

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

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СТРУКТУРНО МОДИФИЦИРОВАННЫХ КРИСТАЛЛОВ ТРИГЛИЦИНСУЛЬФАТА

Введение. Функционирование большинства устройств современной электроники основано на использовании совокупности свойств нелинейных диэлектриков, характеризующихся минимальной проводимостью, низкими диэлектрическими потерями в сочетании с максимальной электрической прочностью. В то же время приобретают важное значение и иные их свойства, используемые в качестве активных элементов для преобразования энергии в информационной технике [1].

Диэлектрик как преобразователь наиболее эффективен в температурной области структурных превращений (фазовых переходов). Многие кристаллические структуры в области фазовых переходов представляют собой вещества чрезвычайно чувствительные к внешним воздействиям, потому что вблизи таких переходов устойчивое (равновесное) положение частиц, образующих диэлектрик, может быть легко нарушено различными полями (электрическим, магнитным, механическим, тепловым) или γ -излучением. Эти особенности особенно хорошо проявляются в сегнетоэлектрических материалах. Применение сегнетоэлектрических кристаллов позволило создать приборы и устройства для радио-, оптико- и акустоэлектроники, превосходящие по ряду параметров полупроводниковые, вакуумные и иные аналоги.

В качестве рабочих элементов таких приборов и устройств используются различные сегнетоэлектрики, в том числе и кристаллы группы триглицинсульфата (TGS), не имеющие себе равных по пьезоэлектрическим характеристикам. Однако кристаллы TGS имеют ряд недостатков, которые несколько ограничивают их применение: наряду с высокими пьезоэлектрическими характеристиками имеет место и нестабильность параметров, температурная деполяризация кристалла, ограниченный рабочий диапазон температур.

Направленное изменение свойств кристаллов TGS посредством структурной модифи-

кации и условий выращивания приводит к появлению новых свойств, значительно повышающих их практическую ценность [2]. Для более эффективного применения кристаллов TGS необходимо знать, как вводимые модификаторы и условия роста влияют на структуру кристаллов, что в свою очередь оказывает влияние и на все их физические параметры.

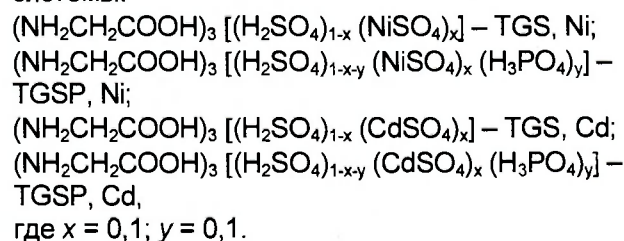
Объекты и методы исследования.

Целью настоящего исследования является изучение влияния комбинированного сочетания модификаторов (Ni^{2+} , Cd^{2+} , и $[\text{PO}_4]^{3-}$) на диэлектрические и поляризационные свойства кристаллов TGS.

Исследуемые в данной работе модифицированные монокристаллы TGS были выращены в двухтермостатной установке при постоянных температурах роста (t_p) и пересыщении раствора.

Для получения необходимого вещества был проведен синтез исходных компонентов: аминокислотной кислоты ($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$), серной кислоты (H_2SO_4), ортофосфорной кислоты (H_3PO_4), сернокислых солей никеля (NiSO_4), кадмия (CdSO_4), взятых в соответствующих стехиометрическом соотношении количествах и растворенных в дистиллированной воде.

В результате синтеза были получены системы:



Таким образом, в рассматриваемых системах (в растворе) содержание соответствующих модификаторов составляло 10 мол. %.

Ввиду того, что свойства кристаллов группы TGS существенно зависят от условий выращивания, были выбраны температуры роста 30°C и 52°C , что позволило получить качественные модифицированные монокристаллы в полярной и неполярной фазах.

Так как полученные новые кристаллы являются модификацией кристаллов TGS, была выбрана ортогональная кристаллографическая система, предложенная в работе [3] для чистого TGS. Как показали исследования, все структурно модифицированные кристаллы имеют несовершенную спайность в направлении, перпендикулярном полярной оси кристалла. Для изучения диэлектрических и поляризационных свойств выращенных модифицированных кристаллов из развитых пирамид роста (001), (110), (110), (010), (010), (001) и др. вырезались блоки с учетом направления полярной оси. Образцы для исследований представляли собой прямоугольные пластинки размерами (5x5) мм² и толщиной ~ 0,5 мм, сколотые перпендикулярно полярной оси из соответствующих блоков. Электроды на образцы кристаллов наносились In – Ga амальгамой.

Исследование диэлектрической проницаемости (ϵ) и тангенса угла диэлектрических потерь ($\text{tg}\delta$) проводилось на установке, описание которой дано в работе [4].

Результаты исследования. Характер температурного изменения диэлектрических свойств модифицированных кристаллов представлен на рисунке 1.

Как следует из полученных результатов, диэлектрическая проницаемость (ϵ) у всех модифицированных кристаллов TGS обнаруживает резкую аномалию в области температуры фазового перехода.

Температура фазового перехода исследо-

ванных кристаллов (температура Кюри, T_c), определенная по максимальному значению ϵ , равна $(48,9 \pm 0,1)^\circ\text{C}$. В сегнетоэлектрической (полярной) области при температурах, далеких от точки фазового перехода, с увеличением температуры измерения, ϵ монотонно возрастает и только вблизи T_c происходит ее резкое и значительное увеличение. Значения диэлектрической проницаемости при 25°C составляют (39–54).

Установлено, что уменьшение температуры выращивания приводит к уменьшению как начальных значений диэлектрической проницаемости (температура измерения 25°C), так и значений ϵ_{max} , соответствующих температуре фазового перехода (T_c), (таблица 1, рисунок 1).

Значения ϵ_{max} , полученные при нагревании и охлаждении не совпадают друг с другом. Значения ϵ_{max} , полученные при нагревании, всегда меньше значений, полученных при охлаждении. Эти различия особенно заметны для кристаллов, выращенных в паразлектрической фазе (температура роста 52°C). Для кристаллов, выращенных в сегнетоэлектрической фазе (температура роста 30°C), влияние нагревания-охлаждения сказывается в значительно меньшей степени. Такой температурный гистерезис хорошо интерпретируется в рамках доменного механизма переполаризации и обусловлен необратимыми процессами смещения границ между доменами, изменением их числа и общей площади [5].

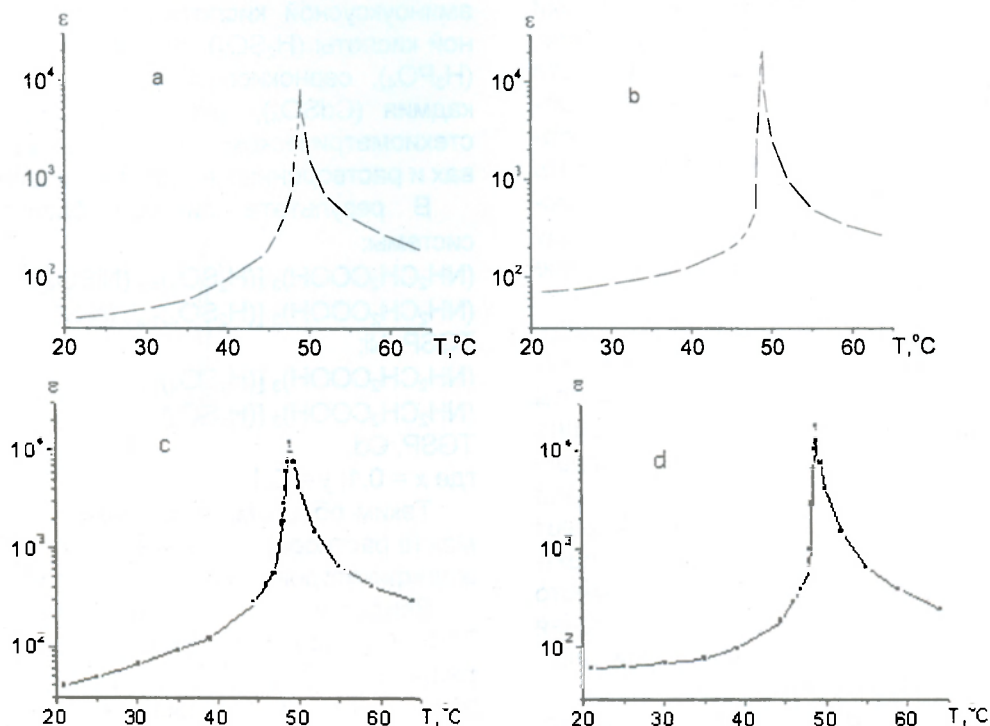


Рисунок 1 – Зависимости $\epsilon(T)$ монокристаллов TGSP, Cd, (a,b) и TGSP, Ni, (c,d), выращенных при 30°C – (a,c) и 52°C – (b,d). Пирамида роста (110).

Таблица 1 – Средние значения диэлектрических характеристик модифицированных кристаллов

Кристалл	Температура роста, °С	Пирамида роста	ϵ_r при 25 °С	ϵ_{max} , 10^3 при T_c	$\frac{tg \alpha_1}{tg \alpha_2}$		C, град.	$tg \delta_{max}$
TGSP, Ni	30	001	40	6,2	3,1	4200	0,16	
		110	40	12,0	3,3	4000	0,31	
		$\bar{1}10$	38	7,4	3,4	3600	0,13	
TGSP, Ni	52	001	67	23,6	2,2	2900	0,58	
		110	60	17,8	2,6	2700	0,38	
		$\bar{1}10$	60	19,5	2,3	2500	0,34	
TGSP, Cd	30	001	50	16,5	2,0	2500	0,27	
		100	47	12,6	2,5	2560	0,24	
		110	38	8,8	3,0	2600	0,19	
		$\bar{1}10$	43	8,1	3,1	2650	0,22	
TGSP, Cd	52	001	61	22,2	2,3	3300	0,31	
		100	54	23,8	2,6	2900	0,30	
		110	74	22,4	2,5	2800	0,26	
		$\bar{1}10$	70	12,8	2,5	2900	0,24	

При изменении температуры положение равновесного состояния границ между доменами изменяется, вследствие чего происходят процессы смещения доменных стенок, причем эти смещения могут быть необратимыми [6]. Незначительный температурный гистерезис ϵ_{max} у кристаллов, выращенных в сегнетоэлектрической фазе, свидетельствует о закреплении доменных стенок, т. е. доменная структура этих кристаллов более «жесткая», чем у кристаллов, выращенных в параэлект-

рической фазе, что подтверждается и более низкими значениями ϵ_{max} низкотемпературных кристаллов (таблица 1, рисунок 1).

Из анализа зависимостей $\frac{1}{\epsilon}(T)$ (рисунок 2)

следует, что для всех исследованных кристаллов удовлетворительно выполняется закон Кюри–Вейсса вблизи температуры фазового перехода.

Отношение тангенсов углов наклона прямых $\frac{1}{\epsilon}(T)$ в сегнетоэлектрической и параэлектрической областях находится между 2,0 и 3,4, что указывает на фазовый переход второго рода. Значения постоянной Кюри–Вейсса, определенные из уравнения

$$\frac{d}{dT} \left(\frac{1}{\epsilon} \right)_{T > T_c} = \frac{1}{C}$$

лежат в пределах $(2,1-4,2) \cdot 10^3$ град. Температура Кюри–Вейсса T_0 , определенная экстраполяцией $\frac{1}{\epsilon}(T)$ в параэлектрической фазе,

меньше T_c , соответствующей максимуму диэлектрической проницаемости и отличается от нее на $0,1^\circ - 0,2^\circ$. Максимальное различие между T_0 и T_c наблюдается у кристаллов, выращенных при низких температурах. Максимальные значения ϵ_{max} отличаются по пирамидам роста. Так, пирамиде роста (110) $\epsilon_{max} \approx 13,9 \cdot 10^3$, а в пирамиде (001) — $\approx 3,4 \cdot 10^3$ (таблица 1).

Выше температуры фазового перехода ди-

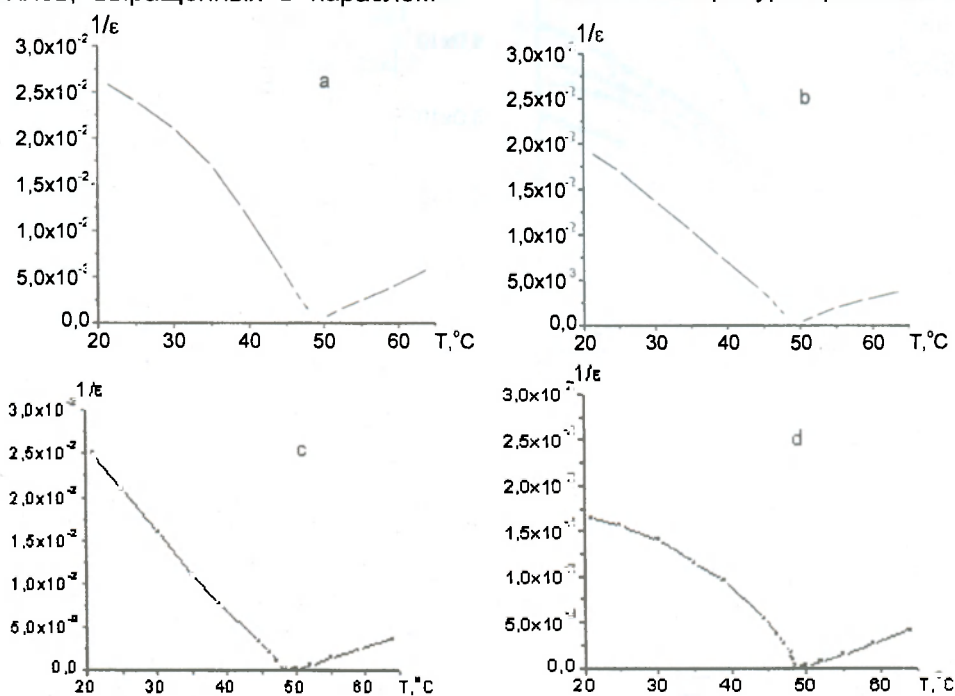


Рисунок 2 – Зависимости $\frac{1}{\epsilon}(T)$ монокристаллов TGSP, Cd (a, b) и TGSP, Ni (c, d), выращенных при 30°C – (a, c) и 52°C – (b, d). Пирамида роста (110).

электрическая проницаемость вновь монотонно уменьшается, и при температуре 70°C значения ϵ составляют ≈ 120 .

Типичные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь ($\text{tg}\delta$) от температуры представлены на рисунке 3.

Для всех исследованных кристаллов, независимо от условий выращивания и пирамиды роста, значения $\text{tg}\delta$ в сегнетоэлектрической фазе больше чем в параэлектрической фазе.

Все кривые $\text{tg}\delta(T)$ характеризуются наличием острого максимума в области фазового перехода. Понижение температуры выращивания кристаллов приводит к уменьшению значений $\text{tg}\delta$ для всех исследованных кристаллов. Диэлектрические потери в параэлектрической фазе существенно не зависят от условий выращивания, пирамиды роста и составляют 0,01–0,05.

Зависимость диэлектрических свойств модифицированных кристаллов от условий выращивания обусловлена взаимодействием дефектной и доменной структур, сформировавшихся при различных условиях роста. Вклад доменов в диэлектрическую проницаемость носит неоднозначный характер: с одной стороны, разбиение кристалла на домены приводит к увеличению ϵ за счет колебаний доменных стенок, с другой стороны, пьезожатие доменов уменьшает ϵ . Какой из этих механизмов преобладает, зависит от свойств кристалла и условий выращивания.

Диэлектрическую проницаемость можно

представить [1; 5] в виде:

$$\epsilon = \epsilon_m + \Delta\epsilon'_n + \Delta\epsilon'_{cm},$$

где ϵ_m – диэлектрическая проницаемость монокристалла, $\Delta\epsilon'_n$ – вклад вследствие пьезоэффекта, $\Delta\epsilon'_{cm}$ – вклад колебаний доменных стенок. Для полидоменных образцов с противоположной ориентацией доменов $\Delta\epsilon'_n = 0$. Вклад колебаний доменных стенок в ϵ определяется их площадью и подвижностью. Для полидоменного кристалла вклад $\Delta\epsilon'_{cm}$ велик, а при большом количестве дефектов $\Delta\epsilon'_{cm} \rightarrow 0$. Установлено [6], что понижение температуры роста приводит к возрастанию плотности дислокаций в кристаллах. Таким образом, кристаллы, выращенные при низких температурах в сегнетоэлектрической фазе, характеризуются наличием большого числа дефектов. Поэтому вклад колебаний доменных стенок в значения величины ϵ незначителен. Повышение температуры роста увеличивает вклад $\Delta\epsilon'_{cm}$, ϵ у таких кристаллов возрастает (таблица 1).

Поляризационные свойства: спонтанная поляризация (P_s), коэрцитивное (E_c), пороговое (E_n) поля модифицированных кристаллов TGS позволяют полнее выяснить характер влияния модификаторов на доменную структуру кристаллов. Изучение поляризационных свойств проведено по петлям гистерезиса в синусоидальных полях по известной схеме Сойера–Тауэра. Температура образцов при соответ-

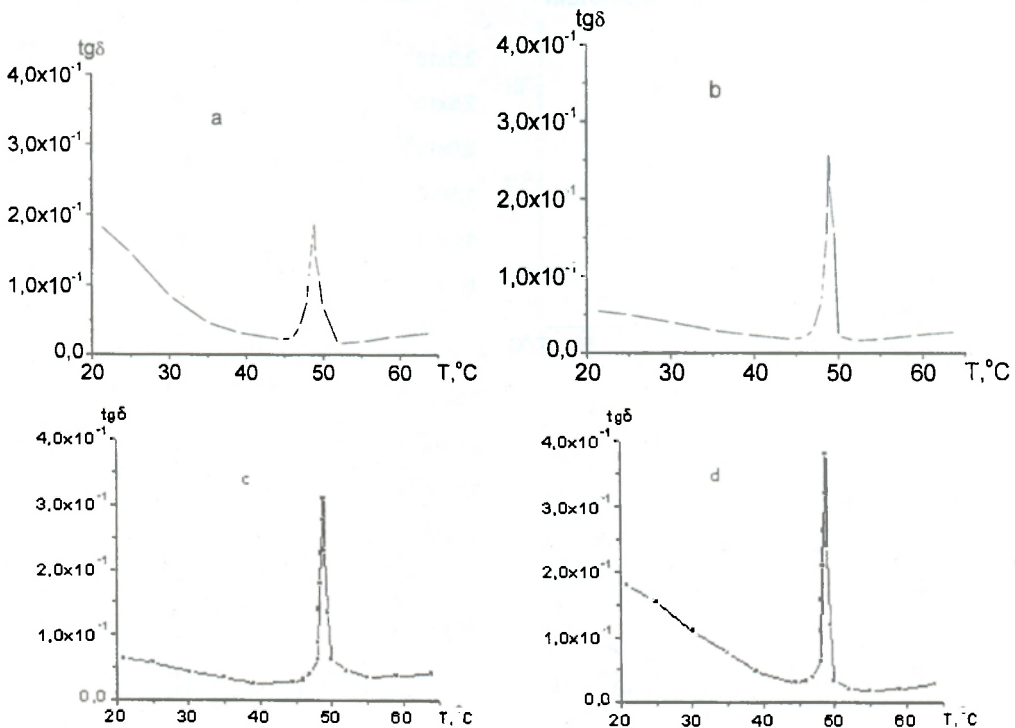


Рисунок 3 – Зависимости $\text{tg}\delta(T)$ монокристаллов TGSP, Cd (a,b) и TGSP, Ni (c,d), выращенных при 30°C – (a,c) и 52°C – (b,d). Пирамида роста (110).

ствующих измерениях контролировалась с точностью $\pm 0,02^\circ$.

Проведенные исследования показали, что насыщенные (завершенные) петли гистерезиса для всех исследованных кристаллов достаточно развиты. Однако вид петель гистерезиса и ход кривых $P(E_-)$, $E_c(E_-)$ существенно зависят от типа лигандов, пирамиды роста, из которой вырезался образец и температуры выращивания. Небольшая асимметрия заметна в полях (E_-) меньших, чем значения коэрцитивных полей (E_c) этих кристаллов. При достижении полей насыщения ($E_{нас.}$) асимметрия петель гистерезиса практически исчезает. Вид насыщенных (завершенных) петель гистерезиса зависит от пирамиды роста (рисунок 4).

В большинстве случаев прямоугольные петли гистерезиса наблюдается в пирамиде $(1\bar{1}\bar{1})$.

Исследование поляризационных свойств кристаллов TGS, Cd и TGS, Ni показали, что величина спонтанной поляризации P_s для этих кристаллов при 20°C составляет $(0,77 - 1,72)$ мкКл/см² в зависимости от пирамиды роста. Кристаллы TGS, модифицированные двумя модификаторами (кристаллы TGSP, Cd; TGSP, Ni;) имеют значительно более высокие значения P_s ($2,05 - 2,75$) мкКл/см² (таблица 2).

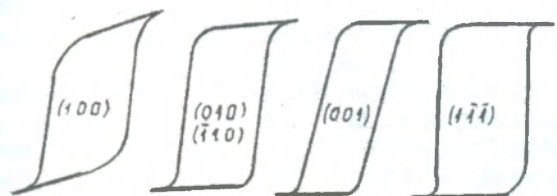


Рисунок 4 – Вид петель гистерезиса для различных пирамид роста модифицированных кристаллов TGS.

Таблица 2 – Средние значения спонтанной поляризации (P_s), коэрцитивных (E_c), насыщающих ($E_{нас.}$), пороговых (E_n) полей модифицированных кристаллов TGS при 20°C (температура роста кристаллов 30°C)

Кристалл	Пирамида роста	P_s , мкКл/см ²	E_c , В/см	$E_{нас.}$, В/см	E_n , В/см
TGS, Cd	110	1,45	585	1590	55
	001	0,77	420	1000	110
	$\bar{1}\bar{1}0$	1,27	475	1400	50
TGSP, Cd	110	2,10	1100	4700	140
	001	2,30	2190	7900	90
	$\bar{1}\bar{1}0$	2,80	1550	6420	130
TGS, Ni	110	1,25	820	3900	190
	001	1,40	855	3800	180
	$\bar{1}\bar{1}0$	1,05	720	2370	120
TGSP, Ni	110	2,50	4460	10600	210
	001	2,70	6220	10000	230
	$\bar{1}\bar{1}0$	2,25	5200	8400	220

Температурные зависимости P_s модифицированных кристаллов представлены на рисунке 5.

Как видно из графиков $P_s(T)$, для всех кристаллов в интервале температур $20^\circ\text{C} - 40^\circ\text{C}$ величина P_s изменяется быстрее, чем у кристаллов TGS в 2 – 2,5 раза.

Вблизи температуры фазового перехода скорость изменения $P_s(T)$ одинакова как для чистого TGS, так и для кристаллов с различными модификаторами. Температура фазового перехода, определенная по зависимостям $P_s(T)$, составляет $(49,2 \pm 0,2)^\circ\text{C}$.

Характер изменения коэрцитивного поля с увеличением температуры для всех модифицированных кристаллов примерно одинаковый и отличается только начальными значениями E_c . Общий вид зависимости $E_c(T)$ представлен на рисунке 6.

Значения коэрцитивных полей для модифицированных кристаллов представлены в таблице 2.

Исследования зависимостей P_s от амплитуды измерительного поля при постоянной температуре 25°C показали, что в ходе кривых $P_s(E_-)$ наблюдаются существенные различия как в зависимости от модификаторов, так и по пирамидам роста. На рисунках 7–8 представлены зависимости $P_s(E_-)$ для кристаллов TGSP, Ni и TGS, Cd.

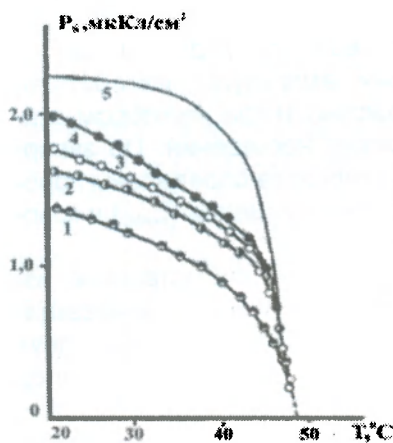


Рисунок 5 – Температурные зависимости спонтанной поляризации модифицированных кристаллов TGS.

Температура роста 30°C .
Пирамида роста (100). 1 – TGS, Cd; 2 – TGS, Ni; 3 – TGSP, Cd; 4 – TGSP, Ni; 5 – TGS.

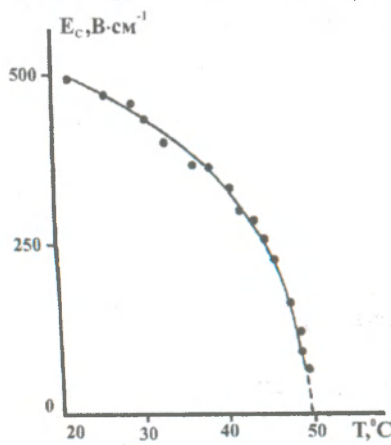


Рисунок 6 – Температурная зависимость коэрцитивного поля кристаллов TGS, Cd. Температура роста 30°C . Пирамида роста (010).

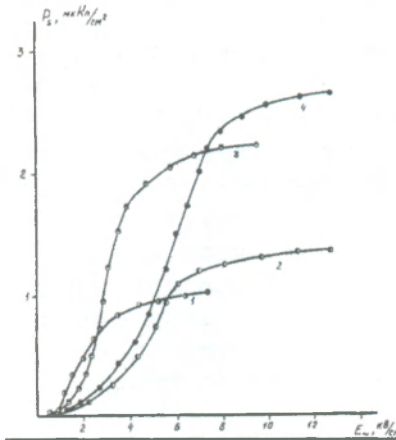


Рисунок 7 – Зависимости $P_s(E_s)$ кристаллов TGSP, Ni по пирамидам роста. 1 – (100); 2 – (010); 3 – (110); 4 – (111). Температура роста 30°C.

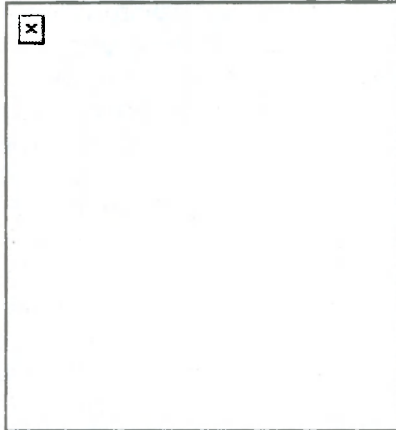


Рисунок 8 – Зависимости $P_s(E_s)$ кристаллов TGS, Cd по пирамидам роста. 1 – (001), 2 – (110), 3 – (111), 4 – (110), 5 – (010). Температура роста 30°C.

Пороговые поля (E_n), с которых начинаются петли гистерезиса, более низкие у кристаллов, не содержащих модификатора (H_3PO_4). Если для кристаллов TGS, Cd и TGS, Ni значения E_n составляют (50 – 190) В/см, то у кристаллов TGSP, Cd; TGSP, Ni; возрастают до 240 В/см.

При увеличении амплитуды измерительного поля P_s возрастает и при некотором значении ($E_{нас.}$) достигает насыщения. По завершённым петлям гистерезиса определены пороговые поля (E_n), поля насыщения ($E_{нас.}$) и коэрцитивные (E_c) поля.

Исследования показали существенное изменение значений коэрцитивных и насыщающих полей кристаллов при сочетании двух модификаторов. Так, если у кристаллов TGS, Cd и TGS, Ni коэрцитивные поля не превышают 0,9 кВ/см, а насыщающие – 3,9 кВ/см, то для TGSP, Cd; TGSP, Ni значения этих полей достигают 6,2 кВ/см и 10,9 кВ/см соответственно. Значения полей E_c , $E_{нас.}$, E_n по наиболее развитым пирамидам роста модифицированных кристаллов представлены в таблице 2.

Экспериментальные результаты поляризационных параметров всех исследованных кристаллов показывают, что сегнетоэлектрический переход является фазовым переходом второго рода, поскольку спонтанная поляризация P_s представляет собой непрерывную функцию температуры. Однако кристаллы TGSP, Cd; TGSP, Ni являются более «сегнето-

жесткими» по сравнению с TGS, Cd; TGS, Ni, о чем свидетельствуют большие значения E_c и $E_{нас.}$.

Выводы. Результаты исследований показали, что различия в свойствах модифицированных кристаллов по пирамидам роста, очевидно, связаны с тем, что при выращивании таких кристаллов из растворов, содержащих ионы Cd, Ni, PO_4 , последние могут внедряться в междоузлия решетки или образовывать комплексы с глициновыми группами.

Действие же ионов специфично. Оно зависит не только от изменения связи в структуре кристалла. Они способны вызвать торможение доменных стенок, их «замораживание». Даже небольшой концентрации внедренных в кристалл ионов достаточно для того, чтобы существенно повлиять на динамику доменных стенок, и, следовательно, на диэлектрические и поляризационные свойства кристаллов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Рез, И.С., Поплавко, Ю.М. Диэлектрики. Основные свойства и применение в электронике / И.С. Рез, Ю.М. Поплавко. – М., 1989. – 288 с.
2. Василевский, С.А., Гонтарев, В.Ф., Марголин, Л.Н., Янугь, В.И. Управление свойствами кристаллов TGS при их комбинированной модификации / С.А. Василевский [и др.] // NEET-2005: IV International conference. – Zakopane. – Poland. 2005. – P. 197–199.
3. Wood, E.A., Holden, A.H. Monoclinic glycine sulphate crystallographic data / E.A. Wood, A.H. Holden // Acta Cryst. – 1957. – Vol. 10. – № 2. – P. 145–146.
4. Гонтарев, В.Ф., Ерофеев, Р.П., Марголин, Л.Н. Некоторые схемы согласования цифровых измерительных приборов / В.Ф. Гонтарев, Р.П. Ерофеев, Л.Н. Марголин // Сегнетоэлектрики: сб. науч. тр. – Минск, 1989. – С. 73–82.
5. Рудяк, В.М. Процессы переключения в нелинейных кристаллах / В.М. Рудяк. – М., 1986. – 244 с.
6. Цедрик, М.С. Физические свойства кристаллов семейства триглицинсульфата / М.С. Цедрик. – Минск, 1986. – 216 с.

SUMMARY

Structurally modified crystals triglycinesulphate are developed in ferro- electric and para-electric phases under constant thermodynamic conditions of growth.

Complex researches of dielectric and polarizing characteristics of crystals TGS, Cd; TGSP, Cd; TGS, Ni; TGSP, Ni are carried out. Essential influence of modifiers Cd, Ni, PO_4 on properties of crystals is discovered.