

УДК 548.55.001.5

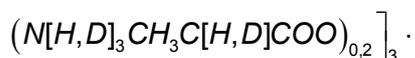
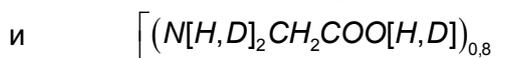
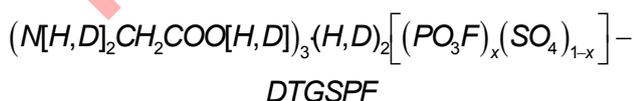
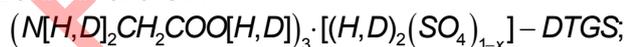
**В.И. Януть, С.А. Василевский,**  
кандидаты физико-математических наук,  
доценты кафедры общей и теоретической физики БГПУ

## ПЕРЕПОЛЯРИЗАЦИЯ КОМБИЛЕГИРОВАННОГО ДЕЙТЕРИРОВАННОГО ТРИГЛИЦИНСУЛЬФАТА

**В**ведение. Монокристаллический триглицинсульфат (TGS), его дейтерированный аналог (DTGS) и их изомеры перспективны для улучшения параметров ряда устройств, работающих в длинноволновой ИК-области спектра, за порогом чувствительности полупроводниковых детекторов. Среди сегнетоэлектрических свойств этих кристаллов наиболее важными являются свойства, используемые в пьезоэлектрических видикопах, точечных и координатно-чувствительных пироприемниках излучения, сканирующей ИК-спектрометрии. Для этого требуется структурная модификация кристаллов в процессе выращивания с целью стабилизации их доменной структуры при сохранении поляризационных характеристик [1]. Поэтому важны экспериментальные исследования влияния групп-модификаторов на структурные элементы, ответственные за возникновение спонтанной поляризации: тетраэдрическую группу  $SO_4$  и группу  $N[H,D]_3$  – переключаемую часть молекулы глицина–I.

Нами осуществлена структурная модификация дейтерированных кристаллов DTGS посредством частичного замещения их глициновой группы L-β-аланином, сульфатной группы  $[SO_4]^{2-}$  группой  $[PO_3F]^{2-}$  и одновременного комбинированного замещения указанных групп [2].

Монокристаллы выращивались методом циркуляции при постоянных параметрах кристаллизации из водных растворов синтезированных систем:



где  $x = 0,1; 0,3; 0,5; 0,6$ , а температура роста  $t_p$ : 20 °C, 35 °C и 53 °C.

В данной работе исследованы переполяризационные свойства выращенных кристаллов в импульсном поле на установке, описанной в [3] и усовершенствованной для получения высоковольтных биполярных импульсов, обеспечивающих напряженности поля на исследуемых образцах до 20 кВ/см.

Суть метода заключается в том, что на образец кристалла подается последовательность биполярных прямоугольных импульсов электрического поля. Фронт нарастания этих импульсов во много раз меньше времени протекания процессов, связанных с зарождением и последующей динамикой доменной структуры кристалла. Откликом на подачу и снятие электрического поля являются импульсы тока поляризации и деполяризации, позволяющие определять параметры, характеризующие подвижность доменной структуры, униполярность кристаллов и устойчивость их поляризованного состояния.

**Результаты исследований.** При подаче на образцы кристаллов DTGS, DTGSPF и ADTGSPF последовательности равноотстоящих биполярных импульсов напряжения одинаковой амплитуды форма и параметры импульсов тока переключения различны. Так, переполяризация кристаллов DTGS начинается в полях с пороговой напряженностью  $E_{\Gamma} = 0,1-0,2$  кВ/см, импульсы тока в противоположных направлениях практически не отличаются, что свидетельствует о равноправности направлений поляризации. Эти импульсы имеют «классическую» форму, которая несколько видоизменяется с увеличением поля (рисунок 1).

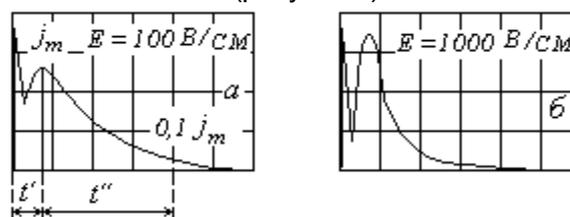


Рисунок 1. Типичные осциллограммы импульсов тока переполяризации кристаллов DTGS в слабых (а) и сильных (б) полях

Переполяризация модифицированных кристаллов *DTGSPF* и *ADTGSPF* начинается в полях, значения которых более чем на порядок выше по сравнению с *DTGS*. Пороговые поля возрастают при увеличении степени замещения  $X$  и понижении температуры роста кристаллов (таблица 1).

**Таблица 1 – Значения пороговых полей  $E_n$  при импульсном переключении кристаллов *DTGSPF* и *ADTGSPF* при температуре  $t_{изм} = 30\text{ }^\circ\text{C}$**

$t_p, \text{ }^\circ\text{C}$	$x$ в растворе	$E_n, \text{ кВ/см}$	
		<i>DTGSPF</i>	<i>ADTGSPF</i>
20	0,1	1,4	2,7
	0,3	2,3	4,2
	0,5	4,6	6,3
	0,6	6,3	8,4
35	0,1	1,3	2,3
	0,3	2,0	4,1
	0,5	4,1	6,2
	0,6	5,8	8,0
53	0,1	1,2	2,1
	0,3	1,7	3,8
	0,5	3,8	5,7
	0,6	5,1	7,5

Форма импульсов тока переполяризации кристаллов *DTGSPF* в отличие от *DTGS* более сложная. Так, в области значений поля  $E \geq E_n$  импульс тока характеризуется наличием двух максимумов – 1 и 2 (рисунок 2а). По мере увеличения поля максимум 1 смещается по направлению к 2 и при некотором значении напряженности, зависящем от условий роста, степени замещения  $X$  и температуры измерения, происходит их слияние (рисунок 2б), после чего амплитуда максимума 2 начинает возрастать. Затем появляется «классический» максимум 3 (рисунок 2в), амплитуда которого возрастает по мере дальнейшего увеличения поля. Максимум 2 при этом смещается к началу координат (рисунок 2г). Для кристаллов *ADTGSPF* характерно одновременное существование в определенном интервале полей всех трех максимумов.

**Полевые зависимости основных параметров.** Исследование зависимостей плотности тока переполяризации от напряженности электрического поля показывает, что

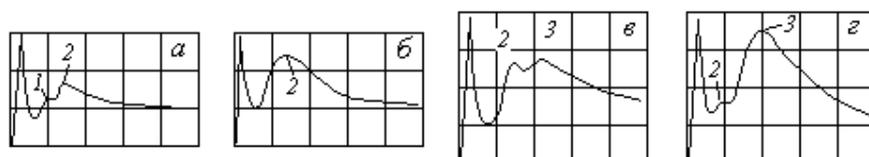


Рисунок 2 – Эволюция формы импульса тока переполяризации кристаллов *DTGSPF* при увеличении напряженности поля от  $E \geq E_n$  (а) до  $E=16\text{ кВ/см}$  (г)

критерий симметрии импульсов  $m = t'/t''$ , определяется составом кристалла и величиной приложенного поля. Так, для кристаллов *DTGSPF* с небольшим содержанием  $X$  значения  $m$  при увеличении напряженности поля возрастают (рисунок 3). Повышение содержания  $X$  от 0,1 до 0,6 в слабых (для данных кристаллов) полях увеличивает  $m$  при постоянном значении  $E$ , а в области сильного поля – наоборот, уменьшает. Аналогичные закономерности отмечены и при переключении кристаллов *ADTGSPF*.

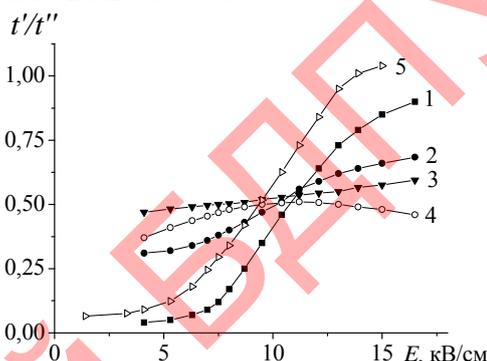


Рисунок 3 – Зависимости критерия симметрии  $m = t'/t''$  от напряженности электрического поля кристаллов *DTGS* (5) и *DTGSPF* (1–4), выращенных из растворов:

1- $x=0,1$ ; 2-0,3; 3-0,5; 4-0,6 ( $t_p=53\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t_{изм}=30\text{ }^\circ\text{C}$ ).

Критерий симметрии импульса  $m$ , согласно модели Мерца, является характеристикой процесса взаимодействия зародышей и доменов. Время  $t'$  в рамках этой модели рассматривают как время зарождения доменов, а  $t''$  как время прорастания доменных стенок сквозь толщу образца. Исследования показали, что значения времени  $t'$  с увеличением содержания  $X$  уменьшаются, особенно в области сильного поля (рисунок 4).

Зависимости обратной величины полного времени переполяризации  $\frac{1}{t_s} \left( \frac{1}{E} \right)$  (рисунок 5)

свидетельствуют о том, что для исследуемых кристаллов в области сильных полей угол наклона линейных участков уменьшается при увеличении  $x$ . В области слабых полей наблюдается отклонение от линейности, что в большей мере проявляется для кристаллов с малым  $x$ . Переключательные характеристики кристаллов *ADTGSPF* отличаются от аналогичных для *DTGSPF*, что выражается в смещении кривых

$\frac{1}{t_s} \left( \frac{1}{E} \right)$  в область сильных полей и уменьшении наклона кривых по сравнению с их положением при постоянном  $x$ .

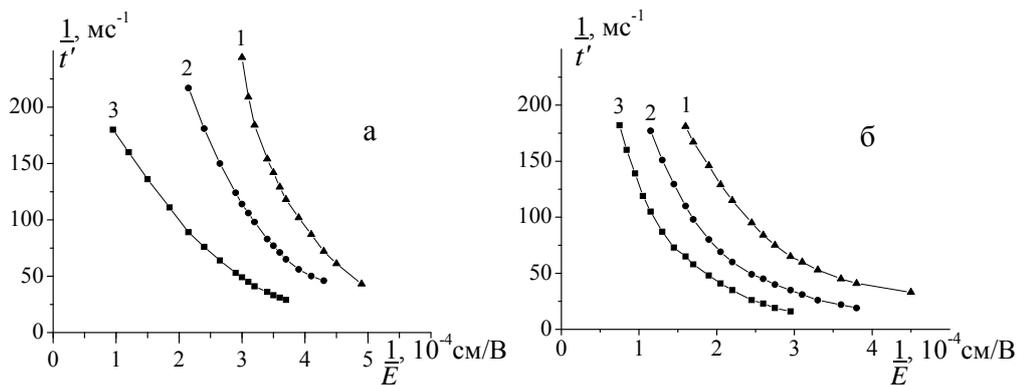


Рисунок 4 – Зависимости  $\frac{1}{t'} \left( \frac{1}{E} \right)$  кристаллов DTGSPF (а) и ADTGSPF (б):  $1-x=0,1; 2-0,3; 3-0,6$  ( $t_p = 53^\circ\text{C}$ ,  $t_{\text{изм}} = 30^\circ\text{C}$ ).

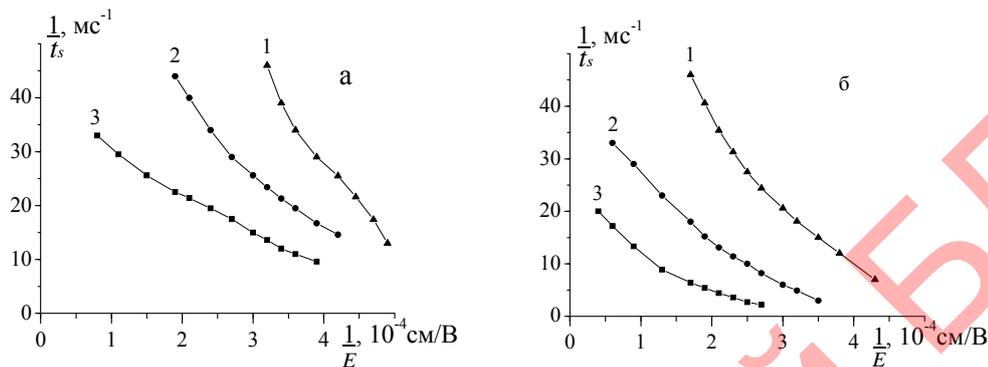


Рисунок 5 – Зависимости  $\frac{1}{t_s} \left( \frac{1}{E} \right)$  кристаллов DTGSPF (а) и ADTGSPF (б):  $1-x=0,1; 2-0,3; 3-0,6$  ( $t_p = 53^\circ\text{C}$ ,  $t_{\text{изм}} = 30^\circ\text{C}$ ).

Для исследования устойчивости поляризованного состояния на образцы кристаллов подавались серии униполярных прямоугольных импульсов, то есть импульс напряжения разбивался на серию равноотстоящих униполярных импульсов. Длительность каждого импульса серии могла изменяться от 5 мкс до 2,5 мс.

При длительности импульса серии, превышающей полное время переполяризации ( $\tau \geq t_s$ ), для всех исследуемых кристаллов наблюдается «нормальный» импульс тока, форма которого определяется структурой кристалла, а также величиной и направлением приложенного поля. Полное восстановление кривой тока  $J(t)$  каждым импульсом серии при уменьшении  $\tau$  происходит вплоть до значений ( $\tau = t_s$ ). При  $\tau < t_s$  происходит частичная переполяризация, которая проявляется вплоть до значений  $\tau \approx \tau_{кр} \ll t_s$ . Огибающая отдельных участков в пределах всей серии импульсов, совпадает с «нормальным» импульсом тока. Дальнейшее уменьшение длительности импульса серии до значений  $\tau \leq \tau_{кр}$  приводит к срыву устойчивости поляризованного состояния. Кривая  $J(t)$  «нормального» вида при этом не восстанавливается, а все импульсы токов в пределах серии одинаковы. Значение критической длительности импульса серии  $\tau_{кр}$  определяется величиной

и направлением поля  $E$ , а также сочетанием модифицирующих лигандов. Так, для кристаллов DTGSPF, выращенных в параэлектрической фазе, при десятикратном заполнении импульса приложенного напряжения отношение  $\frac{\tau_{кр}}{\tau_s}$  увеличивается пропорционально полю от сотых долей до единицы.

Кристаллы ADTGSPF характеризуются большими по сравнению с DTGSPF значениями отношения  $\frac{\tau_{кр}}{\tau_s}$ , которые возрастают при увеличении  $x$ .

**Анализ экспериментальных результатов.** Проведенные исследования свидетельствуют о том, что наличие внутренних полей смещения, наряду с увеличением числа дефектов при возрастании степени замещения  $x$  и понижением температуры роста, определяет механизмы переполяризации исследуемых кристаллов. Это сказывается на полевых и температурных зависимостях параметров переполяризации как в синусоидальных [2], так и в импульсных полях. Как показывает анализ результатов импульсного переключения кристаллов DTGSPF и ADTGSPF, выращенных при различных температурах, влияние дефектов и внутренних полей сказывается неодинаково на динамике их структуры. Так, кристаллы, обладающие внутренними полями, характеризуются асимметричными импульсами токов переключе-

ния. При этом степень асимметрии возрастает при увеличении значений внутреннего поля. Улучшение переключательных свойств в направлении внутреннего поля компенсируется действием возрастающего числа дефектов, что проявляется в уменьшении плотности тока и увеличении полного времени переключения (рисунок 5) при возрастании  $x$ . Следует заметить, что кристаллы *DTGSPF*, выращенные в параэлектрической фазе и характеризующиеся отсутствием внутренних полей, обнаруживают неравноправность процессов переключения, причем независимо от полярности подаваемых импульсов напряжения. Это свидетельствует о «запоминании» направления первого поляризующего импульса напряжения. Этот факт, наряду с возрастанием значений отношения длительностей  $\frac{\tau_{кр}}{\tau_s}$ , при увеличении степени замещения  $x$  указывает на то, что кристаллы *DTGSPF* обладают реверсируемой униполярностью. Область существования этой униполярности возрастает с увеличением  $x$ , что наряду с отсутствием внутреннего поля может быть связано со стабилизирующим действием ионов  $[PO_3F]^{2-}$  на переключаемую часть молекул глицина, а также с неодинаковым характером взаимодействия зарождающейся доменной структуры с дефектами при переполяризации в противоположных направлениях.

Анализ зависимостей, представленных на рисунках 3–4 для кристаллов *DTGSPF*, выращенных в параэлектрической фазе, показывает существенное возрастание времени нарастания импульса тока переполяризации и, следовательно, замедление процессов зародышеобразования и усложнение взаимодействия зародышей и доменов при увеличении степени замещения  $x$ . Увеличение напряженности поля при этом неодинаково сказывается на динамике зародившейся доменной структуры кристаллов с различной степенью замещения сульфатной группы. По-видимому, процессы зародышеобразования, про-

растания доменов сквозь образец и бокового движения доменных стенок не являются разделенными во времени. Однако, если принять отмеченную выше последовательность процессов, то замедление последнего из них с увеличением степени легирования при очень высоких значениях напряженности поля очевидно.

Следует отметить перекрывающиеся во времени по мере увеличения поля, характерные для кристаллов *DTGSPF* и *ADTGSPF* процессы зарождения доменной структуры при переполяризации, проявляющиеся в наличии дополнительных максимумов на фронте нарастания импульсов тока (рисунок 2). Отсутствие таковых на осциллограммах для чистого, а также легированного ионами металлов дейтерированного триглицинсульфата дает основание связать их появление с влиянием диполей модифицирующих групп на процессы зарождения доменной структуры.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Василевский, С.А. Управление свойствами кристаллов TGS при их комбинированной модификации / С.А. Василевский, В.Ф. Гонтарев, Л.Н. Марголин и др. // IV International conference NEET, Zakopane, Poland, June, 21–24, 2005. – P. 197–198.
2. Василевский, С.А. Диэлектрические исследования модифицированных кристаллов DTGS / С.А. Василевский, В.Ф. Гонтарев, Л.Н. Марголин и др. // Актуальные проблемы физики твердого тела: сб. докл. Междунар. науч. конф., 20–23 окт. 2009 г., Минск. В 3 т. Т. 2, С. 189–191.
3. Цедрик, М.С. Импульсная переполяризация высоколегированных кристаллов LATGS / М.С. Цедрик, Г.А. Заборовский, В.И. Януга // Сегнетоэлектрики и пьезоэлектрики. – Калинин, 1989. – С. 21–27.

#### SUMMARY

*Are carried out complex researches polarizing characteristics of crystals DTGS, DTGSPF, ADTGS, ADTGSPF. Structurally modified crystals triglycine-sulphate are grown up in ferro-electric and para-electric phases under constant thermodynamic conditions of growth. Essential influence of modifiers  $[PO_3F]^{2-}$  and L- $\alpha$ -alanine on properties of crystals is established.*

Поступила в редакцию 28.01.11.