

## ФІЗИКА

УДК 537.226.33

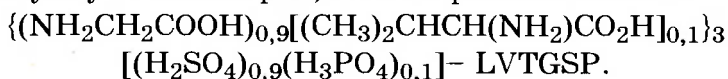
С. А. Васілеўскі, Л. Н. Марголін, В. І. Януць

ДЫЭЛЕКТРЫЧНЫЯ І ПЕРАКЛЮЧАЛЬНЫЯ  
ЎЛАСЦІВАСЦІ КРЫШТАЛЯЎ LVTGSP

Сярод мноства сегнетаэлектрычных крышталяў асаблівае месца займаюць крысталі сямейства трыгліцынсульфату (TGS). Гэтыя крысталі з'яўляюцца найбольш прыдатным матэрыялам для стварэння элементаў піраэлектрычных пераўтваральнікаў, таму што для іх уласцівы такія значэнні піраэлектрычнай адчувальнасці, якія дазваляе тэрмадынамічная ўстойлівасць цвёрдага цела. Практычнае выкарыстанне крышталяў TGS патрабуе далейшых даследаванняў, накіраваных на праграмаванае кіраванне іх уласцівасцямі.

Як паказалі даследаванні [1—4], значны ўплыў на змяненне дыэлектрычных, палярызацыйных і піраэлектрычных уласцівасцяў крышталяў TGS і DTGS робіць частковае замяшчэнне іх гліцынавай групы лігандам L-валіну (L-V) у працэсе вырошчвання (крысталі LVTGS і LVDTGS). Разам з тым, як вынікае з работы [5], тэтраэдрычныя групы  $[\text{SO}_4]^{2-}$  крышталяў TGS таксама могуць з'яўляцца цэнтрамі, адказнымі за ўзнікненне спантаннай палярызацыі. Менавіта таму частковае замяшчэнне сульфатнай групы  $[\text{SO}_4]^{2-}$  ізаморфным ёй утварэннем у крышталях LVTGS і LVDTGS павінна істотным чынам уплываць на фізічныя ўласцівасці мадыфікаваных крышталяў.

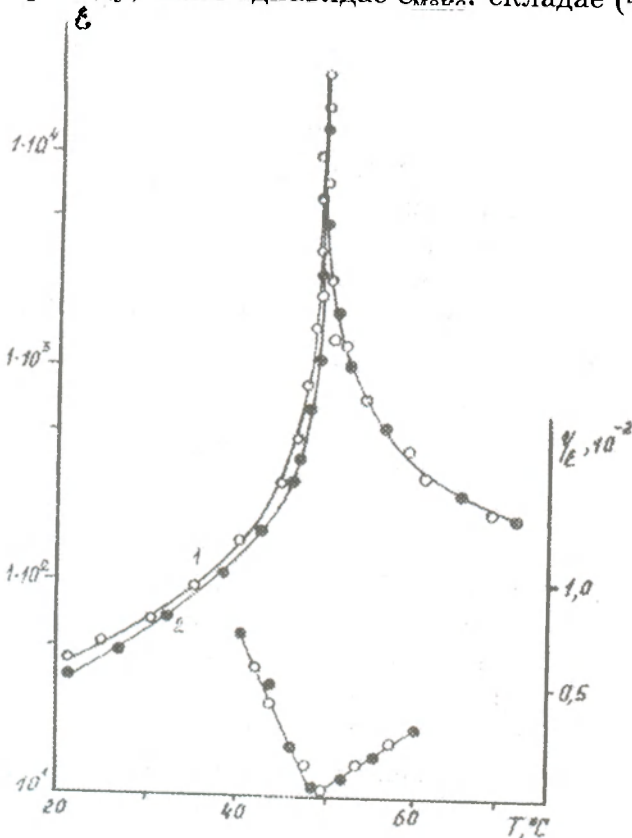
У дадзенай рабоце прыведзены вынікі даследаванняў уласцівасцяў мадыфікаваных крышталяў LVTGSP, якія атрыманы з раствораў, утвораных у выніку сінтэзу наступных зыходных кампанентаў: гліцына  $(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH})$ , L-валіну  $[(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}(\text{NH}_2)\text{CO}_2\text{H}]$ , сернай кіслаты  $(\text{H}_2\text{SO}_4)$  і ортафосфарнай кіслаты  $(\text{H}_3\text{PO}_4)$ . У выніку сінтэзу, праведзенага пры выкананні ўмоў стэхіяметрыі, была атрымана сістэма:



Такім чынам, ступень адначасовага замяшчэння ў TGS гліцынавай групы L-валінам і сульфатнай групы  $[\text{SO}_4]^{2-}$  на  $[\text{PO}_4]^{3-}$  складала 10 мол. % у раствору.

Крышталі LVTGSP вырошчваліся пры пастаянных тэмпературы ( $t_p$ ) і перасычанні ( $\sigma$ ) раствораў як у палярнай ( $t_p=30^\circ\text{C}$ ), так і ў непалярнай ( $t_p=52^\circ\text{C}$ ) фазах. Узоры для даследаванняў у выглядзе пласцінак памерам ( $5\times 5\times 0,5$ ) мм, сколатых перпендыкулярна да палярнай восі, былі прыгатаваны з найбольш развітых пірамід росту (001) і (110). На бакавую паверхню ўзораў быў нанесены тонкі токаправодзячы слой  $\text{In-Ga}$  амальгамы.

**Дыэлектрычная пранікальнасць і дыэлектрычныя страты.** Даследаванні дыэлектрычнай пранікальнасці ( $\epsilon$ ) і тангенса вугла дыэлектрычных страт ( $\text{tg}\delta$ ) ажыццяўляліся згодна з метадыкай работы [4]. Характар тэмпературнай залежнасці  $\epsilon$  ( $T$ ) паказаны на рыс. 1, з якога вынікае, што дыэлектрычная пранікальнасць мае рэзкую аномалію ў вобласці тэмпературы фазавога пераходу. Максімальныя значэнні  $\epsilon$  для даследаваных крышталяў складаюць  $(8,5\text{—}31,0)\cdot 10^3$  у залежнасці ад піраміды росту і тэмпературы вырошчвання. Так, для крышталяў LVTGSP, вырошчаных пры  $30^\circ\text{C}$ , значэнні  $\epsilon_{\text{макс}}$  складаюць  $8,46\cdot 10^3$  і  $16\cdot 10^3$  у пірамідзе росту (001) і (110), а пры вырошчванні ў непалярнай фазе —  $31\cdot 10^3$  і  $15\cdot 10^3$  адпаведна. Даследаванні паказалі, што значэнні  $\epsilon_{\text{макс}}$  у пірамідзе росту (110) практычна аднолькавыя пры розных рэжымах вырошчвання крышталяў. Тэмпература фазавога пераходу, якая адпавядае  $\epsilon_{\text{макс}}$ , складае  $(48,9\pm 0,2)^\circ\text{C}$ .



**Рыс. 1.** Тэмпературныя залежнасці  $\epsilon(T)$  і  $1/\epsilon(T)$  крышталяў LVTGSP. Піраміда росту (110).  
1 — тэмпература росту  $30^\circ\text{C}$ ;  
2 — тэмпература росту  $52^\circ\text{C}$

Як вынікае з даследаванняў, у вобласці тэмператур (20–45) °C назіраюцца адрозненні значэнняў  $\epsilon$  для крышталюў TGS, TGSP, LVTGS і LVTGSP, атрыманых пры  $t_p=30^\circ\text{C}$  адпаведна, пры частковым замяшчэнні ў TGS сульфатнай або гліцынавай груп паасобку і пры адначасовым замяшчэнні гэтых груп (табл. 1).

Табліца 1

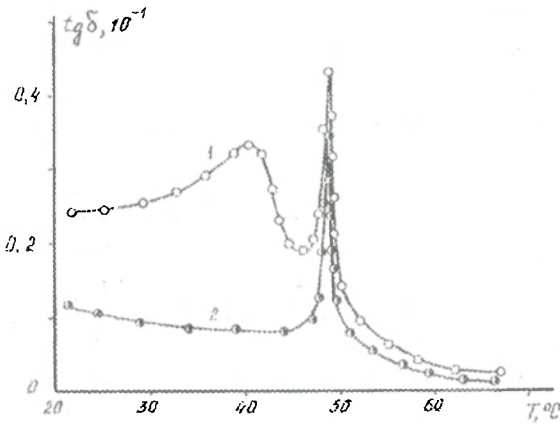
Крышталі	Утрыманне $\text{H}_3\text{PO}_4$ , мол.% у растворы	Утрыманне L-валіну, мол.% у растворы	$\epsilon$ , пры 20°C		$\epsilon_{\text{макс}}$ , $10^3$	
			Піраміда росту			
			001	110	001	110
TGS	–	–	80	70	9,5	7,5
TGSP	10	–	65	50	8,9	7,1
LVTGS	–	10	20	30	11,9	19,5
LVTGSP	10	10	70	40	31,0	15,5

Пры частковым замяшчэнні групы  $[\text{SO}_4]^{2-}$  на  $[\text{PO}_4]^{3-}$  назіраецца некаторае павелічэнне  $\epsilon$  у крышталях LVTGSP адносна крышталюў LVTGS, аднак гэтыя значэнні меншыя, чым для крышталюў «чыстага» TGS.

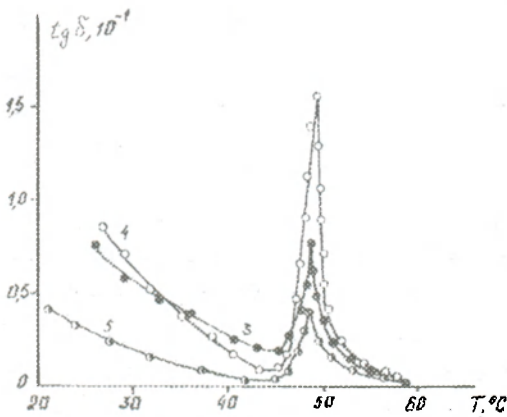
Пры пераходзе ў непалярную фазу для ўсіх даследаваных крышталюў TGS, TGSP, LVTGS і LVTGSP дыэлектрычная пранікальнасць манатонна змяншаецца з павелічэннем тэмпературы вымярэння і пры 70 °C значэнні  $\epsilon$  складаюць адпаведна 120–130. У дадзенай тэмпературнай вобласці для ўсіх крышталюў дакладна выконваецца закон Кюры-Вейса (рыс. 1), а стасунак нахілу крывых  $1/\epsilon(T)$  (сегнетафаза—парафаза) складае прыкладна (2,6–2,7), што некалькі менш, чым у крышталюў LVTGS і TGSP, аднак адпавядае значэнням для крышталюў з фазавым пераходам II роду. Значэнні тэмпературы Кюры ( $T_c$ ) і Кюры-Вейса ( $T_0$ ) практычна супадаюць, а сярэднія значэнні пастаяннай Кюры-Вейса складаюць прыкладна  $[(2,5–2,9) \cdot 10^3]^\circ\text{C}$ , што таксама адпавядае крышталям з фазавым пераходам II роду.

На рысунку 2 прыведзены тэмпературныя залежнасці тангенса вугла дыэлектрычных страт ( $\text{tg}\delta$ ) для крышталюў TGS, TGSP, LVTGS і LVTGSP. Калі параўнаць тэмпературныя залежнасці  $\text{tg}\delta(T)$  крышталюў з часткова замешчанымі групамі  $[\text{SO}_4]^{2-}$  на  $[\text{PO}_4]^{3-}$  паасобку, г. зн. крышталюў TGSP і LVTGSP, то трэба зазначыць, што ва ўсіх крышталюў у тэмпературнай вобласці даследаванняў палярнай фазы, уключаючы і вобласць фазавога пераходу,  $\text{tg}\delta$  вышэй, чым у крышталюў LVTGS. Так, напрыклад, калі пры 30 °C для LVTGS  $\text{tg}\delta$  складае  $8 \cdot 10^{-3}$ , то для крышталюў, якія ўтрымліваюць групу  $[\text{PO}_4]^{3-}$   $\text{tg}\delta=(2–5) \cdot 10^{-2}$ .

На характар змянення  $\text{tg}\delta(T)$  робіць некаторы ўплыў і тэмпература росту крышталюў. Значэнні  $\text{tg}\delta$  у палярнай фазе меншыя для крышталюў, якія вырашчаны пры 52 °C. Пры значэннях тэмператур вышэй  $T_c$  значэнні  $\text{tg}\delta$  ўсіх даследаваных крышталюў не перавышаюць значэнняў  $2,5 \cdot 10^{-3}$  пры 60 °C.



а)



б)

**Рыс. 2.** Тэмпературныя залежнасці тангенса вугла дыэлектрычных страт крышталюў TGS і LVTGS (а); TGSP і LVTGSP (б). Піраміда росту (001).  
1 — TGS; 2 — LVTGS;  
3 — TGSP; 4 — LVTGSP (тэмпература росту 30 °С);  
5 — LVTGSP (тэмпература росту 52 °С)

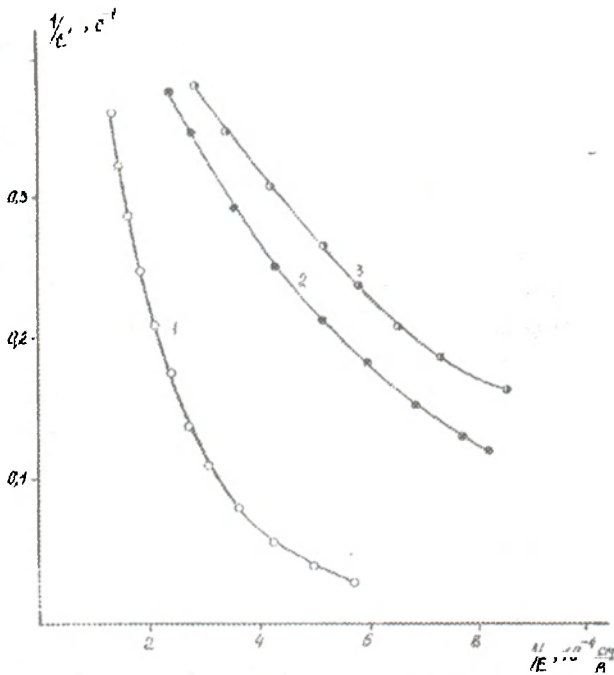
**Імпульсная перапалярызацыя.** Для вывучэння ўплыву розных мадыфікатараў на фарміраванне асноўных макраскапічных уласцівасцяў, якія звязаны з працэсамі зараджэння даменнай структуры крышталюў сямейства TGS у працэсе перапалярызацыі, выкарыстоўваюць біпалярныя прамавугольныя імпульсы электрычнага поля. Даследаванні праведзены на ўстаноўцы, апісанне якой прыведзена ў працы [6] і ўдасканаленай для выкарыстання ў вобласці слабых палёў. Вымярэнні параметраў імпульснай перапалярызацыі крышталюў TGS, TGSP, LVTGS і LVTGSP праведзены ў палях прамавугольнай формы ў межах ад 0 да 6 кВ/см. Працягласць імпульсаў напружання, якія падаваліся на ўзоры даследуемых крышталюў, складала 10 мс, што ў шмат разоў больш, чым поўны час імпульса току перапалярызацыі.

Даследаванні паказалі, што як парогавае поле пачатку працэсу перапалярызацыі (зараджэнне «класічнага» імпульсу пераключэння), так і ўсе яго характарыстыкі, у значнай ступені вызначаюцца тэмпературай росту крышталюў. Так, парогавае поле крышталюў LVTGSP, якія вырашчаны пры тэмпературы 30 °С, складае 0,7 кВ/см, а пры тэмпературы 52 °С — 0,6 кВ/см, што адпавядае значэнням парогавага поля крышталюў TGS і значна менш, чым для TGSP.



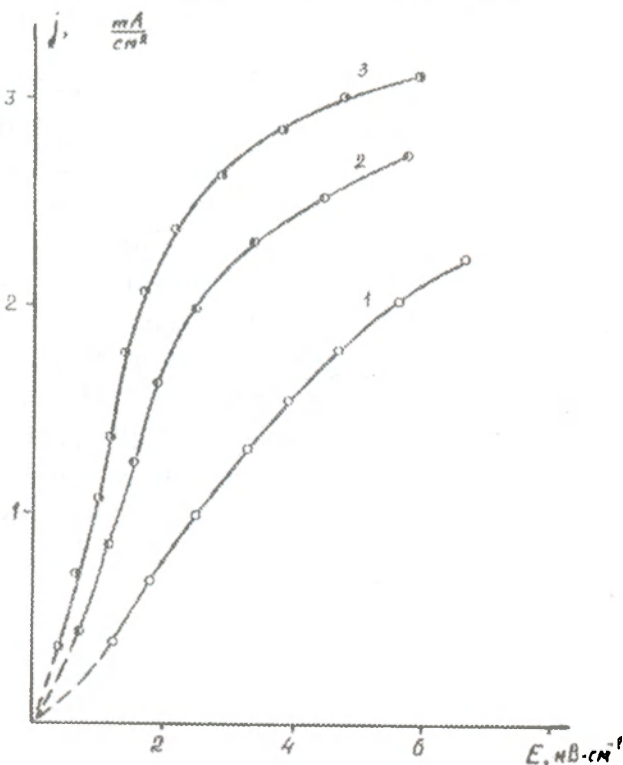
Параўнальны аналіз асцылаграм імпульсаў току перапалярызацыі крышталяў TGS, TGSP, LVTGS і LVTGSP паказвае, што гэтыя імпульсы для TGSP пры вырошчванні як у палярнай, так і непалярнай фазах, у адрозненне ад TGS, асіметрычныя ў шырокім інтэрвале палёў, што сведчыць аб іх статычнай уніпалярнасці. Уніпалярнасць крышталяў LVTGSP, якія вырашчаны ў палярнай фазе (тэмпература росту 30 °С), праяўляецца толькі на пачатковай стадыі пераключэння (у слабых палях). Пры вырошчванні гэтых крышталяў у непалярнай фазе (52 °С) іх уніпалярнасць праяўляецца нязначна і толькі пры першым уключэнні даследуемага ўзору. Пры далейшым уздзеянні электрычнага поля на ўзоры гэтых крышталяў асіметрыя імпульсаў току практычна не праяўляецца.

Характэрным для крышталяў LVTGSP, у адрозненне ад TGS, TGSP і LVTGS, з'яўляецца тое, што пры павелічэнні напружана-сці поля, што падаецца на крышталю, адбываецца змяншэнне ў роўнай ступені як часу  $t'$ , які звязваюць з працэсамі зараджэння «кластэраў» палярызацыі, так і часу  $t''$ , па якім мяркуюць аб прарастанні даменаў скрозь крышталю. Значнае змяншэнне часу  $t'$  крышталяў LVTGSP адносна TGSP (рыс. 3) сведчыць аб дадатным уплыве L-валіну на працэсы зародкаўтварэння даменнай структуры пры перапалярызацыі гэтых крышталяў. Паколькі час  $t''$  характарызуе працэс дынамікі даменнай структуры, то відавочна, што малекулы L-валіну пры ўкараненні ў рашотку крышталя, не ўтвараюць значнай колькасці дэфектаў, якія перашкаджаюць руху даменных сценак.



Рыс. 3. Залежнасці  $1/t'(1/E)$  крышталяў TGSP і LVTGSP. 1 — TGSP; 2 — LVTGSP (тэмпература росту 30 °С); 3 — LVTGSP (тэмпература росту 52 °С)

Эвалюцыя формы імпульсаў току перапалярызацыі крышталю LVTGSP пры павелічэнні напружанасці электрычнага поля паказвае, што ў гэты працэс уключаюцца дадатковыя механізмы, якія ўскладняюць перапалярызацыю легіраваных крышталю. Аб гэтым сведчаць дадатковыя максімумы на фронце нарастання імпульсу току. Аднак, паколькі залежнасці максімальнай шчыльнасці току (рыс. 4.) і адваротнай велічыні поўнага часу перапалярызацыі ад напружанасці знешняга поля якасна супадаюць, то відавочна, што інтэрпрэтацыя працэсаў зараджэння і дынамікі даменнай структуры даследуемых крышталю можа быць дадзена ў межах мадэлі Мерца.



Рыс. 4. Залежнасці максімальнай шчыльнасці току перапалярызацыі крышталю TGSP і LVTGSP ад напружанасці электрычнага поля. 1 — TGSP; 2 — LVTGSP (тэмпература росту  $30\text{ }^\circ\text{C}$ ); 3 — LVTGSP (тэмпература росту  $52\text{ }^\circ\text{C}$ )

Вынікі праведзеных даследаванняў у судачыненні з данымі, надрукаванымі раней, даюць падставу для меркаванняў аб механізмах уплыву груп-мадыфікатараў L-валіну і  $[\text{PO}_4]^{3-}$  на ўласцівасці крышталю LVTGSP.

Паколькі іён  $[\text{PO}_4]^{3-}$  характарызуецца сферычнай сіметрыяй размеркавання электроннай шчыльнасці, то наяўнасць значнай статычнай уніпалярнасці ў крышталю TGSP можна растлумачыць яго дэфармацыйным уплывам на пераключальныя ўласцівасці сульфат-іонаў [5]. Гэта пацвярджаецца данымі аб уплыве ступені замяшчэння групы  $[\text{SO}_4]^{2-}$  на  $[\text{PO}_4]^{3-}$  у TGS на ўнутраныя палі зрушэння [7—9].

Змяншэнне статычнай уніпалярнасці ў крышталю LVTGSP у параўнанні з TGSP, відавочна, адбываецца з-за канкуруючага

дзеяння L-валіну. Можна ўявіць, што малекула L-валіну пры замяшчэнні адной з груп гліцыну ў ячэйцы TGS робіць стабілізуючае ўздзеянне на пераключальныя часткі суседніх малекул. Магчыма, што ў крышталях LVTGSP, пры вырошванні іх у палярнай фазе, малекулы L-валіну арыентуюць групу  $\text{NH}_3$  гліцынія-I такім чынам, што вектар сумарнага дыпольнага моманту гэтых груп накіраваны супрацьлегла напрамку вектара ўнутранага поля сульфат-іонаў. Адсутнасць уніпалярнасці ў крышталях LVTGSP, якія вырашчаны ў непалярнай фазе, магчыма, звязана з тым, што дэфармацыйны ўплыў іонаў  $[\text{PO}_4]^{3-}$  на групы сульфат-іонаў у гэтым выпадку не мае пераважнага напрамку.

### ЛІТАРАТУРА

1. Марголін Л. Н., Гонтараў В. Ф. //Весці АН Беларусі. Сер. фіз.-матэм. навук. 1996. № 1. С. 74—77.
2. Марголін Л. Н., Гонтараў В. Ф. //Весці БДПУ. 1995. № 1. С. 95—99.
3. Януць В. І., Марголін Л. Н., Васілеўскі С. А. і інш. //Весці БДПУ. 1999. № 1. С. 100—105.
4. Марголін Л. Н., Васілеўскі С. А., Януць В. І. і інш. //Весці БДПУ. 1998. № 3. С. 106—112.
5. Берсукер И. Б., Вехтер Б. Г., Данильчук Г. С. и др. //ФТТ. 1969. Т. 11. Вып. 9. С. 2452—2458.
6. Цедрик М. С., Заборовский Г. А., Янугъ В. И. //Сегнетоэлектрики и пьезоэлектрики. Калинин, 1989. С. 21—27.
7. Цедрик М. С., Василевский С. А., Янугъ В. И. //Сегнетоэлектрики и пьезоэлектрики. Калинин, 1986. С. 20—25.
8. Василевский С. А. //Свойства сегнетоэлектриков: Сб. науч. тр. Мн., 1986. С. 49—55.
9. Василевский С. А., Янугъ В. И. //Сегнетоэлектрики: Сб. науч. тр. Мн., 1986. С. 72—76.

### SUMMARY

The following presents the results of reseach of influense of groups — modifiers and growthconditions on the properties of LVTGSP crystals. Dielectric penetration, dielectric Losses and pulse repolarization in crystals with partially replaced groups of glicine for L-valine and sulphate for phosphate are investigated. The modifiers content in the solution is 10 mol.%.