \bar{P}$ , мкКл/см <sup>2</sup> | 0,16           | 0,14 | 0,21 | 0,33 | 0,40 | 0,45 |

Согласно работе [7], для кристаллов с фазовым переходом второго рода должна выполняться зависимость  $P^2 \sim b(T_C - T)$ . Проведенный расчет зависимостей  $P^2(T)$  показал хорошее соответствие экспериментальных данных с теоретическими положениями. Зависимости  $P^2(T)$  сохраняют линейность в температурной области примерно на  $10^\circ\text{C}$  ниже температуры фазового перехода. Однако следует отметить, что тангенс угла наклона зависимости  $P^2(T)$  для кристаллов LAspTGS меньше, чем для чистого TGS примерно в 3 раза.

Как показали исследования, кристаллы LAspTGS имеют смещенные, не симметричные петли гистерезиса. Наблюдаемая асимметрия петель гистерезиса свидетельствует о неравноправности направлений поляризации, то есть неодинаковом отклике кристаллов на приложение полей противоположного знака (совпадающих или несовпадающих с направлением вектора поляризации внутри домена). При этом отличия в переключаемых частях спонтанной поляризации  $P_+$ ,  $P_-$  (рисунок 2б) в смещенных петлях различаются по пирамидам роста (таблица 1).

При наблюдении петель гистерезиса в развитии отмечаются небольшие искажения в петлях гистерезиса в виде перегибов. Это

указывает на то, что отдельные области образцов кристаллов LAspTGS переключаются при разной величине приложенного поля. Данный факт связан, по-видимому, с неравномерностью вхождения примеси (LAsp) и жестким закреплением доменов на образованных дефектах кристаллической решетки.

Характер изменения коэрцитивного ( $E_C$ ) и внутреннего смещающего ( $E_{CM}$ ) полей от температуры измерения и от внешнего переменного поля представлен на рисунке 3.

Как следует из графиков (рисунок 3а), с увеличением температуры измерения коэрцитивные и смещающие поля уменьшаются и обращаются в нуль при температуре  $\sim 49,6^\circ\text{C}$ . Для всех исследованных пирамид роста кристаллов LAspTGS смещающее поле остается практически неизменным до температуры  $\approx (32 - 35)^\circ\text{C}$ , а затем быстро уменьшается.

Функция  $E_C(E_-)$ , начиная с некоторого порогового поля  $E_p$ , монотонно возрастает (рисунок 3б) и достигает насыщения в полях  $(2,5 - 7,5) \text{ кВ/см}$ . Значения коэрцитивных, смещающих, пороговых и насыщающих полей кристаллов LAspTGS для разных пирамид роста представлены в таблице 2.

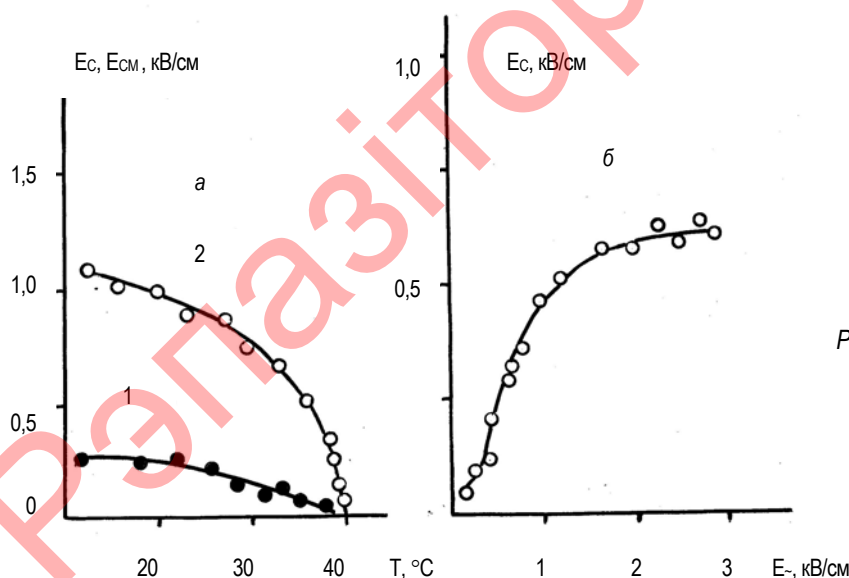


Рисунок 3 – Зависимости: а)  $E_C(T)$ ,  $E_{CM}(T)$  и б)  $E_C(E_-)$  кристаллов LAspTGS. Температура роста  $30^\circ\text{C}$ . Пирамида роста  $(1\bar{1}\bar{1})$ . 1 – смещающее поле ( $E_{CM}$ ); 2 – коэрцитивное поле ( $E_C$ ).

Таблица 2 – Средние значения пороговых ( $E_p$ ), коэрцитивных ( $E_C$ ), насыщающих ( $E_H$ ) и смещающих ( $E_{CM}$ ) полей кристаллов LAspTGS

| Пирамида роста    | $\bar{E}_p$ , кВ/см | $\bar{E}_C$ , кВ/см | $\bar{E}_H$ , кВ/см | $\bar{E}_{CM}$ , кВ/см |
|-------------------|---------------------|---------------------|---------------------|------------------------|
| 001               | 0,089               | 0,590               | 3,30                | 0,184                  |
| 101               | 0,127               | 1,280               | 8,10                | 0,370                  |
| 110               | 0,378               | 0,960               | 4,10                | 0,605                  |
| $1\bar{1}\bar{1}$ | 0,209               | 0,682               | 2,90                | 0,263                  |
| 121               | 0,194               | 1,070               | 2,54                | 0,445                  |
| $1\bar{1}0$       | 0,695               | 0,647               | 4,70                | 0,225                  |

Таким образом, можно отметить, что кристаллы LAspTGS в пирамидах роста (101), (110), (121) достаточно жесткие, так как коэрцитивное поле достигает значений  $\sim (1,0 - 1,3)$  кВ/см и при достаточно высоких значениях смещающих и насыщающих полей.

Экспериментальные результаты исследований спонтанной поляризации, коэрцитивного и смещающего полей показывают, что сегнетоэлектрический переход в кристаллах LAspTGS является фазовым переходом второго рода, поскольку изменение спонтанной поляризации представляет собой непрерывную линейную функцию температуры и хорошо выполняется линейная зависимость  $P^2(T)$ .

Исследования показали, что вхождение модификатора LAsp неодинаково по пирамидам роста. Об этом свидетельствуют различия в поляризационных параметрах кристаллов LAspTGS по пирамидам роста (001), (101), (110),  $(1\bar{1}\bar{1})$ , (121),  $(1\bar{1}0)$ . Это связано с тем, что при выращивании кристаллов LAspTGS из растворов, содержащих аспарагиновую кислоту, молекулы последней могут при синтезе образовывать новые комплексы с глициновыми группами TGS и вызывать торможение доменных стенок, их «замораживание» в образовавшемся кристалле. Даже небольшой концентрации внедренного в кристалл модификатора LAsp достаточно, чтобы существенно повлиять на динамику доменных стенок, а следовательно, и на все поляризационные характеристики кристаллов LAspTGS.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Meera, K. Выращивание легированных тиомочивной кристаллов TGS и их свойства / K. Meera, R. Muralidharam,

- A.K. Tripathi, R. Dhanasekaran, P. Ramasamy // J. Cryst. Growth. – 2004. 260. – № 3–4. – P. 414–421.
2. Chag Jiann Min. Рост и изучение легированных кристаллов TGS для инфракрасных устройств / Chag Jiann Min. Ashok K. Batra, B. Ravindra // J. Cryst. Growth and Des. – 2002. – V. 2. – № 5. – P. 431–435.
3. Марголин, Л.Н. Диэлектрические и поляризационные свойства триглицинсульфата, легированного L-валином / Л.Н. Марголин, В.Ф. Гонтарев // Весті АН Беларусі. Сер. фіз.-мат. навук. – 1996, – № 1. – С. 74–77.
4. Sie Den-Bo. Изучение пьезоэлектрического кристалла LLTGS / Sie Den-Bo, He You-ping // J. Synth. Cryst. – 2000. – V. 29. – № 1. – P. 22–24.
5. Mohan Kummer R. Рост и характеристики монокристаллов TGS и TGSP, легированных L-лезином / R. Mohan Kummer, R. Muralidharam, RajanBabu, K.V. Rajendran, R. Jayavel, D. Jayraman, P. Ramasamy // J. Synth. Cryst. – 2001. 229. – P. 568–573.
6. Марголин, Л.Н. Диэлектрические свойства кристаллов LAspTGS / Л.Н. Марголин // Весті БДПУ. – 2010. Серія 3. – № 2. – С. 10–13.
7. Hoshino, S. Dielectric and thermal study of tri-glycine sulfate and tri-glycine fluoberyllate / S. Hoshino, T. Mitsui, F. Jona, R. Pepinsky // Phys. Rev. – 1957. – № 107. – P. 1255–1258.

#### SUMMARY

*During the experiment the polarization properties of L-aspartic acid modified TGS crystals were studied utilizing the most developed growth pyramids. It was established that the shape of hysteresis loops, along with the spontaneous polarization, coercive, threshold, saturating and dislocating fields depend on the growth pyramids of modified LAspTGS crystals. Based on these findings, some assumptions were made about the mechanism of impact of ligand LAsp on the properties of TGS crystals.*

Поступила в редакцию 27.01.2011.