

Л.Н. Марголин, В.И. Януть, С.А. Василевский,
кандидаты физико-математических наук, доценты
кафедры общей и теоретической физики БГПУ;
В.Ф. Гонтарев, ведущий инженер кафедры информатики
и основ электроники БГПУ

ПОЛЯРИЗАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ LVDTGSP В СИЛЬНЫХ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОЛЯХ

Применение сегнетоэлектрических кристаллов в различных областях современной диэлектроники обусловлено особенностями перестройки их структуры при внешних полевых воздействиях. Эти воздействия приводят к отклику структуры кристалла на внешнее электромагнитное поле, а в большинстве случаев – на его электрическую составляющую. Изучение процессов динамики структуры любого, а нового в особенности, сегнетоэлектрического кристалла является необходимым как с точки зрения его практического использования, так и с целью изучения возможностей целенаправленного улучшения его сегнетоэлектрических характеристик.

Получение качественных модифицированных кристаллов на основе триглицинсульфата (TGS) с заранее прогнозируемыми характеристиками невозможно без знания влияния групп-модификаторов на их изменение.

В данной работе изучены поляризационные, пьезоэлектрические и переключательные характеристики модифицированных кристаллов дейтерированного триглицинсульфата (DTGS), полученных в результате частичного замещения глициновой и сульфатной групп на соответственно L-валином (L-V) и PO_4 [1] (то есть кристаллы LVDTGSP).

Кристаллы LVDTGSP для исследований выращивались из водных растворов синтезированного и перекристаллизованного вещества [1] при постоянной температуре роста $30\text{ }^\circ\text{C}$. Так как полученные новые кристаллы LVDTGSP являются модификацией кристаллов TGS, то для описания их свойств была выбрана ортогональная кристаллографическая система, применяемая для кристаллов чистого TGS.

Поляризационные свойства кристаллов LVDTGSP изучались по петлям гистерезиса в синусоидальных электрических полях на установке, собранной по усовершенствованной схеме, предложенной в работе [2]. При

всех измерениях образцы кристаллов крепились в специальных держателях и помещались в камеру с очищенным керосином (для предотвращения самопроизвольного нагрева образцов при увеличении измерительного поля).

На рисунке 1 показаны температурные зависимости спонтанной поляризации (P_s) кристаллов LVDTGSP для разных пирамид роста. Как следует из рисунка, монотонное уменьшение величины P_s (примерно в 2 раза) отмечается в интервале температур ($20\text{--}50$) $^\circ\text{C}$, а вблизи температуры фазового перехода скорость изменения P_s резко возрастает (интервал температур ($50\text{--}56,5$) $^\circ\text{C}$). Определенная по кривым $P_s(T)$ температура фазового перехода составляет $\approx (57,5 \pm 0,2)$ $^\circ\text{C}$.

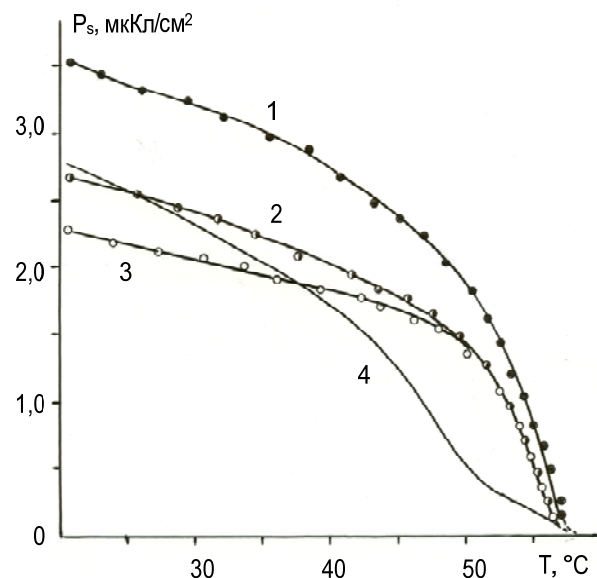


Рисунок 1 – Температурные зависимости $P_s(T)$ кристаллов LVDTGSP (1–3) и LVDTGS (4). Температура роста $30\text{ }^\circ\text{C}$:

1 – пирамида роста $(1\bar{1}\bar{1})$; 2 – (001) ;
 3 – (110) ; 4 – (001) .

Приведенная на рисунке 1 зависимость $P_s(T)$ для кристаллов LVDTGS существенно отличается от аналогичных зависимостей для LVDTGSP. Для кристаллов LVDTGS уменьшение величины P_s в интервале температур

(20–50) °С происходит быстрее, чем у кристаллов LVDTGSP. Очевидно, что введение фосфатной группы $[PO_4]^{3-}$ оказывает стабилизирующее действие на поляризационные свойства кристаллов LVDTGSP.

Экспериментальные результаты зависимостей $P_s(T)$ показывают, что сегнетоэлектрический переход в кристаллах LVDTGSP является фазовым переходом второго рода, поскольку спонтанная поляризация (P_s) представляет собой непрерывную функцию температуры. Для таких кристаллов $P_s^2(T)$ должна быть линейной функцией в температурной области, примерно на 10° ниже температуры фазового перехода. Проведенный расчет зависимостей $P_s^2(T)$ для всех исследованных пирамид роста (001), (110), $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ кристаллов LVDTGSP показал хорошее соответствие экспериментальных данных с теорией.

Величина спонтанной поляризации \bar{P}_s , определенная по петлям гистерезиса при 20 °С, составляет 2,63 мкКл/см² в пирамиде роста (001); 2,25 мкКл/см² – в пирамиде (110) и 3,53 мкКл/см² – в пирамиде $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$.

Исследования показали, что кристаллы LVDTGSP обладают прямоугольными, с небольшой асимметрией петлями гистерезиса в полях, значения которых ниже коэрцитивных ($E_c < E_c$). При достижении полей насыщения асимметрия практически исчезает. Однако в образцах для пирамиды роста $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ внутренние смещающие поля ($E_{см.}$) сохраняются даже при внешнем поле $E_- = (7–10)$ кВ/см.

Исследование зависимости поляризации (P) от амплитуды измерительного поля (E_-), проведенное при 20 °С, показало, что кристаллы LVDTGSP имеют высокие пороговые поля ($E_{п.}$), то есть поля, при которых начинается петля гистерезиса, и поля насыщения ($E_{нас.}$), при которых уже не происходит изменения величины поляризации (P) (рисунок 2). Установлено, что пороговые поля зависят от пирамиды роста. Так, если в пирамиде роста (001) $E_{п.} \approx 0,6$ кВ/см, то в пирамиде $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ – $E_{п.} > 1,0$ кВ/см. Для всех исследованных пирамид роста кристаллов LVDTGSP характер изменения $E_c(E_-)$ в интервале полей (0,1–0,6) кВ/см примерно одинаковый и только при приближении к значениям насыщающих полей наблюдаются значительные различия (рисунок 2).

Средние значения поляризацион-

ных характеристик кристаллов LVDTGSP приведены в таблице 1.

Сравнивая поляризационные параметры кристаллов LVDTGSP с аналогичными для кристаллов LVDTGS [3], можно сделать вывод, что модифицирующая группа $[PO_4]^{3-}$ приводит к значительному увеличению коэрцитивных, пороговых и насыщающих полей, стабилизирующих доменную структуру кристаллов LVDTGSP.

Пироэлектрические свойства. Поскольку в большинстве устройств пироэлектрические приемники работают в динамическом режиме, нами был использован импульсный динамический метод [4] непосредственного определения отношения γ/ϵ , где γ – пироэлектрический коэффициент, ϵ – диэлектрическая проницаемость.

Измерение пироотклика образцов кристаллов LVDTGSP на действие ИК-излучения ($\lambda = 960$ нм) с электронной модуляцией потока производилось в режиме медленного нагрева (скорость нагрева ~ 0,5 ° в минуту) от комнатной температуры (~ 20 °С) до температуры, при которой пиросигнал практически исчезал (~ 70 °С), а также при последующем охлаждении до комнатной температуры.

На рисунке 3 приведены типичные температурные зависимости γ/ϵ кристаллов LVDTGSP для наиболее развитых пирамид роста.

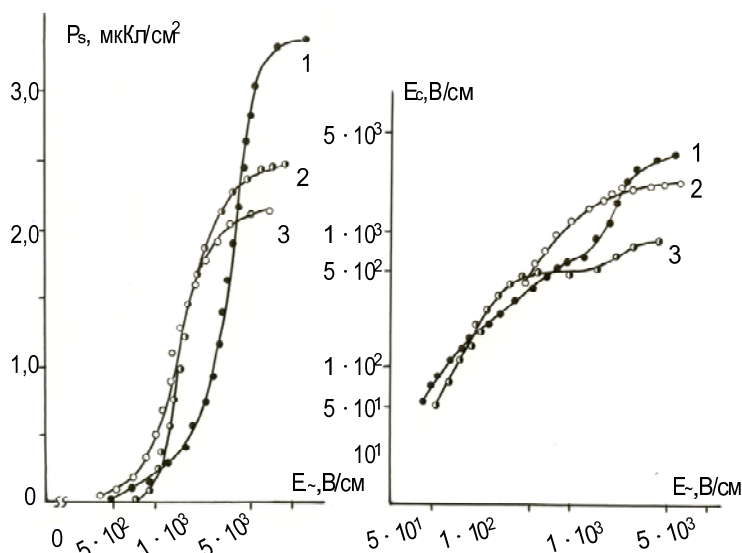


Рисунок 2 – Зависимости $P(E_-)$ и $E_c(E_-)$ кристаллов LVDTGSP. Температура роста 30 °С:

1 – пирамида роста $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$; 2 – (001); 3 – (110).

Таблица 1 – Поляризационные параметры кристаллов LVDTGSP (при 20 °С)

Пирамида роста	P_s , мкКл/см ²	E_c , кВ/см	$E_{п.}$, кВ/см	$E_{нас.}$, кВ/см	$E_{см.}$, кВ/см
(001)	2,63	1,25	0,6	4,50	–
(110)	2,25	0,80	0,7	5,15	–
$(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$	3,53	5,03	1,1	8,75	0,95

Значения γ/ϵ в интервале температур (20–45) °С практически не изменяются. Резкое уменьшение значений γ/ϵ происходит при температурах (50–55) °С.

На основании температурных зависимостей γ/ϵ была определена температура фазового перехода, которая составляет $T_c \approx (56,7–57,1)$ °С, что достаточно хорошо согласуется с данными по изучению температурных зависимостей $\epsilon(T)$ и $P_s(T)$ [1]. По экспериментальным данным γ/ϵ был рассчитан критерий пирокачества $M_2 = \gamma/\epsilon_0 \epsilon C$, где C – теплоемкость единицы объема образца. Исследования показали, что пироэлектрические параметры кристаллов LVDTGSP, выращенных при 30 °С и не подвергавшихся предварительным электрическим воздействиям, различаются по пирамидам роста (таблица 2) и выше, чем у кристаллов LVDTGS (для соответствующих пирамид роста).

Как следует из полученных данных, лучшими пироэлектрическими параметрами обладают образцы кристаллов LVDTGSP, вырезанные из пирамиды роста $(1\bar{1}\bar{1})$. Различия по пирамидам роста, очевидно, связаны с различной степенью вхождения L-валина и фосфатной группы $[\text{PO}_4]^{3-}$ в пирамиды роста в процессе выращивания кристаллов.

При охлаждении образцов кристаллов LVDTGSP после нагревания в параэлектрической фазе ($T > T_c$) во всех образцах сохранялось первоначальное, обусловленное ростовыми условиями направление поляризации. Однако восстановление пироактивности после прогрева не одинаково по пирамидам роста (рисунок 3, кривые 4–6). Так, в пирамиде роста $(1\bar{1}\bar{1})$ пироактивность восстанавливается до значений $\gamma/\epsilon \approx (20–25) \cdot 10^{-6}$ Кл/м²К и $M_2 \approx (100–120) \cdot 10^{-2}$ м²/Кл. При этом в некоторых образцах пирамиды $(1\bar{1}\bar{1})$ восстановление пироактивности происходит практически по линейному закону (рисунок 3, кривая 5).

В пирамидах роста (001) и (110) восстановление пироактивности не превышает значений $\gamma/\epsilon \approx (10–12) \cdot 10^{-6}$ Кл/м²К и $M_2 \approx (50–60) \cdot 10^{-2}$ м²/Кл.

Импульсная переполаризация. Известно, что в одноосных сегнетоэлектрических

Таблица 2 – Средние значения γ/ϵ и M_2 кристаллов LVDTGSP и LVDTGS

Кристалл	Пирамида роста	γ/ϵ , 10^{-6} Кл/м ² К	M_2 , 10^{-2} м ² /Кл
LVDTGSP	(001)	33,9	129,0
	(110)	28,3	107,8
	$(1\bar{1}\bar{1})$	36,9	140,7
LVDTGS	(001)	29,0	110,4
	(110)	12,3	50,8

кристаллах, к которым относятся и исследуемые LVDTGSP, возможно существование только антипараллельных доменов с противоположными направлениями суммарных векторов поляризации. Поэтому перестройка доменной структуры представляется в виде двух взаимосвязанных между собой процессов: процесса зарождения микродоменов (кластеров) и их развития (прорастания через кристалл). Метод импульсной переполаризации позволяет судить о процессах динамики микроструктуры исследуемых кристаллов.

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 деполаризации, позволяющие определять параметры, характеризующие динамику доменной структуры, униполярность и устойчивость поляризованного состояния. Исследования проведены на установке, предложенной в работе [5] и усовершенствованной для применения в более широком диапазоне электрических полей. Анализ осциллограмм тока переполаризации кристаллов LVDTGSP в противоположных направлениях показал их

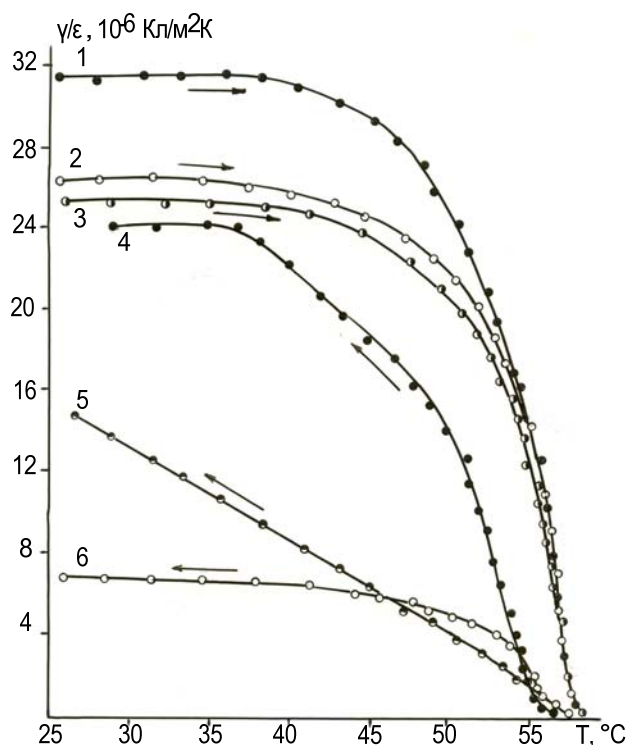


Рисунок 3 – Температурные зависимости γ/ϵ кристаллов LVDTGSP:

1–3 – нагревание; 4–6 – охлаждение;
1, 5 – пирамида роста $(1\bar{1}\bar{1})$; 2, 6 – (110); 3 – (001).

различие по амплитуде и длительности, что соответствует внутреннему полю смещения от 0,5 кВ/см до 1,0 кВ/см в зависимости от пирамиды роста. Процессы переключения, характеризующиеся возникновением «классического» импульса тока, начинаются при значении некоторого порогового поля (E_n), величина которого составляет $E_n \approx (0,8-0,9)$ кВ/см в зависимости от температуры измерения. По мере увеличения напряженности поля значения максимальной плотности тока ($j_{\text{макс.}}$) возрастают. Характер изменения $j_{\text{макс.}}(E)$ практически совпадает с полевыми зависимостями обратной величины полного времени переполаризации $1/t_s(E)$.

На рисунке 4а представлены температурные зависимости $j_{\text{макс.}}$ и $1/t_s$ при постоянстве напряженности поля E . С увеличением температуры, начиная от $\approx 45^\circ\text{C}$, отмечается быстрое возрастание параметров $j_{\text{макс.}}$ и $1/t_s$.

Установлено (рисунок 4б), что время нарастания импульсов тока поляризации (t') для кристаллов LVDTGSP больше, чем аналогичное время для кристаллов LVDTGS. Зависимости $1/t'$ ($1/E$) для кристаллов LVDTGSP и LVDTGS аппроксимируются на экспоненциальную функцию.

Результаты проведенных исследований, в сопоставлении с ранее опубликованными данными, позволяют судить о некоторых механизмах влияния модификаторов L-валина и фосфатной группы $[\text{PO}_4]^{3-}$ на процессы возникновения униполярности в кристаллах LVDTGSP и изменения их поляризационных характеристик.

Интерпретация процессов поляризации и переполаризации в кристаллах LVDTGSP может быть дана в рамках модели Мерца. Можно предположить, что молекула L-валина, замещая одну из молекул глицина, сама является переполаризуемым диполем, в значительной степени активизирующим процессы зародышеобразования, а ион $[\text{PO}_4]^{3-}$, обладая сферической симметрией распределения электронной плотности и большим ионным радиусом по сравнению с $[\text{SO}_4]^{2-}$, обеспечивает наличие униполярности в кристаллах LVDTGSP. Сочетание таких модификаторов

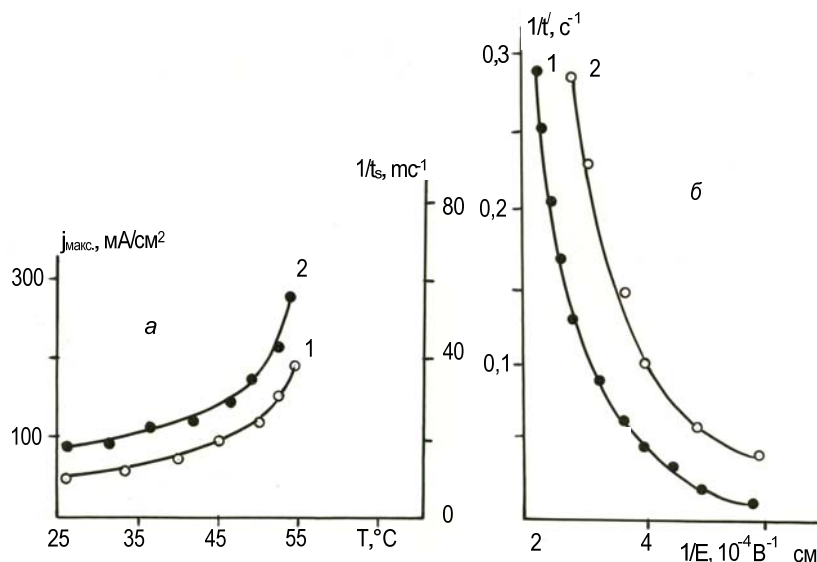


Рисунок 4 – Температурные (а) и полевые (б) зависимости параметров импульсной переполаризации кристаллов LVDTGSP – (1) и LVDTGS – (2).

существенно влияет на процессы формирования доменной структуры при выращивании кристаллов LVDTGSP, а следовательно, и на все поляризационные и пьезоэлектрические параметры таких кристаллов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Марголин, Л.Н. Диэлектрические свойства кристаллов LVDTGSP в слабых электрических полях / Л.Н. Марголин, В.И. Януть, С.А. Василевский и др. // Весті БДПУ. – Сер. 3. – 2008. – № 3. – С. 4–7.
2. Плужников, В.М. Диэлектрические усилители / В.М. Плужников. – М., 1969. – 320 с.
3. Марголін, Л.Н. Атрыманне крышталяў LVDTGS і іх фізічныя ўласцівасці / Л.Н. Марголін, С.А. Васілеўскі, В.І. Янучь і інш. // Весті БДПУ. – 1998. – № 3. – С. 106–112.
4. Цедрик, М.С. Измерение параметров качества пьезоэлектрических материалов импульсным динамическим методом / М.С. Цедрик, Г.А. Заборовский, В.Ф. Гонтарев // Сегнетоэлектрики: сб. науч. тр. – Минск, 1986. – С. 101–111.
5. Цедрик, М.С. Импульсная переполаризация высоколегированных кристаллов LVTGS / М.С. Цедрик, Г.А. Заборовский, В.И. Януть // Сегнетоэлектрики и пьезоэлектрики. – Калининград, 1989. – С. 21–27.

SUMMARY

Deuterated triglycinesulphate crystals, structurally modified with L-valine and phosphorus (LVDTGSP), were grown.

Comprehensive studies on the polarizing, pyroelectric and switching properties of LVDTGSP crystals have been carried out. Application of such modifiers allows to improve pyroelectric parameters of the TGS crystals considerably.