

ОРДЕНА ЛЕНИНА И ОРДЕНА ДРУЖБЫ НАРОДОВ АКАДЕМИЯ НАУК
БССР
ИНСТИТУТ ФИЗИКИ ТВЕРДОГО ТЕЛА И ПОЛУПРОВОДНИКОВ

На правах рукописи

Василевский Сергей Александрович

УДК 537.226.33

ВЫРАЩИВАНИЕ МОНОКРИСТАЛЛОВ $TbSrF_6$ И $ADTbSrF_6$
И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ
И ПОЛЯРИЗАЦИОННЫХ СВОЙСТВ

(01.04.07 - физика твердого тела)

А в т о р е ф е р а т
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Минск - 1989

Работа выполнена в лаборатории сегнетоэлектриков
Минского государственного педагогического института
им. А. М. Горького

Научные руководители: доктор физико-математических наук,
профессор М. С. Цедрик;
доктор химических наук,
профессор И. С. Рез

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук,
профессор Ю. М. Поплавко;
кандидат физико-математических на-
ук, старший научный сотрудник
В. П. Яруничев

Ведущая организация: Калининский государственный универ-
ситет

Защита состоится "19" мая 1989 года в 14 часов на
заседании специализированного совета К 006.18.01 по при-
суждению ученой степени кандидата наук в Институте физики
твердого тела и полупроводников АН БССР (220726, г. Минск,
ГСП, ул. П. Бровки, 17).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Инсти-
тута физики твердого тела и полупроводников АН БССР.

Автореферат разослан " " апреля 1989 г.

Ученый секретарь
специализированного совета
кандидат физико-математических наук, 

Мазовко А. В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Современная техника непрерывно требует создания новых сегнетоэлектрических материалов, удовлетворяющих высоким физико-техническим требованиям. Поэтому проблема получения сегнетоэлектриков с заранее заданными оптимальными характеристиками и исследования их физических свойств стала неременным и главным условием быстрого развития целого комплекса инженерно-физических исследований. Благодаря наличию в сегнетоэлектриках пьезоэлектрических, электрооптических и других свойств, они нашли широкое применение в лазерной и ИК-технике, гидроакустике, оптоэлектронике, акустоэлектронике, оптике, системах тепловидения, устройствах оперативной и долговременной памяти.

Среди множества сегнетоэлектрических материалов достаточно перспективными оказались кристаллы семейства триглицинсульфата (TGS), интересные тем, что, с одной стороны, они являются модельными для проверки как феноменологических, так и микроскопических теорий сегнетоэлектричества, с другой стороны, наиболее широко используются для создания пьезоэлектрических приемников ИК-излучения, в особенности панорамных пировидиконов. В этой области у кристаллов TGS и, в особенности, у легированного L- α -аланином TGS (ATGS) практически нет конкурентов, так как величина пьезоэлектрической чувствительности этих кристаллов наиболее близка к максимально допустимому теоретически уровню, лимитируемую термодинамической устойчивостью твердого тела.

Однако кристаллы TGS имеют ряд существенных недостатков, которые несколько ограничивают их применение: наряду с высоким пьезокоэффициентом имеет место его нестабильность, а также температурная деполяризация кристалла. Введение L- α -аланина улучшает стабильность, но снижает пьезокоэффициент. Многие важнейшие физические свойства кристаллов зависят от условий выращивания. С развитием физики сегнетоэлектричества становится все более важным изучение влияния условий роста на свойства кристаллов, т.к. многие их свойства определяются дефектной и доменной структурами, формирование которых зависит от

температуры роста, пересыщения раствора, в котором росли кристаллы, pH среды, примесей и других факторов. В последнее время усилился интерес к модификации уже известных сегнетоэлектриков. Так, сообщается, что в модифицированных фосфором, мышьяком и аланином кристаллах TGS пирокоэффициент возрастает в два раза по сравнению с чистым TGS.

Однако до настоящего времени кристаллы с изменяющимся количеством дефектов, созданных введением примесей или модификацией кристаллов, исследованы недостаточно. Влияние условий роста на физические свойства модифицированных фосфат-ионами кристаллов TGS не исследовалось вообще.

Таким образом, исследование влияния условий роста и степени модификации на физические свойства модифицированных кристаллов TGS с целью получения сегнетоэлектриков с заранее заданными оптимальными характеристиками является актуальной задачей, решение которой позволит расширить их применение.

Цель и задачи работы. Целью настоящей работы является выращивание сегнетоэлектрических монокристаллов TGSР - $(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_3(\text{H}_2\text{SO}_4)_{1-x}(\text{H}_3\text{PO}_4)_x$ и ADTGSР - $[(\text{NH}, \text{D})_2\text{CH}_2\text{COO}(\text{H}, \text{D})]_{0,9}(\text{NH}, \text{D})_3\text{CH}_3\text{CHCOO}]_{0,1}]_3^* \cdot [(\text{H}, \text{D})_2\text{SO}_4]_{1-x} [(\text{H}, \text{D})_3\text{PO}_4]_x$ и комплексное исследование их диэлектрических, поляризационных, эквэмиссионных и пьезоэлектрических свойств. Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

1. Разработать методику выращивания монокристаллов TGSР и ADTGSР в зависимости от содержания H_3PO_4 в растворе и условий роста.

2. Исследовать закономерности кристаллизации TGSР и ADTGSР в зависимости от содержания H_3PO_4 в растворе и условий роста.

3. Вырастить кристаллы TGSР и ADTGSР различного состава при заданных условиях кристаллизации.

4. Исследовать диэлектрические, поляризационные, эквэмиссионные и пьезоэлектрические свойства кристаллов TGSР и ADTGSР вблизи точки фазового перехода и в широком температурном интервале в зависимости от состава и условий роста.

5. Вырастить монокристаллы TGSР и ADTGSР с достаточно

высоким параметром r/ξ , который является критерием качества пироактивных кристаллов, и исследовать возможности их применения в пироэлектрических приемниках излучения.

Научная новизна работы состоит в следующем:

1. Разработана методика выращивания монокристаллов TGSP и ADTGSP с контролируемым составом и свойствами.

2. Впервые выращены монокристаллы TGSP и ADTGSP различного состава. Исследованы закономерности их роста в зависимости от содержания H_3PO_4 в растворе, при различных температурах роста и пересыщениях раствора. Изучен габитус выращенных кристаллов.

3. Впервые проведены комплексные измерения температурных зависимостей диэлектрической проницаемости, диэлектрических потерь, спонтанной поляризации, коэрцитивного поля, внутреннего поля смещения, процессов переполяризации в прямоугольных импульсных полях, экзэлектронной эмиссии в режиме пироэффекта и при переполяризации в синусоидальных полях, пироэлектрических свойств кристаллов TGSP и ADTGSP различного состава в широком температурном интервале в зависимости от условий роста.

4. Впервые предложен принципиально новый, оперативный метод контроля пироэлектрического критерия качества (r/ξ) пироактивных кристаллов на их свободной от электрода поверхности.

Научная и практическая ценность работы заключается в том, что в результате ее выполнения получены новые сегнетоэлектрические кристаллы TGSP и ADTGSP с достаточно высоким критерием качества r/ξ и расширенным рабочим диапазоном температур по сравнению с кристаллами TGS и ATGS. Новые кристаллы TGSP и ADTGSP могут с успехом заменить TGS и ATGS при разработке высокочувствительных пироэлектрических приемников излучения и мишеней пировидиконов. Предложенный новый метод экзэmissionsонного контроля пироактивности кристаллов со свободной от электрода поверхности достаточно прост, с его помощью можно проводить экспресс-анализ и отбраковку пироактивных кристаллов в чистом, незауалированном влиянием электродов (наносимых на поверхность при других методах измерения) виде.

Методика экзоэмиссионного контроля позволяет также эффективно выбирать участки пироактивных кристаллов с лучшей однородностью параметра γ/δ для пировидиконов. Кроме того, поскольку кристаллы TGSP и ADTGSP могут использоваться в качестве высокочувствительных элементов пироэлектрических приемников излучения и мишеней пироэлектрических видиконов, важно описание физических характеристик этих новых материалов.

Основные положения, выносимые на защиту.

1. Увеличение степени замещенности сульфатной группы $[\text{SO}_4]^{2-}$ на $[\text{PO}_4]^{3-}$ приводит к различному изменению скоростей нарастания граней кристаллов по кристаллофизическим направлениям.

2. Диэлектрические и поляризационные свойства кристаллов TGSP и ADTGSP определяются дефектной структурой, зависящей от степени замещенности сульфатной группы $[\text{SO}_4]^{2-}$ на $[\text{PO}_4]^{3-}$ и условий выращивания.

3. Обнаруженные особенности кинетики экзоэлектронной эмиссии с поверхности кристаллов TGSP и ADTGSP и ее физическая интерпретация в зависимости от степени замещенности сульфатной группы $[\text{SO}_4]^{2-}$ на $[\text{PO}_4]^{3-}$ и условий выращивания.

4. Метод контроля критерия качества (γ/δ) пироактивных кристаллов, основанный на их экзоэмиссионной активности.

5. Излучение кристаллов TGSP и ADTGSP с заданными пироэлектрическими характеристиками посредством изменения степени замещенности сульфатной группы $[\text{SO}_4]^{2-}$ на $[\text{PO}_4]^{3-}$ и условий выращивания.

Апробация работы, публикации. Основные материалы диссертации докладывались на XI Всесоюзной конференции по физике сегнетоэлектриков (г. Черновцы, 1986 г.), XXIV Международной конференции "Твердые органические вещества" (г. Потсдам, 1987 г., научном семинаре по физике твердого тела института физики твердого тела и полупроводников АН СССР (г. Ленинск, 1989 г.), научных конференциях Минского педагогического института им. К. М. Горького (г. Минск, 1985 - 1989 г.г.). По результатам выполненных исследований опубликовано 10 научных работ.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит

из введения, пяти глав, основных выводов и изложена на 172 листах машинописного текста. Иллюстрирована 60 рисунками, содержит 10 таблиц и список литературы из 185 наименований.

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В введении обоснована актуальность темы, изложены цель и задачи исследования, приведены сведения о научной новизне и практической ценности работы, сформулированы основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе проведен обзор литературы по исследованиям, посвященным влиянию примесей и условий выращивания на рост и основные физические свойства кристаллов семейства триглицинсульфата (TGS, DTGS, ATGS).

Из анализа приведенных в обзоре работ следует, что кристаллы TGS и DTGS характеризуются нестабильной доменной структурой. Поэтому без специальных мер, направленных на стабилизацию доменной структуры, эти кристаллы не могут быть использованы для промышленных разработок (приемники ИК-излучения, мишени панорамных пировидиконсов и т.д.). Многие физические свойства кристаллов группы TGS определяются доменной и дефектной структурой, которая в существенной мере зависит от условий выращивания (температуры роста, пересыщения, pH среды, примесей и т.д.). Для стабилизации доменной структуры, создания устойчивого униполярного состояния используются примеси внедрения (ионы металлов) и замещения (L-α-аланин, нитроанилины). Наиболее эффективно стабилизирует доменную структуру TGS L-α-аланин, при этом уменьшается разброс значений пирокоэффициента, несколько расширяется рабочий диапазон температур, однако величина пирокоэффициента уменьшается.

Вместе с тем из литературных данных следует, что существует возможность получения модифицированных кристаллов TGS с устойчивым униполярным состоянием путем нетрадиционного частичного замещения сульфатной группы $[SO_4]^{2-}$ на $[PO_3F]^{2-}$, $[AsO_4]^{3-}$ и $[PO_4]^{3-}$.

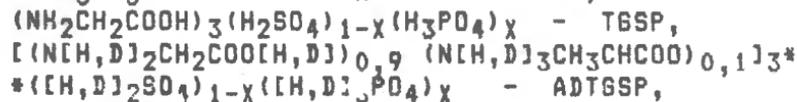
Из сравнения ионных радиусов Sb^{6+} (0,26 Å), Se^{6+} (0,43 Å), Be^{2+} (0,41 Å) и F^{5+} (0,31 Å) очевидно, что

наиболее близки по размеру ионы серы и фосфора. Действительно, из анализа работ по структуре ионов $[SO_4]^{2-}$ и $[PO_4]^{3-}$ следует, что они принадлежат к одной и той же группе идеальной симметрии, т.е. являются изоструктурными. Следовательно, наиболее подходящим для структурной модификации является ион $[PO_4]^{3-}$, т.к. замещение им сульфатной группы не должно приводить к заметным искажениям кристаллической решетки.

В литературе нет данных о влиянии степени частичного замещения сульфатной группы $[SO_4]^{2-}$ на изоморфную ей фосфатную группу $[PO_4]^{3-}$ и одновременного частичного замещения сульфатной, глициновой групп и H^+ на фосфатную, L- α -аланин и D^+ соответственно, а также о влиянии условий выращивания на рост и физические свойства модифицированных таким образом кристаллов TGS. На основании анализа литературных данных сформулирована цель работы и поставлена задача исследования.

Во второй главе приводятся сведения о методах выращивания кристаллов из водных растворов, обосновывается выбранный метод (циркуляции раствора) выращивания кристаллов, описывается методика синтеза исходного вещества, внешние морфологические характеристики кристаллов ADTGSР и TGSР, результаты химического и рентгеноструктурного анализа, методы исследования диэлектрических, поляризационных, пьезоэлектрических и экзотермических свойств выращенных кристаллов.

Растворы для выращивания кристалловготавливались путем синтеза (в H_2O или D_2O) соответствующих количеств аминокислотной (NH_2CH_2COOH), серной (H_2SO_4), ортофосфорной (H_3PO_4) кислот и L- α -аланина (NH_3CH_2CHCOO) для получения систем:



где $x = 0,1; 0,3; 0,5$. Выращивание кристаллов осуществлялось в двухтермостатных установках методом циркуляции раствора при постоянных температурах роста (t_p), пересыщениях раствора (δ), pH среды и гидродинамических условиях. Выращены кристаллы ADTGSР и TGSР при $t_p = 20, 35, 55^\circ C$, $\delta = 0,3 \cdot 10^{-3}; 1,3 \cdot 10^{-3}$

и $pH=2,3-2,6$.

Увеличение степени замещенности сульфатной группы на фосфатную приводит к различному изменению скоростей нарастания граней кристаллов ADTGSP и TGSP по кристаллофизическим направлениям, что приводит к существенному изменению габитуса кристаллов: кристаллы становятся плоскими вдоль направления Y и вытянутыми вдоль направлений X и Z, количество граней резко уменьшается (28 граней при 10 мол.% H_3PO_4 в растворе и 12 граней при 50 мол.% H_3PO_4 ; кристаллы ADTGSP, $t_p=55^\circ C$, $\delta=1,3 \cdot 10^{-3}$).

Диэлектрическая проницаемость и тангенс угла диэлектрических потерь в слабых полях изучались мостовым методом (мост P5058) на частоте 1 кГц. Изучение нелинейности ϵ по току через образец проводилось на созданной нами полуавтоматической установке, позволяющей исследовать зависимости ϵ (E) в поля до 4 кВ/см. Количественные измерения спонтанной поляризации (P_S), коэрцитивных полей (E_C) и внутренних полей смещения (E_{CM}) проводились по петлям диэлектрического гистерезиса с использованием схемы Сойера-Тауэра с компенсацией. Процессы импульсной переполяризации кристаллов ADTGSP и TGSP изучались на установке, позволяющей получать биполярные прямоугольные импульсы напряжения до 800 В регулируемой длительности и скважности при сопротивлении нагрузки менее 500 Ом.

Пирозлектрические свойства изучались импульсным динамическим методом, позволяющим непосредственно определять значения параметра τ/ϵ (являющегося критерием качества пироактивных кристаллов), который исключает необходимость вычислений параметра τ/ϵ по значениям τ и ϵ , что повышает точность результатов. В качестве источника излучения использовался ИК-светодиод, питающийся от генератора прямоугольными импульсами с частотой следования 20 Гц и стабилизированной амплитудой тока. Нестабильность мощности излучения не превышала 1%.

Экзоэмиссионные свойства кристаллов изучались на установке, позволяющей исследовать кинетику термостимулированной экзоэлектронной эмиссии, а также экзоэмиссию, возникающую при переполяризации кристаллов ADTGSP и TGSP. При этом одновременно могут регистрироваться

эмиссионный ток, относительные и абсолютные изменения потенциала эмитирующей поверхности, знак заряда этой поверхности, искровое свечение и пространственное распределение электронов. В качестве детектора электронов был использован вторичный электронный умножитель на основе микроканальных пластин (МКП). Детектор служил одновременно и устройством визуализации электронного потока. Для получения необходимого коэффициента усиления $\sim 10^8$ использовалась шевронная сборка из двух МКП. Сигнал со вторичного электронного умножителя подавался на вход спектрометра Robotron - 20050 и фиксировался в аналоговой форме с помощью дисплея, интенсиметра и потенциометра ПДП-4.

Химический анализ кристаллов ADT6SP и T6SP на содержание фосфора проводился колориметрическим методом по стандартной методике. Рентгеноструктурный анализ порошков кристаллов T6S, T6SP, и ADT6SP, проведенный на рентгеновском дифрактометре ДРОН-2 не показал заметных искажений кристаллической решетки кристаллов T6SP и ADT6SP по сравнению с T6S.

Все измерения проводились на 6-11 образцах. Результаты массовых измерений подвергались статистической обработке.

Третья глава диссертации содержит экспериментальные результаты по исследованию влияния степени замещенности сульфатной группы и условий выращивания на диэлектрические и поляризационные свойства кристаллов ADT6SP и T6SP.

Температурные зависимости низкочастотной диэлектрической проницаемости кристаллов ADT6SP и T6SP в слабых электрических полях характеризуются наличием максимума при $T=T_C$ (температура, соответствующая ϵ_{max} для кристаллов ADT6SP, $\sim 37^\circ\text{C}$, что соответствует содержанию дейтерия ~ 80 мол.%, и равна 49°C для T6SP) и в существенной мере определяются содержанием H_3PO_4 в растворе и условиями выращивания. Как значения ϵ при комнатной температуре, так и ϵ_{max} кристаллов ADT6SP и T6SP значительно меньше, чем у T6S и уменьшаются при повышении содержания H_3PO_4 в растворе, понижении t_p и увеличении δ ($\epsilon = 17$, $\epsilon_{max} = 480$; кристаллы ADT6SP, $\chi = 0,3$, $t_p = 20^\circ\text{C}$, $\delta = 1,3 \cdot 10^{-3}$). Закон Кири-Вейсса вполне удовлетворительно выполняется для кристаллов ADT6SP и

TGSP. Отношение наклонов зависимостей $1/\delta(T)$ в сегнетоэлектрической и параэлектрической области составляло 2,4-3,0. Значения постоянной Кюри-Вейсса лежат в пределах $(3,0-4,1) \cdot 10^3$ град. Зависимости $\text{tg } \delta(T)$ имеют максимум в области фазового перехода. Значение $\text{tg } \delta(T)$ кристаллов ADTGSP меньше, чем у TGSP и TGS и уменьшаются с повышением X в растворе, понижением t_p и ростом пересыщения. Диэлектрические потери в парафазе существенно не зависят от условий роста, минимальны для всех режимов роста и составляют 0,005-0,015.

В отличие от TGS кристаллы ADTGSP и TGSP характеризуются наличием одной области нелинейности на кривых $\xi(E)$. Увеличение степени замещенности сульфатной группы, понижение t_p и повышение δ приводит к возрастанию пороговых полей, значение которых выше для кристаллов ADTGSP, а также уменьшает начальные значения ξ и ξ_{max} как для ADTGSP, так и для TGSP.

У всех исследованных кристаллов переполяризация начинается с некоторых пороговых полей E_p , на что указывает отсутствие петель в полях $E < E_p$. С ростом поля величина переключаемой части поляризации увеличивается и достигает насыщения в полях E_n . Значения E_p и E_n кристаллов ADTGSP больше, чем у TGSP, и значительно больше, чем у TGS, и возрастают с увеличением X в растворе понижением t_p и ростом δ , достигая 3,2 и 15,8 кВ/см соответственно (кристаллы ADTGSP, $X=0,3$, $t_p=20^\circ\text{C}$, $\delta=1,3 \cdot 10^{-3}$). Наблюдение петель гистерезиса в развитии позволило изучить полевые и температурные зависимости спонтанной поляризации P_s , коэрцитивных полей E_c и внутренних полей смещения $E_{\text{см}}$ выращенных кристаллов. P_s кристаллов ADTGSP больше, чем TGSP и TGS, и уменьшается с увеличением степени замещенности сульфатной группы для всех режимов роста. Так при увеличении X в растворе от 0,1 до 0,5 P_s уменьшается от 3,2 до 2,7 мкКл/см² и от 2,9 до 2,5 мкКл/г^{1/2} соответственно для кристаллов ADTGSP и TGSP ($t_p=55^\circ\text{C}$, $\delta=0,4 \cdot 10^{-3}$). Аналогичное влияние на P_s оказывает понижение t_p и δ . Коэрцитивные поля E_c кристаллов ADTGSP и TGSP достигают значительных величин и растут с увеличением X в растворе, понижением t_p и ростом δ . Кристаллы ADTGSP и TGS характеризуются

наличием внутренних полей смещения $E_{см}$, на что указывает асимметрия петель гистерезиса. $E_{см}$ кристаллов ADTGSP больше, чем TGSP при прочих равных условиях, и оно растет с увеличением степени замещенности сульфатной группы, понижением t_p и ростом δ , достигая ~ 7 кВ/см у кристаллов ADTGSP ($X=0,3$, $t_p=20^\circ\text{C}$, $\delta=1,3 \cdot 10^{-3}$).

Величина $E_{см}$ уменьшается с повышением температуры, однако даже в области фазового перехода у кристаллов ADTGSP сохраняются довольно большие поля смещения ~ 1 кВ/см.

При переполяризации кристаллов в прямоугольных импульсных полях форма импульсов тока переключения существенно различается для кристаллов TGS, TGSP и ADTGSP. У кристаллов TGS направления поляризации равноправны ($E_{см} \rightarrow 0$), поэтому импульсы токов переключения в противоположных направлениях одинаковые. У кристаллов TGSP $E_{см} \neq 0$, поэтому импульсы тока переключения в разных направлениях уже не одинаковые. У кристаллов ADTGSP $E_{см}$ достигают значительных величин, поэтому асимметрия импульсов тока переключения в разных направлениях возрастает. При увеличении X в растворе, понижении t_p , и повышении δ асимметрия импульсов возрастает как у кристаллов ADTGSP, так и у TGSP, при этом уменьшается максимальная плотность тока переключения и критерий симметрии импульса, увеличиваются пороговые поля, поля активации и полное время переключения.

В четвертой главе приведены результаты экспериментального исследования экзоэлектронной эмиссии (ЭЭ) кристаллов ADTGSP и TGSP в режиме пироэффекта и при переполяризации кристаллов, а также пироэлектрических свойств выращенных кристаллов.

Эмиссия электронов наблюдалась в режиме линейного нагрева со скоростью $\dot{T}=0,05$ К/с. Эффект начинался при нагреве на 2-3 К и наблюдался только при нагреве Y^+ - среза. В случае отсутствия на поверхности образца трещин и других дефектов эмиссия со всей поверхности равномерна, угловое распределение электронов изотропно в телесном угле 2π . Результаты для образцов одного и того же состава устойчиво воспроизводились, наблюдаемая плотность эмиссионного тока (j) достигала $\sim 10^{-13}$ А/см², что на 2-3 порядка превышает плотности токов эмиссии у чистого

TGS. В общем случае кривые $j(T)$ имеют три участка: участок нарастания, квазистационарный участок и область спада. Все полученные кривые характеризуются наличием одного размытого максимума, лежащего в пределах $40-45^{\circ}\text{C}$ для кристаллов ADTGSP и $30-35^{\circ}\text{C}$ для TGSP. В качестве основных эмиссионных параметров были взяты: максимальная плотность эмиссионного тока - j_{max} , температура, ей соответствующая, - T_m , верхняя температурная граница существования эмиссионного тока - T_r , а также дополнительные: полуширина максимума - $\Delta T_{1/2}$, характеризующая интегральный эмиссионный эффект, время релаксации τ_r .

Наибольшие значения j_{max} зарегистрированы для кристаллов ADTGSP, выращенных из растворов с малым (10 мол.%) содержанием H_3PO_4 при высоких τ_r . Увеличение χ в растворе приводит к уменьшению j_{max} с $6,5 \cdot 10^{-13}$ до $4,2 \cdot 10^{-13}$ А/см² (кристаллы ADTGSP, $\tau_r = 55^{\circ}\text{C}$, $\delta = 1,3 \cdot 10^{-3}$). Аналогичное влияние степени замещенности сульфатной группы на j_{max} наблюдается для всех режимов роста кристаллов ADTGSP и TGSP. Уменьшение τ_r и δ также ведет к снижению j_{max} выращенных кристаллов.

Высокотемпературная граница эффекта T_r и полуширина максимума $\Delta T_{1/2}$ определяются как содержанием H_3PO_4 в растворе, так и условиями выращивания. При увеличении степени замещенности сульфатной группы и понижении τ_r и δ , T_r и $\Delta T_{1/2}$ уменьшаются. Времена релаксации τ_r определялись по временным зависимостям $j(t)$, снятым при $T = \text{const}$. В окрестности фазового перехода τ_r меньше, чем в окрестности существования максимума на кривых $j(T)$. τ_r кристаллов ADTGSP больше, чем у TGSP при прочих равных условиях. При увеличении χ в растворе, понижении τ_r и δ значения τ_r уменьшаются как для ADTGSP, так и для TGSP.

Изучение ЭЭ при переполяризации кристаллов в синусоидальном электрическом поле частотой 50 Гц проводилось одновременно с контролем процесса переключения по петле диэлектрического гистерезиса. Параметры (пороговое поле - E_H , поле, при котором достигается насыщение, - E_N , плотность эмиссионного тока насыщения - j_H), характеризующие ЭЭ кристаллов ADTGSP и TGSP определяются степенью замещенности сульфатной группы и условиями выращивания. Значения j_H исследованных кристаллов

достигают $\sim 10^{-12}$ А/см², что на порядок выше j_{\max} достигаемых при ЭЭ в режиме пьезоэффекта. Наибольшие значения j_H ($8,1 \cdot 10^{-12}$ А/см²) обнаружены у кристаллов ADTGSP, выращенных при высоких t_p и δ (55 °С и $1,3 \cdot 10^{-3}$) из растворов с небольшими значениями X (0,1). С увеличением степени замещенности сульфатной группы и понижением t_p величина j_H уменьшается, а значения E_p и E_H растут. Из сравнения зависимостей $j(E)$ и $P(E)$, а также значений P_S , измеренных по петлям гистерезиса и j_H , получены корреляции, свидетельствующие о функциональной связи j_H и P_S , т.е. $j_H \sim P_S$. Значения j_H с ростом температуры уменьшаются, обращаясь в нуль в области фазового перехода, что хорошо коррелирует с зависимостями $P_S(T)$.

Все образцы кристаллов ADTGSP и TGSP проявляют пироактивность без предварительной подполяризации. Максимальные значения параметра качества r/g кристаллов TGSP ($0,9-1,15$) $\cdot 10^{-5}$ Кл/м²·К практически не отличаются от значений r/g для TGS $\sim 1,0 \cdot 10^{-5}$ Кл/м²·К, что касается значений r/g кристаллов ADTGSP, то они больше, чем у TGSP, и достигают $\sim 1,4 \cdot 10^{-5}$ Кл/м²·К ($X=0,1$, $t_p=55^\circ\text{C}$, $\delta=1,3 \cdot 10^{-3}$).

Увеличение X в растворах, понижение t_p и δ приводят к уменьшению максимальных значений r/g исследованных кристаллов. Обнаружено соответствие в температурном ходе кривых $j(T)$ и $r/g(T)$. Так, совпадают температуры максимумов, а также температуры, при которых начинается спад рассматриваемых зависимостей. При уменьшении X в растворах r/g увеличивается, аналогичным образом растет при этом и j . Точно так же увеличение t_p приводит к росту как r/g , так и j . Обнаруженные корреляции свидетельствуют о функциональной связи j и r/g .

В пятой главе приводится обсуждение полученных результатов. Зависимость физических свойств кристаллов ADTGSP и TGSP от степени замещенности сульфатной группы и условий выращивания объясняется взаимодействием дефектной и досменной структур, сформировавшихся при различных условиях роста (температура роста t_p , пересыщение δ , величина X в растворе). Кристаллы ADTGSP и TGSP, выращенные из растворов с высоким содержанием H_3PO_4 , при низких t_p

и больших δ , характеризуются наличием большой плотности дислокаций, что вызывает появление внутренних полей смещения. Закрепление доменных стенок на образовавшихся дефектах приводит к уменьшению ξ при комнатных температурах и ξ_{\max} , смещает область нелинейности $\xi(E)$ в сторону более сильных полей за счет уменьшения вклада в ξ процесса колебания доменных стенок. Увеличение количества дефектов с ростом степени замещенности сульфатной группы и понижением t_p приводит к закреплению доменов, стабилизации направления P_S , вплоть до полного исключения из процессов переполяризации некоторого числа доменов. При этом ухудшаются переключательные свойства кристаллов: растут E_H , E_N , E_{CM} , поля активации α , увеличивается асимметрия импульсов тока переключения в различных направлениях, а P_S и I_{\max}/S уменьшаются. Доменная структура кристаллов, выращенных при высоких t_p (вблизи и выше T_C), формируется при охлаждении кристаллов после выращивания. Поэтому, несмотря на сильное влияние N_2PO_4 и L- α -аланина, "высокотемпературные" кристаллы менее жесткие.

Известно, что причиной возникновения экзоэмиссионного эффекта является поле E_a нескомпенсированного заряда с поверхностной плотностью $\Delta\rho$, возникающего на поверхности кристалла при пироэффекте или в результате переполяризации. Согласно схеме проведения эксперимента: кристалл толщиной l в направлении полярной оси расположен параллельно входной плоскости детектора электронов (пластина МКП) на расстоянии a . При этих условиях поле E_a , возникающее в пространстве кристалл-детектор, может быть представлено в виде

$$E_a = \frac{\Delta\rho}{\epsilon_0(\xi \frac{a}{l} + 1)} \quad (1)$$

где ξ - диэлектрическая проницаемость кристалла. Из обзора литературы следует, что именно существующее вне кристалла поле E_a значительно деформирует потенциальный барьер, существующий на поверхности кристалла, что и обуславливает возможность туннельного выхода электронов в вакуум. То есть $j \sim f(E_a)$. В случае переполяризации $\Delta\rho = 2P_S$ и

следовательно $j_H \sim f(P_S)$. Полученные нами корреляции хорошо подтверждают это заключение.

При пирозффекте нескомпенсированный заряд с поверхностной плотностью $\Delta\rho$ определяется из известного уравнения пирозффекта

$$\Delta\rho = \gamma \cdot \Delta T, \quad (2)$$

где γ - пироккоэффициент. С учетом (2) и с учетом зависимости γ и ε от температуры преобразуем формулу (1), т.е.

$$E_a = \frac{\gamma(T) \cdot \Delta T}{\varepsilon_0 \left[\varepsilon(T) \frac{\alpha}{\rho} + 1 \right]} \quad (3)$$

Формально из (3) следует, что поле E_a , а, следовательно, и плотность эмиссионного тока j для сегнетоэлектрических кристаллов будет определяться только величинами $\gamma(T)$ и $\varepsilon(T)$. Однако, известно, что процесс минимизации деполяризующего поля может идти двумя путями: разбиением на домены и экранированием вследствие образования объемного заряда. Кристаллы TGS характеризуются сильной доменной неустойчивостью. Прецизионные измерения пироккоэффициента в таких кристаллах показали, что зависимости $\gamma(T)$ имеют нерегулярный, случайный характер. Пироккоэффициент может менять знак, зависимости $\gamma(T)$ для разных образцов не совпадают. Из формулы (3) видно, что зависимости $E_a(T)$ также будут иметь случайный характер, что и обуславливает невозпроизводимость эмиссионных кривых и низкую плотность эмиссионного тока в кристаллах TGS $\sim 10^{-16}$ А/см². Образование полидоменной структуры вызывает падение деполяризующего поля и низкую плотность эмиссионного тока. Детерминированное поведение $\varepsilon_a(T)$ и $j(T)$ возможно в кристаллах с неполярной доменной структурой. Для кристаллов ADTGSР и TGSP (характеризующихся наличием внутренних полей смещения) плотности тока ЭЭ составляют $\sim 10^{-13}$ А/см², что на 2-3 порядка превышает значения j в чистом TGS. Результаты для образцов одних и тех же режимов роста устойчиво воспроизводились. Учитывая это, можно говорить об устойчивости доменной структуры

кристаллов ADTGSP и TGSP и повышении их пиро- и экзэмиссионной активности.

В четвертой главе обнаружены корреляции, свидетельствующие о функциональной связи j и r/δ . Действительно, поле E_a , вызывающее эмиссию и определенное в (3), зависит от r/δ . При проведении эксперимента толщина образца $l = 0,5$ мм, ээзор кристалл-детектор α определяется величиной естественной шероховатости образца $\sim 10-20$ мкм. При этом, если $T > 30^\circ\text{C}$, то $\delta(T) \frac{\alpha}{l} > 1$, тогда выражение (3) упрощается:

$$E_a = \frac{r(T) \cdot \Delta T}{\epsilon_0 \epsilon(T) \frac{\alpha}{l}} \quad (4)$$

Оценка поля E_a из (4) по экспериментальным значениям r/δ показала, что при $T=40^\circ\text{C}$ для кристаллов ADTGSP ($X=0,1$, $t_p=55^\circ\text{C}$, $\delta=1,3 \cdot 10^{-3}$) $E_a \approx 0,81 \cdot 10^6$ В/см. С повышением содержания H_3PO_4 в растворе до 50 мол.% уменьшается r/δ , E_a и j . Значение E_a для этого случая составило $\sim 0,69 \cdot 10^6$ В/см. Следует отметить, что, согласно литературным данным, такие поля могут вызывать эмиссию электронов.

Вместе с тем эмиссионный ток затягивается до температур $\sim 60-80^\circ\text{C}$, а значение $r/\delta \rightarrow 0$ уже при $\sim 55-60^\circ\text{C}$. Вполне вероятно, что наблюдаемое явление связано с конечным временем релаксации заряда и поля на свободной поверхности кристалла. Этот эффект не может проявиться на кристаллах с электродами, т.е. в условиях, при которых регистрируется параметр r/δ . Для проверки этой гипотезы по кривым $j(t)$ были определены времена релаксации τ_p . При $T=55^\circ\text{C}$, например, для кристаллов ADTGSP, выращенных из растворов с 10, 30 и 50 мол.% H_3PO_4 ($t_p=55^\circ\text{C}$, $\delta=1,3 \cdot 10^{-3}$), величины τ_p составили 250, 180 и 90 с соответственно. В условиях постоянной скорости изменения температуры $\beta = 0,05$ К/с эмиссионный ток будет затянут для данных кристаллов на 12,5; 9 и 4,5 $^\circ\text{C}$ соответственно, что несколько меньше экспериментально наблюдаемых значений.

Вызывает интерес, что чувствительность ЭЭ метода выше, чем метода измерения r/δ , т.к. относительное изменение $j_{\text{max}}(t_p=55^\circ\text{C}) / j_{\text{max}}(t_p=20^\circ\text{C}) = 1,59$, а

$$\frac{\sigma/\varepsilon_{\max}(t_p=55^{\circ}\text{C})}{\sigma/\varepsilon_{\max}(t_p=20^{\circ}\text{C})} = 1,15$$

(кристаллы ADTGSP, $\chi=0,1$, $\delta=1,3 \cdot 10^{-3}$).

Таким образом, в соответствии с приведенными экспериментальными результатами и выкладками, кинетика ЭЭ лимитируется температурным поведением параметра σ/ε , т.е. $j=f(\sigma/\varepsilon)$. Устойчивое монодоменное состояние в кристаллах ADTGSP и TGSP задает детерминированное поведение $\sigma/\varepsilon(T)$ и $j(T)$. Закономерности экзоэлектронной эмиссии анализируются исходя из влияния концентрации ростовых и примесных дефектов на параметры ЭЭ. Обсуждаются возможности практического применения кристаллов ADTGSP и TGSP.

Основные результаты и выводы.

1. Разработана методика выращивания модифицированных посредством частичного замещения сульфатной группы $[\text{SO}_4]^{2-}$ на $[\text{PO}_4]^{3-}$ кристаллов при постоянных параметрах кристаллизации (температура, пересыщение и pH среды) и впервые выращены сегнетоэлектрические кристаллы ADTGSP и TGSP.

2. Увеличение содержания модификатора в растворе приводит к различному изменению скоростей нарастания граней кристаллов ADTGSP и TGSP, в результате чего сильно изменяется их габитус.

3. Диэлектрические и поляризационные свойства кристаллов ADTGSP и TGSP определяются дефектной структурой, которая изменяется в зависимости от степени модификации и условий роста.

4. Частичным замещением сульфатной группы $[\text{SO}_4]^{2-}$ на фосфатную можно управлять следующими свойствами кристаллов ADTGSP и TGSP:

- диэлектрической проницаемостью и нелинейностью;
- спонтанной поляризацией, гистерезисными полями и внутренними полями смещения;
- параметром качества σ/ε ;
- плотностью эмиссионного тока и областью температур его существования;
- параметрами импульсной переполаризации.

5. Разработан и обоснован новый (экзоэмиссионный) метод контроля параметра качества σ/ε пироактивных кристаллов.

6. Показано, что кинетика экзоэлектронной эмиссии с

поверхности кристаллов ADTGSP и TGSP в режиме пьезоэффекта определяется параметром качества η/ϵ .

7. Плотность эмиссионного тока насыщения j_n при переполяризации кристаллов ADTGSP и TGSP определяется величиной спонтанной поляризации P_s .

8. Определены оптимальные условия роста, степень замещения сульфатной группы $[SO_4]^{2-}$ на $[PO_4]^{3-}$ для получения кристаллов ADTGSP с достаточно высокими значениями η/ϵ и расширенным рабочим диапазоном температур, превышающими соответствующие параметры кристаллов TGS и ATGS, что обеспечит ряд практических преимуществ выращенных кристаллов при использовании в различных типах пьезоэлектрических преобразователей.

Основное содержание диссертации опубликовано в следующих работах:

1. Rez I.S., Tsedrik M.S., Vasilevski S.A., Growth and properties of new ferroelectric crystals L- α -ADTGSP // Sixth Intern. Meet. on Ferroelectricity, Abstr.-Kobe, 1985. -P11-403-23.

2. Василевский С.А., Януть В.И. Выращивание новых сегнетоэлектрических кристаллов TGSPF и ADTGSP // Сегнетоэлектрики / Минск. пед. ин-т. - Мн., 1986. - С.72-76.

3. Розенман Г.И., Чепелев И.В., Печорский В.И., Василевский С.А., Януть В.И. Экзоэмиссионный эффект в монокристаллах TGSPF и ADTGSP // Тез. XI Всесоюз. конф. по физике сегнетоэлектриков. - Черновцы, 1986. - С.222-223.

4. Рез И.С., Цедрик М.С., Борман К.Я., Януть В.И., Василевский С.А. Электрокалорический эффект в монокристаллах TGSPF и ADTGSP в области фазового перехода // Тез. XI Всесоюз. конф. по физике сегнетоэлектриков. - Черновцы, 1986. - С.176.

5. Цедрик М.С., Януть В.И., Василевский С.А. Диэлектрическая проницаемость чистых и легированных L- α -аланином кристаллов $TGS[(SO_4)_{1-x}(PO_3F)_x]$ и $ADTGSP[(SO_4)_{1-x}(PO_4)_x]$ // Сегнетоэлектрики и пьезоэлектрики / Калинин. ун-т. - Калинин, 1987. -С.20-25.

6. Tsedrik M.S., Rez I.S., Vasilevski S.A., Zborovs'ki S.A., Yanut V.I. Polarisation properties of ADTGSP and TGSPF Single crystals // Abstr. of XXIV Jahrestagung

"Organische Festkörper" / Pädagogische Hochschule.
-Potsdam, 1987. - P.28.

7. Tsedrik M.S., Rez I.S., Yanut V.I., Vasilevski S.A., Zaborovski B.A., Kravschenia E.M. The switching processes in the ATBB, TGSPF and ADTGSP Single crystals // Sixth European. Meet. on Ferroelectricity, Abstr. - Poznan, Poland, 1987. - P.300.

8. Tsedrik M.S., Rez I.S., Vasilevski S.A., Zaborovski B.A., Yanut V.I. Polarisation properties of ADTGSP and TGSPF Single crystals // XXIV Janrestagung "Organische Festkörper" / Pädagogische Hochschule. - Potsdam, 1987. - P.29-33.

9. Цедрик М.С., Рез И.С., Василевский С.А., Розенман Г.И. Пироэлектрические и экзоэмиссионные свойства монокристаллов ADTGSP и TGSP // Свойства сегнетоэлектриков / Минск. пед. ин-т. - Мн., 1989. - С.3-14.

10. Василевский С.А. Экзоэмиссионный эффект при переполаризации монокристаллов ADTGSP и TGSP // Свойства сегнетоэлектриков / Минск. пед. ин-т. - Мн., 1989. - С.49-55.

РЕПОЗИТОРИЙ БНТУ
С. Барт

РЕПОЗИТОРИЙ БГПУ

Подписано в печать 13.04.89г. АТ № 11710. Объем 1 печ. л.
Тираж 100 экз. Заказ № 453. Бесплатно.

Ротапринт МГПИ им. А.М.Горького. 220809, г.Минск, ул. Со-
ветская, 18