

*Л.Н. Марголин, кандидат физико-математических наук,
доцент кафедры общей и теоретической физики БГПУ;
В.Ф. Гонтарев, ведущий инженер кафедры информатики
и основ электроники БГПУ;
М.В. Януть, учитель физики и информатики*

ПИРОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОБРАЗЦОВ КРИСТАЛЛОВ TGSE НЕСЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СРЕЗОВ

Наряду с полупроводниковыми и ферромагнитными материалами к числу наиболее интересных и перспективных относятся нелинейные диэлектрики, в частности, сегнетоэлектрические кристаллы. Они отличаются рядом закономерностей, не проявляющихся в других твердых телах: в области фазового перехода испытывают аномалию практически всех физических свойств – механических, тепловых, электрических, оптических. Благодаря своим особым свойствам сегнетоэлектрические материалы с большим успехом применяются в квантовой электронике, нелинейной оптике и т. п.

Среди сегнетоэлектриков важную роль играют кристаллы группы триглицинсульфата (TGS) в связи с возможностью их практического использования в пироэлектрических приемниках ИК-излучений. Поэтому многочисленные экспериментальные исследования направлены на разработку методов повышения пироэлектрических параметров кристаллов данной группы.

Однако, учитывая анизотропию свойств кристаллов группы TGS, можно управлять некоторыми параметрами этих кристаллов и путем изменения ориентации образцов кристаллов по отношению к сегнетоэлектрической оси.

Целью исследования данной работы является изучение пироэлектрических свойств кристаллов группы TGS при несегнетоэлектрических срезах образцов.

В качестве объекта исследования использовались кристаллы триглицинселената (TGSe), изоморфные кристаллам TGS.

Кристаллы триглицинселената $[(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_3 \cdot \text{H}_2\text{SeO}_4]$ при температуре фазового перехода имеют моноклинную симметрию и принадлежат к центросимметричному классу $2/m$, а ниже температуры

фазового перехода – к полярной точечной группе 2 моноклинной системы. Полярная ось направлена вдоль моноклинной (2-го порядка) оси u [1–2].

Принадлежность фазового перехода к типу порядок – беспорядок (фазовый переход II рода) многие годы находится под сомнением. Однако преобладающее количество физических характеристик указывает именно на переход такого типа.

Пироэлектрические свойства кристаллов (в том числе и TGSe) изучены достаточно подробно. Большинство работ прореферировано в работе [3].

Поляризационные свойства сегнетоэлектрических кристаллов группы TGS определяются их реальной доменной и дефектной структурой, поэтому пироэффект существенно зависит от внешних и внутренних факторов: условий выращивания, вводимых при росте кристаллов примесей, рентгеновского и γ -облучения, истории образца, в частности температурных (отжиг) и полевых (поляризация – деполяризация) воздействий.

Как показано в работах [4–5], в кристаллах с сильной диэлектрической анизотропией можно получить увеличение параметра пирокачества (χ/ϵ) для пластин кристаллов, срезованных под определенными углами к сегнетоэлектрической оси. Такие исследования были проведены только для кристаллов TGS.

Пусть нормаль к плоскопараллельному образцу в произвольном случае составляет угол α с сегнетоэлектрической осью u , а проекции нормали на плоскости XOZ и YOZ образуют угол φ с осью X и угол θ с осью u . Поскольку поляризационные свойства существенно зависят от угла θ [5], для изучения пироэлектрических свойств кристаллов TGSe несегнетоэлектрического среза была выбрана ориентация, представленная на рисунке 1.

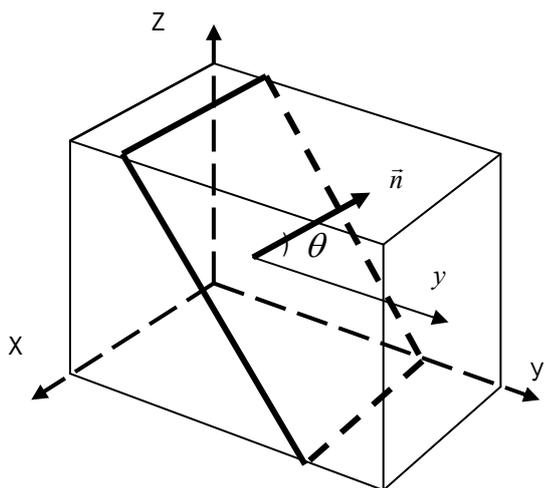


Рисунок 1 – Ориентация образцов кристаллов TGSe при несегнетоэлектрических срезах

Выбор такой ориентации обусловлен тем, что кристаллы TGSe в плоскости XOZ легко разрушаются при обработке.

Известно, что кристаллы TGSe обладают прямоугольной петлей диэлектрического гистерезиса. Это указывает на способность данных кристаллов хорошо сохранять поляризованное состояние при отсутствии внешнего поля. При повышении температуры кристалла тепловое движение ослабляет ориентацию молекул и вызывает уменьшение спонтанной поляризации. Быстрота изменения $P_S(T)$ характеризуется пьезоэлектрическим коэффициентом $\gamma = \Delta P / \Delta T$. Для кристаллов TGSe при температурах ниже $\approx 15^\circ\text{C}$, где величина P_S сравнительно мало изменяется с температурой, значения γ невелики и только в результате приближения к температуре фазового перехода ($\approx 22,5^\circ\text{C}$) резко возрастают. При этом происходит и значительный рост величины диэлектрической проницаемости ϵ .

Как правило, пьезоэлектрические приемники ИК-излучений работают в динамическом режиме, поэтому для практических целей следует изучать пьезоэлектрические свойства динамическим методом, который заключается в измерении пьезосигналов при периодическом нагревании и охлаждении образца.

Одним из основных критериев качества пироактивных материалов является пьезокоэффициент γ/ϵ , который включает не только пьезосвойства (γ), но и диэлектрическую проницаемость (ϵ) датчика.

Учитывая характер изменения $P_S(T)$ и $\epsilon(T)$ [6–7], можно получить увеличение γ/ϵ путем уменьшения (подавления) величины ϵ .

Для исследований пьезоэлектрических свойств из крупных кристаллов TGSe выреза-

лись ориентированные пластинки под углами θ : y-срез (то есть $\theta = 0^\circ$), 60° , 70° , 80° и z-срез (то есть $\theta = 90^\circ$). При этом установка кристаллографических осей кристаллов TGSe выбрана согласно работе [8]. Из полученных пластин изготавливались образцы, имеющие площадь $S \approx 0,25 \text{ см}^2$ и толщину $d \approx 0,50 \pm 0,05 \text{ мм}$. На образцы наносилось проводящее графитовое покрытие с сопротивлением проводящего слоя не более 20 кОм.

Изучение пьезоэлектрических свойств кристаллов TGSe проведено в динамическом режиме на установке, блок-схема которой рассмотрена в работе [9]. Данная схема позволяет точно синхронизировать на экране осциллографа пьезосигналы с импульсами теплового воздействия и по направлению наклона пьезосигналов определять направление поляризации в исследуемом образце.

Образцы кристаллов TGSe несегнетоэлектрических срезов помещались в термостатирующую (измерительную) камеру установки для измерения γ/ϵ .

Охлаждение образцов и последующий их нагрев в измерительной камере до $(23\text{--}25)^\circ\text{C}$, то есть значительно выше температуры фазового перехода T_C , проводились со скоростью $0,5^\circ\text{C}$ в минуту, что обеспечивало равномерное изменение температуры образца. Через равные промежутки времени производились измерения пьезосигнала. Поскольку у кристаллов TGSe температура фазового перехода $\approx 22,5^\circ\text{C}$ [5], то первоначально исследовалась температурная зависимость γ/ϵ при понижении температуры образцов от комнатной ($\approx (20\text{--}22)^\circ\text{C}$ до $\approx (8\text{--}10)^\circ\text{C}$ и устанавливались пьезоэлектрические характеристики образцов кристалла TGSe, определенные условиями роста кристалла (рис. 1а, кривая 1). Как следует из графика, при охлаждении образцов значения γ/ϵ уменьшаются сравнительно мало, от $\approx 22 \cdot 10^{-6}$ до $15 \cdot 10^{-6} \text{ Кл/м}^2\text{К}$.

После охлаждения до $\approx 8\text{--}10^\circ\text{C}$ образцов кристаллов TGSe несегнетоэлектрического среза при стабилизированной температуре проводилась постепенная подполяризация образцов внешним постоянным электрическим полем ($E_{\text{вн}}$) до достижения максимальных значений γ/ϵ .

Направление подполяризующего поля выбиралось так, чтобы оно совпадало с естественной поляризацией образца (она определялась по осциллограммам). После подполяризации (при отсутствии подполяризующего поля) значения γ/ϵ возрастают почти в 2 раза (рисунок 2а, кривая 2).

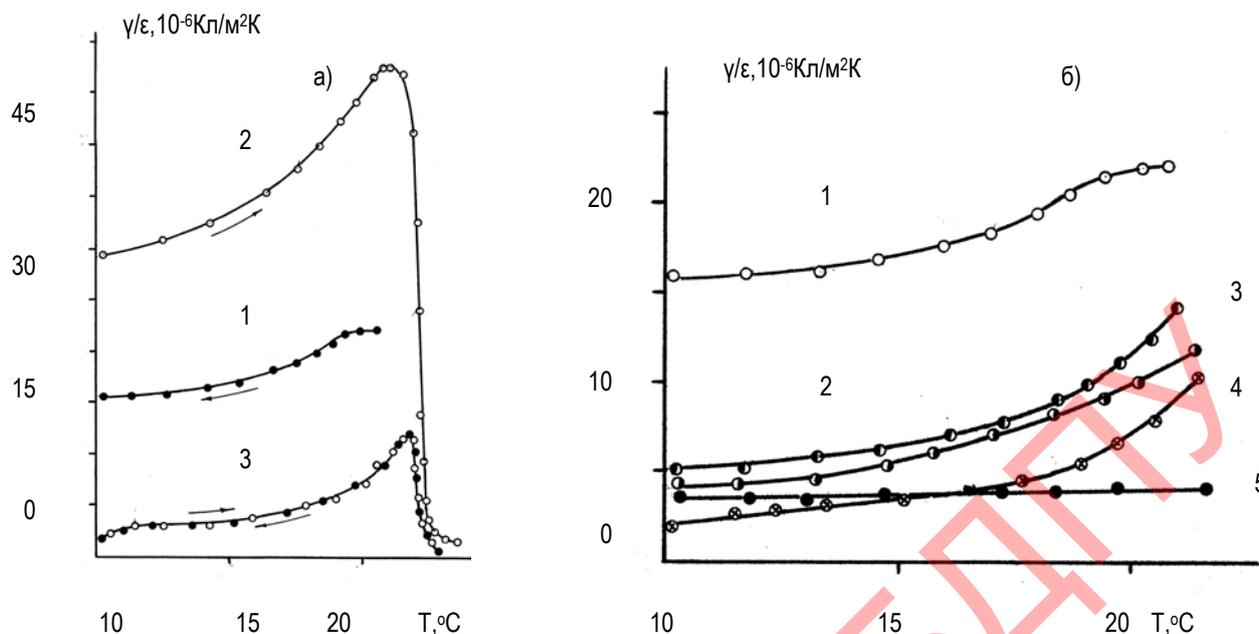


Рисунок 2 – Температурные зависимости $\gamma/\epsilon(T)$ кристаллов TGSe несегнетоэлектрических срезов
Температура роста кристаллов 20 °С

- а) 1 – охлаждение образца, угол среза $\theta = 60^\circ$; 2 – нагревание образца, угол среза $\theta = 60^\circ$;
3 – z-срез, угол среза $\theta = 90^\circ$.
б) 1 – 5 – охлаждение образцов с разными углами срезов:
1 – $\theta = 60^\circ$; 2 – $\theta = 70^\circ$; 3 – $\theta = 80^\circ$;
4 – z-срез; 5 – x-срез.

Заполяризованные образцы подвергались нагреву от температуры (8–10) °С до температуры, при которой пиросигнал практически исчезал (то есть кристалл нагревался до температуры выше фазового перехода) (рисунок 2а, кривые 2–3).

С увеличением температуры измерения значения γ/ϵ существенно увеличиваются, достигая величины $47 \cdot 10^{-6}$ Кл/м²К при температуре 20 °С. С дальнейшим увеличением температуры значения γ/ϵ быстро уменьшаются практически до нуля в достаточно узком температурном интервале ($\Delta T \approx 1^\circ$ С).

Иной характер температурной зависимости наблюдается для образцов TGSe z-среза (угол $\theta = 90^\circ$). Графики $\gamma/\epsilon(T)$ полностью совпадают при охлаждении и нагреве (рисунок 2а, кривая 3). Небольшое увеличение значений γ/ϵ отмечается вблизи температуры 21,8 °С.

Как показали исследования, пирозлектрические свойства кристаллов TGSe существенно зависят от угла среза (θ) образцов. На рисунке 2б представлены зависимости $\gamma/\epsilon(T)$ (режим охлаждения) для различных углов среза. С увеличением угла среза значения γ/ϵ образцов TGSe уменьшаются. Однако после подполяризации образцов характер

зависимостей $\gamma/\epsilon(T)$ при нагреве существенно изменяется (рисунок 3а). Для образцов, имеющих полярный y-срез (то есть $\theta = 0^\circ$), значения $\gamma/\epsilon(T)$ монотонно увеличиваются, причем увеличение очень мало, оно достигает значений $(26\text{--}28) \cdot 10^{-6}$ Кл/м²К. Начиная с температуры 20 °С значения γ/ϵ быстро уменьшаются (рисунок 3а, кривая 1).

Для кристаллов TGSe с углом среза $\theta = 60^\circ$ значения γ/ϵ постепенно увеличиваются и достигают наибольшей величины при $\approx 21^\circ$ С, причем сам максимум размытый. С увеличением угла среза температурные зависимости γ/ϵ становятся более крутыми (рисунок 3а, кривые 2–3). Наибольшее значение γ/ϵ имеют образцы кристаллов TGSe при угле среза $\theta = 70^\circ$. Для таких образцов значения γ/ϵ составляют $\approx 60 \cdot 10^{-6}$ Кл/м²К. С дальнейшим увеличением угла среза область резкого возрастания $\gamma/\epsilon(T)$ становится более узкой, а максимум γ/ϵ уменьшается (рисунок 3а, кривые 4–5). Следует отметить, что с увеличением угла среза максимум γ/ϵ смещается в сторону более высокой температуры. Так, если при $\theta = 60^\circ$ максимум γ/ϵ достигается при $\approx 21^\circ$ С, то при $\theta = 70^\circ$ он наблюдается при 21,5 °С, а для $\theta = 70^\circ$ – при 21,8 °С.

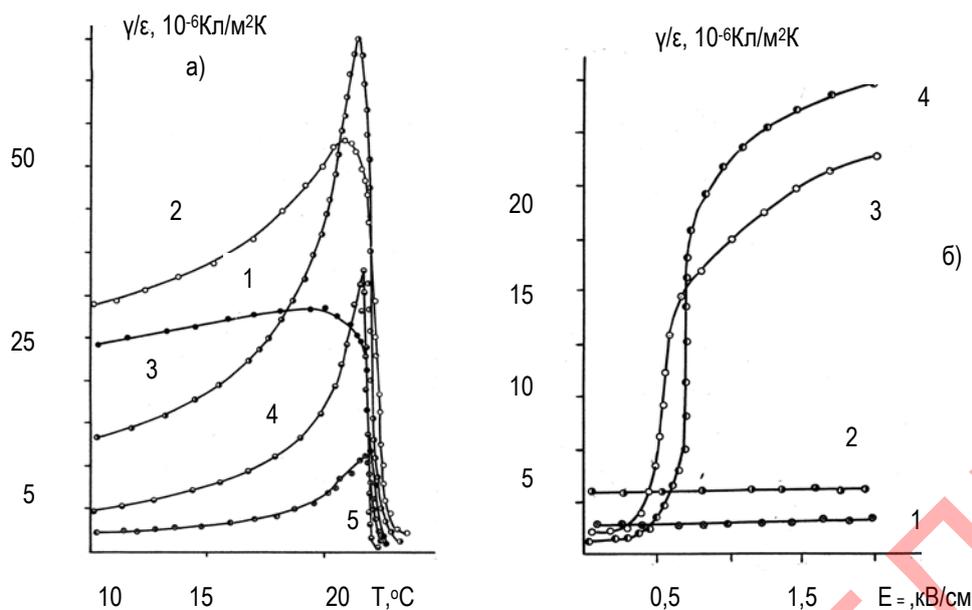


Рисунок 3 – Температурные (а) и полевые (б) зависимости γ/ϵ кристаллов TGSe не сегнетоэлектрических срезов
Температура роста кристаллов 20 °С.

- а) Нагревание образцов:
 1 – у-срез ($\theta = 0^\circ$); 2 – $\theta = 60^\circ$;
 3 – $\theta = 70^\circ$; 4 – $\theta = 80^\circ$; 5 – z-срез ($\theta = 90^\circ$).
- б) Температура измерения 10 °С:
 1 – z-срез ($\theta = 90^\circ$); 2 – $\theta = 80^\circ$;
 3 – $\theta = 60^\circ$; 4 – $\theta = 70^\circ$.

Таблица 1 – Максимальные значения пиропараметров γ/ϵ и M_2 кристаллов TGSe при не сегнетоэлектрических срезах

Угол среза (θ)	Температура роста 12 °С		Температура роста 20 °С		Температура роста 30 °С	
	$\gamma/\epsilon, 10^{-6}$ Кл/м ² К	$M_2, 10^{-2}$ м ² /Кл	$\gamma/\epsilon, 10^{-6}$ Кл/м ² К	$M_2, 10^{-2}$ м ² /Кл	$\gamma/\epsilon, 10^{-6}$ Кл/м ² К	$M_2, 10^{-2}$ м ² /Кл
у-срез ($\theta = 0^\circ$)	26	75,8	28,0	81,7	22,0	64,2
60°	43	125,4	47,0	137,0	35,6	103,8
70°	54	157,5	60,0	175,0	56,5	164,5
80°	30	87,5	34,2	98,0	11,0	32,0
z-срез ($\theta = 90^\circ$)	8	23,3	10,0	29,2	17,0	49,6

Изучение пирозлектрических свойств кристаллов TGSe при не сегнетоэлектрических срезах проведено на кристаллах, выращенных при постоянных температурах как в сегнетофазе (температуры роста 12 °С и 20 °С), так и в парафазе (температура роста 30 °С) с постоянным пересыщением раствора. Результаты измерений максимальных значений γ/ϵ и соответствующий расчет коэффициента пирокачества M_2 ($M_2 = \gamma/\epsilon c_0$, где c_0 – теплоемкость единицы объема) представлены в таблице 1.

На рисунке 3б даны графики изменения γ/ϵ при воздействии подполяризующего поля E_+ (температура измерения 10 °С). Как показали проведенные исследования, образцы

кристаллов z-среза и при $\theta = 80^\circ$ практически не изменяют значений γ/ϵ при подполяризации. Однако образцы TGSe, имеющие угол среза $\theta = 60^\circ$ и $\theta = 70^\circ$ очень чувствительны к воздействию подполяризующего поля, особенно при $\theta = 70^\circ$. Так, образцы TGSe с углом среза $\theta = 60^\circ$ в интервале полей (0–0,25) кВ/см не изменяют значений γ/ϵ . Быстрое увеличение отмечается в интервале (0,3–0,8) кВ/см, а затем происходит постепенное увеличение значений γ/ϵ до насыщения в полях (0,8–2,0) кВ/см. С увеличением угла среза до $\theta = 70^\circ$ общая закономерность в характере зависимости γ/ϵ (E_+) сохраняется, только область резкого увеличения γ/ϵ отмечается в интервале полей (0,6–0,7) кВ/см, то есть

в более узком интервале, чем для образцов с углом среза $\theta = 60^\circ$, а максимальные значения γ/ε при насыщении ($E = \approx 2,0$ кВ/см) достигают значений $\approx 22,5 \cdot 10^{-6}$ Кл/м²К.

Экспериментальные результаты исследований пьезоэлектрических параметров кристаллов TGSe при несегнетоэлектрических срезах показали, что путем изменения ориентации образцов к направлению полярной оси можно существенно увеличивать пироактивность кристаллических образцов TGSe. Наилучший результат наблюдается при угле ориентации в $\theta = 70^\circ$ относительно полярной оси u . Для таких образцов кристаллов TGSe можно получать увеличение параметра γ/ε более чем в два раза (если для u -среза $\gamma/\varepsilon = 28 \cdot 10^{-6}$ Кл/м²К, то для среза с углом $\theta = 70^\circ - \gamma/\varepsilon = 60 \cdot 10^{-6}$ Кл/м²К). Образцы кристаллов TGSe несегнетоэлектрических срезов более чувствительны к воздействию внешних полей, что также сказывается на величинах γ/ε при предварительной поляризации кристаллов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Matthias, B.T. Ferroelectricity of glycine sulfate / C.E Miller., K.P Remeika // Phys. Rev. – 1956. – V.104. – № 3. – P. 849–850.
2. Тоёда, Х. Свойства сегнетоэлектрического глицинсульфата / Х. Тоёда // Electr. Commun. Lab. Techn. J. – 1959. – V. 8. – № 6. – P. 928–939.
3. Кременчугский, Л.С. Пьезоэлектрические приемники излучений / Л.С. Кременчугский, О.В. Ройцина // Киев. – 1979. – 382 с.
4. Shaulov, A. Appl. Phys. Letters. – 1981. V. 39. – № 2. – P. 180.
5. Пельц, С.Д. Динамический пьезоэлектрический эффект / С.Д. Пельц, А.Е. Карпельсон // Кристаллография. – 1973. Т. 18. – Вып. 3. – С. 573–578.
6. Цедрик, М.С. Физические свойства кристаллов семейства триглицинсульфата / М.С. Цедрик. Минск. – 1986. – 216 с.
7. Марголин, Л.Н. Диэлектрические и поляризационные свойства не сегнетоэлектрических срезов кристаллов TGSe / Л.Н. Марголин, В.Ф. Гонтарев, Ю.В. Загорский // Свойства сегнетоэлектриков. – Минск: БГПУ. – 1989. – С. 35–49.
8. Wood, E.A. Monoclinic glycine sulphate crystallographic data / E.A. Wood, A.H. Holden // Acta Cryst. – 1957. V. 10. – № 2. – P. 145–146.
9. Марголин, Л.Н. Влияние ионов Cd^{2+} и $[PO_4]^{3-}$ на диэлектрические свойства кристаллов TGS / Л.Н. Марголин, В.Ф. Гонтарев // Весці БДПУ. Сер. 3. – 2010. – № 4. – С. 12–14.

SUMMARY

The research was conducted on the pyroelectric properties of TGSe crystals of non-ferroelectric direction (at different angles toward the direction of the polar axis). It was established that the orientations of the TGSe crystal samples could be chosen such that the pyroelectric parameters γ / ε , M_2 increased by several times compared with the conventional polar orientation. The temperature ranges of maximum γ / ε , M_2 values were determined. A detailed study was conducted on the influence of the subpolirization field on the pyroelectric properties of TGSe crystals with non-ferroelectric directions.

Поступила в редакцию 16.03.2012.