

# ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ МОДИФИЦИРОВАННЫХ КРИСТАЛЛОВ DTGS

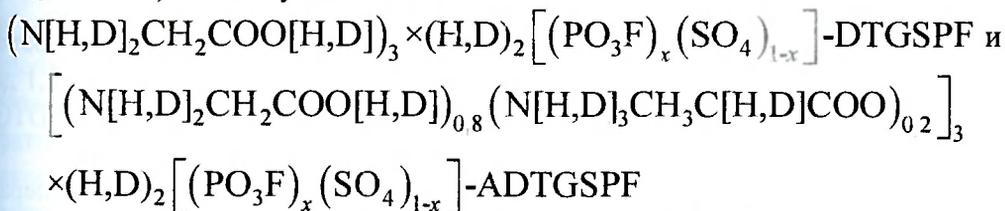
С.А.Василевский, В.Ф.Гонтарев, Л.Н.Марголин, В.И.Янчук

БГПУ, г. Минск, ул. Советская, 18

Монокристаллический дейтерированный триглицинсульфат (DTGS) перспективен для изготовления высокочувствительных рабочих элементов пироприёмных устройств. Формирование свойств, необходимых для этого, возможно посредством частичного изоморфного замещения его глициновой и сульфатной групп в процессе выращивания кристаллов [1]. В качестве модификаторов глициновой группы наиболее часто используют *L*-аланин (кристаллы ADTGS), а сульфатной – группы  $[\text{PO}_4]^{3-}$  (кристаллы DTGSP и ADTGSP) [2].

Нами выращены структурно модифицированные кристаллы DTGSPF и ADTGSPF полученные при частичном замещении сульфатной группы  $[\text{SO}_4]^{2-}$  группой  $[\text{PO}_3\text{F}]^{2-}$  в кристаллах DTGS и ADTGS и исследованы их диэлектрические свойства в синусоидальных полях.

Монокристаллы выращивались методом циркуляции при постоянных параметрах кристаллизации из растворов, полученных в процессе синтеза соответствующих стехиометрическому соотношению количеств химически чистых аминокислотной ( $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ ), серной ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), монофторфосфорной ( $\text{H}_2\text{PO}_3\text{F}$ ) кислот и *L*-аланина ( $\text{NH}_3\text{CH}_3\text{CHCOO}$ ) для получения систем:



Были выращены кристаллы DTGSPF и ADTGSPF с содержанием  $x = 0,1; 0,3; 0,5; 0,6$  при трех значениях температуры роста ( $t_p = 20^\circ\text{C}, 35^\circ\text{C}$  и  $53^\circ\text{C}$ ).

Диэлектрическая проницаемость и тангенс угла диэлектрических потерь определялись мостовым методом, поляризационные свойства изучались в синусоидальных полях методом Сойера-Тауэра. Исследования показали, что диэлектрическая проницаемость ( $\epsilon$ ) всех исследованных кристаллов обнаруживает резкую аномалию вблизи температуры фазового перехода (ФП), а ее максимальное значение ( $\epsilon_{\text{max}}$ ) в пирамиде роста (001) больше, чем в пирамиде (110). По мере увеличения  $x$  максимумы размываются, уменьшаясь по абсолютной величине и смещаясь в сторону понижения температуры (рис. 1,а).

Температурные зависимости  $\epsilon$  кристаллов ADTGSPF иные. Увеличение  $x$  в ADTGSPF оказывает меньшее влияние, чем в DTGSPF на смещение температуры ( $T_c$ ), соответствующей  $\epsilon_{\text{max}}$  и на степень размытия зависимости  $\epsilon(T)$  (рис. 1,б).

На смещение ( $T_c$ ) кристаллов DTGSPF сильное влияние оказывает температура роста. Так, для кристаллов, выращенных из растворов с  $x = 0,6$  при  $t_p = 20^\circ\text{C}$  и  $t_p = 53^\circ\text{C}$ , значения ( $T_c$ ) составляют соответственно  $52,1$  и  $47,3^\circ\text{C}$ . Температура роста влияет также и на значениях диэлектрической проницаемости. При ее понижении происходит уменьшение значений  $\epsilon_{\text{max}}$  и увеличение размытия зависимостей  $\epsilon(T)$  в области ФП.

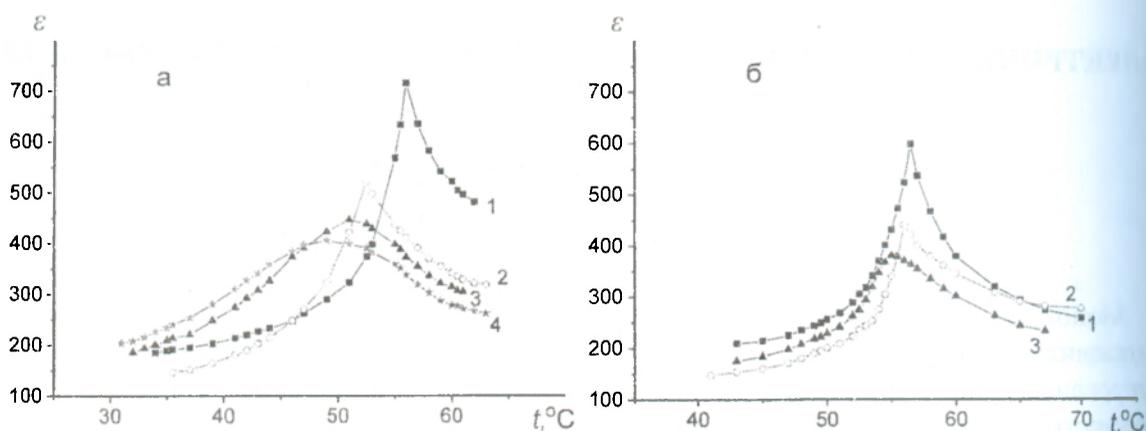


Рис.1. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости кристаллов DTGSPF(а) и ADTGSPF(б). Температура роста  $30^{\circ}\text{C}$   
 (1 -  $x = 0,1$ ; 2 -  $x = 0,3$ ; 3 -  $x = 0,5$ ; 4 -  $x = 0,6$ ).

При увеличении напряженности поля ( $E$ ), подаваемого на кристалл, начиная с некоторого порогового значения ( $E_n$ ), зависимость  $\varepsilon(E)$  становится нелинейной. Следует заметить, что кристаллы DTGS характеризуются двумя областями нелинейности (в слабых и сильных полях) [1]. С этими областями связываются, соответственно, два механизма доменных вкладов в  $\varepsilon$ . Исследуемые кристаллы DTGSPF и ADTGSPF имеют одну область нелинейности в полях с напряженностью, более чем на порядок выше второй области нелинейности кристаллов DTGS. Увеличение  $x$  приводит к возрастанию значений  $E_n$ .

Наряду с общей тенденцией роста проявляется различный характер зависимостей  $E_n$  рассматриваемых кристаллов при увеличении  $x$  в растворах. Так, увеличение  $x$  от 0,1 до 0,6 приводит к возрастанию  $E_n$  от 0,8 до 1,9 и от 1,5 до 2,5 кристаллов DTGSPF и ADTGSPF соответственно при  $t_{изм} = 25^{\circ}\text{C}$ .

Существенное влияние на нелинейные свойства кристаллов оказывает температура роста. Так, для постоянного  $x$  наблюдается увеличение  $E_n$  при понижении  $t_p$  для всех исследованных кристаллов, однако в большей степени это характерно для кристаллов с невысоким содержанием  $x$  в растворах. Напряженность полей, соответствующих точкам экстремума зависимостей  $\varepsilon(E)$  уменьшается, а значения  $\varepsilon_{max}$  возрастают по мере увеличения  $t_p$ . Повышение температуры измерения приводит к уменьшению значений пороговых полей начала нелинейности и к увеличению  $\varepsilon$  в полях напряженностью  $E < E_n$ .

Напряженность поля начала переполяризации (порогового поля) кристаллов зависит от содержания  $x$  в растворах, а также температуры выращивания и измерения. Увеличение  $x$  и уменьшение  $t_p$  приводит к возрастанию порогового поля, что в большей степени выражено для кристаллов ADTGSPF. При малых значениях напряженности  $E$  петли гистерезиса имеют форму, близкую к эллипсу, а по мере увеличения поля при некоторых его значениях ( $E_n$ ), определяемых  $x$  и  $t_p$ , становятся насыщенными. Значения  $E_n$  возрастают при увеличении  $x$  в растворах, а также при понижении  $t_p$  и  $t_{изм}$ .

Наблюдение петель гистерезиса в развитии позволило исследовать полевые и температурные зависимости спонтанной поляризации  $P_s$ , коэцитивных полей  $E_c$  и полей смещения  $E_{см}$ . Кристаллы DTGSPF, выращенные в параэлектрической фазе, характеризуются симметричными петлями, а выращенные в сегнетофазе – асимметричными. Следует отметить, что асимметрия петель увеличивается по мере понижения температуры роста для постоянных  $x$ , а также при увеличении значений  $x$  для заданной  $t_p$ . Это указывает на

униполярность кристаллов, выращенных в сегнетоэлектрической фазе. При этом значения полей смещения зависят от  $x$ ,  $t_p$  и величины приложенного поля (рис.2).

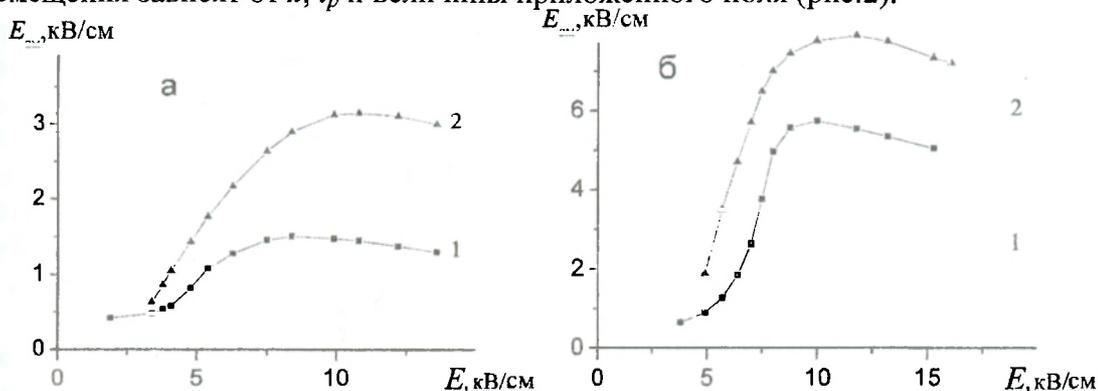


Рис.2. Зависимости внутреннего поля смещения кристаллов DTGSPF(а) и ADTGSPF(б) от напряженности поля. Температура роста  $20^{\circ}\text{C}$ . Температура измерения  $25^{\circ}\text{C}$ . (1 –  $x = 0,1$ ; 2 –  $x = 0,6$ ).

Значения  $P_s$  кристаллов DTGSPF несколько ниже, чем у «чистого» DTGS. По мере увеличения степени замещения сульфатной группы наблюдается ее уменьшение, а для одинаковых значений  $x$  в растворах значение  $P_s$  выше для кристаллов, выращенных в параэлектрической фазе.

Петли гистерезиса всех выращенных кристаллов ADTGSPF асимметричны, значения полей смещения существенно зависят от температуры роста. Причем у кристаллов, выращенных в параэлектрической фазе, наблюдается уменьшение, а у выращенных в сегнетоэлектрической фазе – увеличение значений  $E_{см}$  при возрастании степени замещения сульфатной группы. Значения  $P_s$  кристаллов ADTGSPF несколько выше, чем DTGSPF, для одинаковых  $x$  в растворах. По мере увеличения степени замещения  $x$  значения  $P_s$  уменьшаются.

Исследуемые кристаллы характеризуются большими значениями коэрцитивных полей (на порядок превышающих их значения для кристаллов DTGS), которые сильно зависят от величины приложенного поля, содержания  $x$  в растворах и температуры роста.

#### Литература

1. Цедрик М.С. Физические свойства кристаллов семейства триглицинсульфата Мн. 1986. 216с.
2. Василевский С.А., Гонтарев В.Ф., Марголин Л.Н., Януть В.И. «Управление свойствами кристаллов TGS при их комбинированной модификации» NEET-2005, 1V International conference. Zakopane. Poland. 2005. P.197–198.