

М.С. Цедрик, В.И.Януть, С.А.Василевский,  
И.А.Вабищевич, В.Ф.Гонтарев

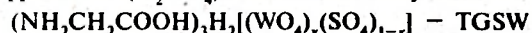
Белорусский государственный педагогический университет

### ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОНОКРИСТАЛЛОВ $TG[(WO_4)_x(SO_4)_{1-x}]$

Улучшение параметров и повышение эксплуатационной надежности элементов устройств, работа которых основана на использовании особых свойств сегнетоэлектриков, требует постоянного поиска новых сегнетоэлектрических кристаллов с заранее заданными свойствами. При этом целесообразен путь структурной модификации кристаллов, выпуск которых является высокотехнологичным. Особый интерес в этом смысле представляют кристаллы семейства триглицинсульфата (TGS), которые не имеют равных аналогов по пьезоэлектрическим и нелинейно-оптическим параметрам. Кроме этого, TGS является «модельным» кристаллом при построении некоторых физических теорий.

Одним из направлений улучшения сегнетоэлектрических свойств кристаллов рассматриваемого семейства является приведение их в естественно-униполярное состояние. Это достигается посредством легирования ионами металлов, а также частичным изоморфным замещением сульфатной группы [1].

Нами выращены монокристаллы TGSW с частично замещенной сульфатной группой  $[SO_4]^{2-}$  в TGS изоморфной ей  $[WO_4]^{2-}$  [2]. Выращивание осуществлялось методом циркуляции при постоянных параметрах кристаллизации и гидродинамических условиях из водных растворов, полученных в процессе синтеза соответствующих стехиометрическому соотношению количеств химических чистых аминокислотной ( $NH_2CH_2COOH$ ), серной ( $H_2SO_4$ ) и вольфрамовой ( $H_2WO_4$ ) кислот для получения системы:



где  $x = 0,1$  и  $x = 0,3$  степень замещенности сульфатной группы в растворе.

Рост осуществлялся при постоянной температуре раствора  $T_p = 35^\circ C$  при пересыщении  $\delta = 0,001$  и  $pH = 2,2$ . Для описания свойств выращенных кристаллов выбрана ортогональная кристаллофизическая система, связанная с элементарной ячейкой (согласно В.П. Константиновой).

Кристаллы TGSW характеризуются меньшим количеством граней по сравнению с «чистым» TGS. Наиболее развитыми являются грани (001), (010) и (111), а остальные при увеличении  $x$  в растворе уменьшаются и выклиниваются в процессе роста. Кристаллы TGSW, в отличие от TGS и TGS PF [3], изометричны, а абсолютные скорости роста в направлении осей координат меньше аналогичных для TGS.

Для исследования диэлектрических свойств использовались образцы Y-среза размером (5 x 5 x 0,5) мм, не подвергавшиеся ранее внешним элект-

ромагнитным воздействиям. Электроды наносились распылением алюминия в вакууме. Диэлектрическая проницаемость и тангенс угла диэлектрических потерь в слабых полях на частоте 1 кГц измерялись с помощью цифрового моста Р 5058. Нелинейность  $\epsilon(E)$  исследовалась по току через образец. Параметры петель диэлектрического гистерезиса изучались по схеме Сойера — Тауэра с компенсацией.

#### Диэлектрическая проницаемость

Температурная зависимость низкочастотной диэлектрической проницаемости  $\epsilon(T)$  кристаллов TGSW характеризуется наличием острого максимума  $\epsilon_m$  при температуре  $T_c$  в области фазового перехода. Значения  $\epsilon_m$  ниже, чем для TGS, и уменьшаются при увеличении  $x$  в растворе (рис. 1). Температура  $T_c$  при этом соответствует аналогичному значению для TGS. Значения  $\epsilon$  вне области фазового перехода практически не зависят от степени замещенности  $x$ . В параэлектрической фазе хорошо выполняется закон Кюри — Вейсса.

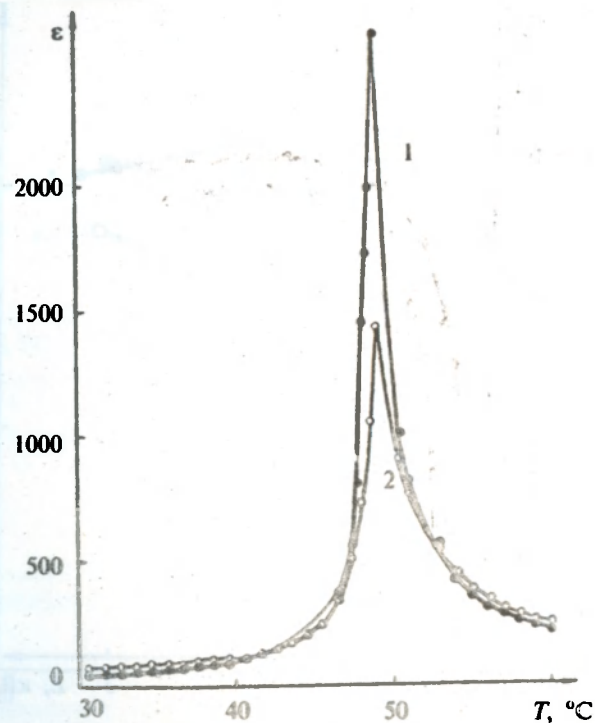


Рис. 1. Зависимости  $\epsilon(T)$  кристаллов TGSW, выращенных из растворов с 10 — 1 и 30 мол.%  $WO_4$  — 2.  $T_p = 35^\circ C$

При увеличении напряженности поля, подаваемого на кристалл, зависимость  $\epsilon(E)$ , начиная с некоторого порогового значения  $E_n$ , становится нелинейной (рис.2). Кристаллы TGSW в отличие от TGS характеризуются наличием одной области нелинейности. Две аналогичные области в трилинсульфате связывают с различными механизмами вклада в диэлектрическую проницаемость доменной структуры. Для TGSW пороговое поле  $E$  соответствует значению поля второй области нелинейности TGS. Это указывает на усложнение процессов зарождения доменной структуры модифицированных кристаллов и ее динамики во внешних полях. Смещение  $E$  в сторону больших полей, а также совпадение хода рассматриваемых зависимостей с аналогичными для TGSP и TGSPF [4] дают основание предположить стабилизирующее влияние иона  $[WO_4]^{2-}$  на динамику структуры исследуемых кристаллов.

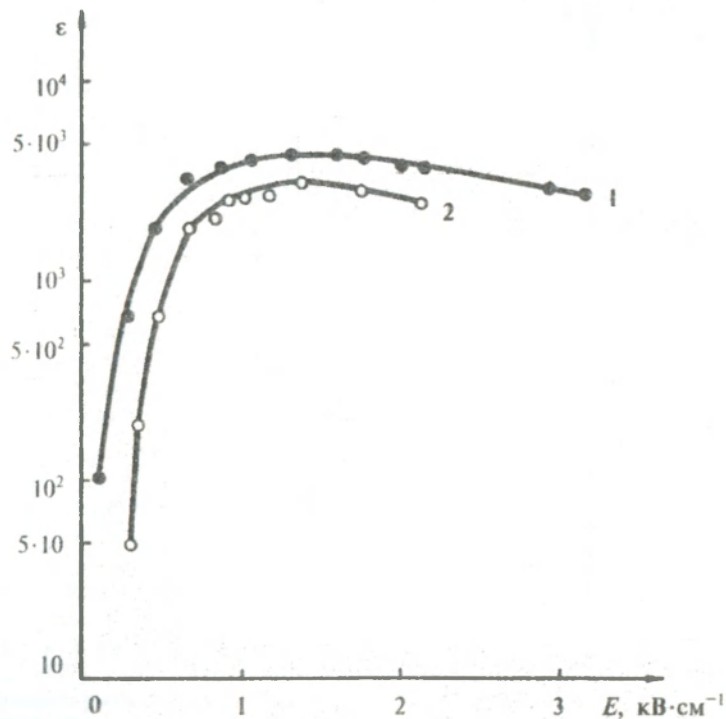


Рис. 2. Зависимости  $\epsilon(E)$  кристаллов TGSW, выращенных из растворов с 10 – 1 и 30 мол.%  $WO_4 - 2$ .  $T_{изм.} = 25^\circ C$ ,  $T_p = 35^\circ C$

Значения тангенса угла диэлектрических потерь ( $tg\delta$ ) кристаллов TGSW при повышении температуры измерения убывают от 0,01 до 0,006 при  $x=0,1$ . Для кристаллов с  $x = 0,3$  эти значения на порядок выше. В области фазового перехода имеется острый максимум зависимости  $tg\delta(T)$ .

#### Поляризационные свойства

Переключение структуры исследуемых кристаллов в синусоидальном низкочастотном поле начинается при напряженности 500...700 В/см, в зависимости от  $x$  в растворе и температуры измерения. Начальная форма петель диэлектрического гистерезиса при этом эллипсоидальная. По мере увеличения напряженности поля петли становятся насыщенными. Поле насыщения составляет 1...10 кВ/см, в зависимости от  $x$  в растворе. Температурная и полевая зависимости спонтанной поляризации TGSW представлены на рис. 3, 4. Они сравнимы с аналогичными зависимостями для

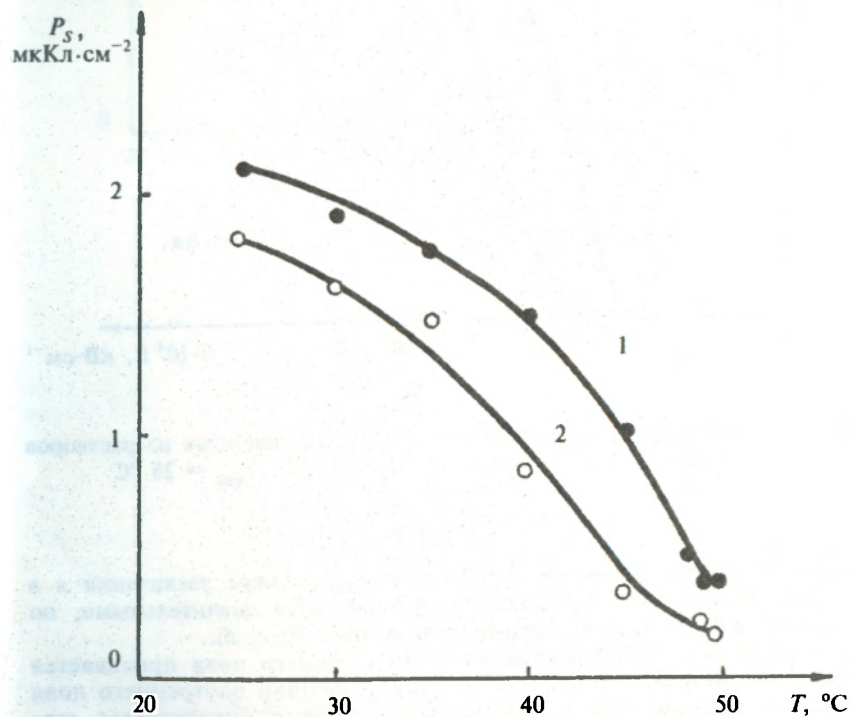


Рис. 3. Зависимости  $P_s(T)$  кристаллов TGSW, выращенных из растворов с 10 – 1 и 30 мол.%  $WO_4 - 2$ .  $T_p = 35^\circ C$

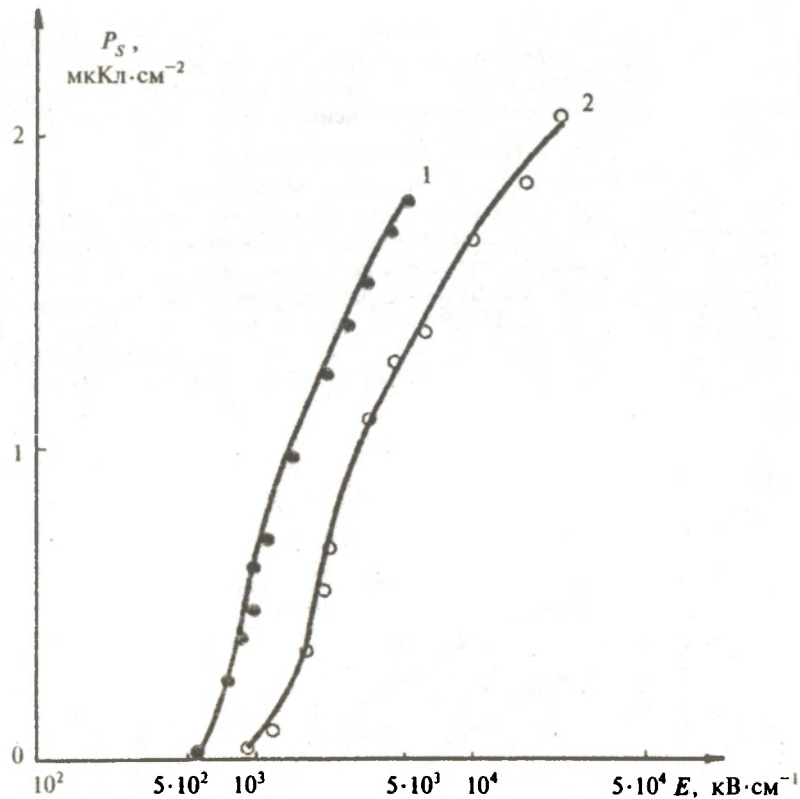


Рис. 4. Зависимости  $P_s(E)$  кристаллов TGSW, выращенных из растворов с 10 – 1 и 30 мол.%  $WO_4$  – 2.  $T_p$  – 35 °С,  $T_{изм.}$  = 25 °С

TGS, а численные значения  $P_s$  уменьшаются по мере увеличения  $x$  в растворе. Исследуемые кристаллы характеризуются значительными, по сравнению с TGS, коэрцитивными полями (рис. 5, а, б).

По мере увеличения напряженности внешнего поля проявляется асимметрия петель, что свидетельствует о наличии внутреннего поля смещения  $E_{см}$ , которое в значительной степени определяется степенью замещенности  $x$  в растворе, условиями выращивания и внешним полем (рис.6).

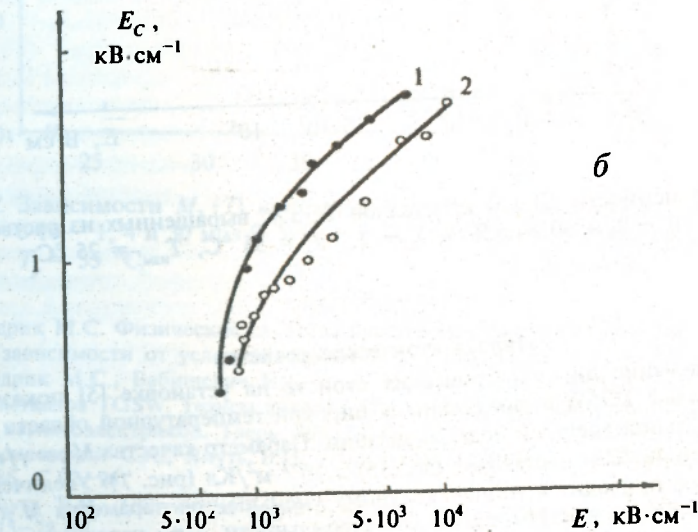
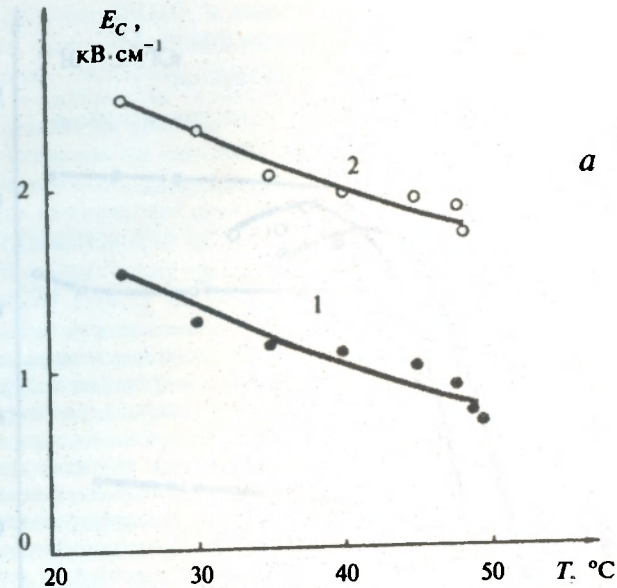


Рис. 5, а, б. Зависимости  $E_c(T)$  – а и  $E_c(E)$  – б кристаллов TGSW, выращенных из растворов с 10 – 1 и 30 мол.%  $WO_4$  – 2.  $T_p$  = 35 °С

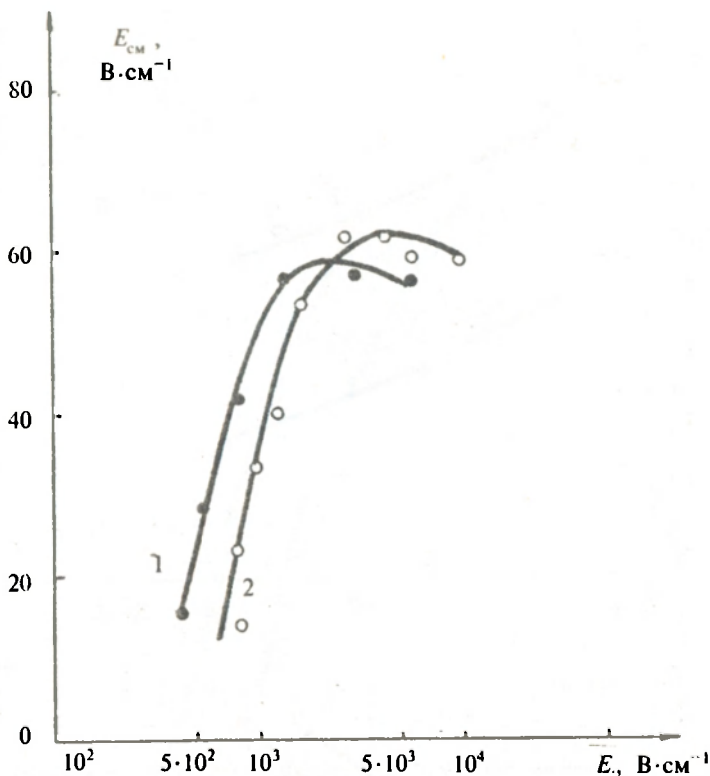


Рис. 6. Зависимости  $E_{cm}(E)$  кристаллов TGSW, выращенных из растворов с 10 — 1 и 30 мол.%  $WO_4$  — 2.  $T_p = 35^\circ C$ ,  $T_{изм.} = 25^\circ C$

### Пироэлектрические свойства

Исследование пироэлектрических свойств на установке [5] показало, что кристаллы TGSW пироактивны в широкой температурной области без предварительной внешней подполяризации. Параметр качества  $M_2 = \gamma/\epsilon_0\epsilon c$  стабилен до  $40^\circ C$  и составляет  $(50...55) \times 10^{-2} \text{ м}^2/\text{Кл}$  (рис. 7). Увеличение  $x$  в растворе приводит к незначительному уменьшению параметра  $M$  и не влияет на область его температурной стабильности. При переходе из параэлектрической фазы в сегнетоэлектрическую восстановление пироэлектрических свойств происходит в течение нескольких часов.



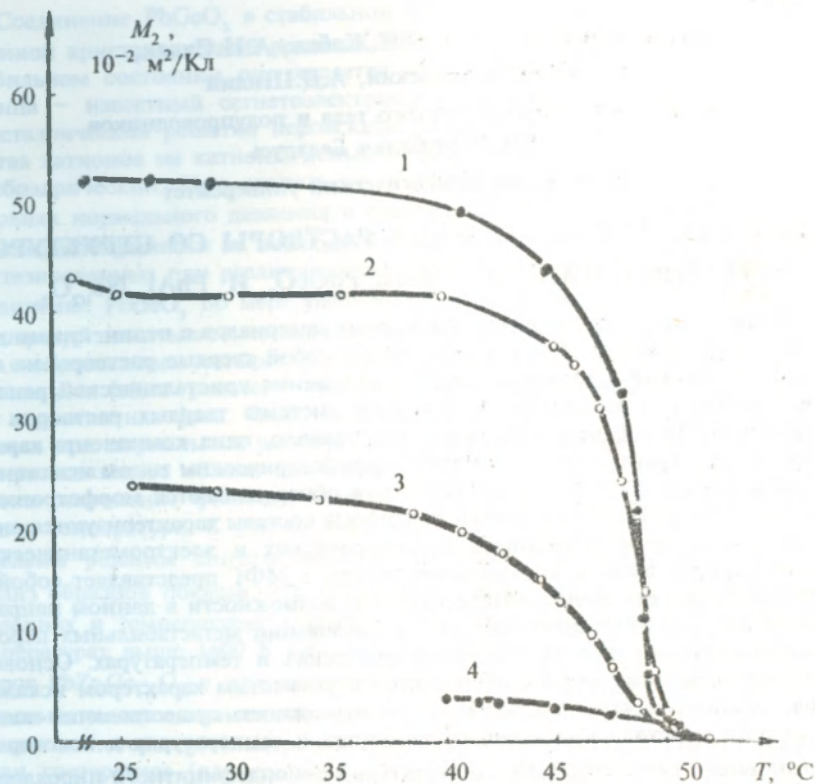


Рис. 7. Зависимости  $M_2(T)$  кристаллов TGSW, выращенных из растворов с 10 – 1, 4 и 30 мол.%  $\text{WO}_4$  – 2, 3. 1, 2 – нагрев; 3, 4 – охлаждение.  $T_p = 35^\circ\text{C}$

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Цедрик М.С. Физические свойства кристаллов семейства триглицинсульфата (в зависимости от условий выращивания). Мн. 1986. 216 с.
2. Цедрик М.С., Вабищевич И.А. и др. Влияние группы  $[\text{WO}_4]^{2-}$  на свойства кристаллов TGSW. Тезисы доклада XIII Всесоюзной конференции по физике сегнетоэлектриков. Тверь. 1993. С.42.
3. Василевский С.А., Януг В.И. //Сегнетоэлектрики:Сб.науч.трудов. Минск. 1986. С.92–96.
4. Януг В.И. //Свойства сегнетоэлектриков: Сб.науч.трудов. Минск. 1989. С.15–28.
5. Цедрик М.С., Заборовский Г.А., Гонтарев В.Ф. //Сегнетоэлектрики: Сб.науч.трудов. Минск. 1986. С.101–111.