

Сегнетоэлектрические свойства кристаллов триглицинсульфата с неоднородным распределением примеси хрома

© В.Н. Шут, И.Ф. Кашевич, С.Р. Сырцов

ГНУ „Институт технической акустики Национальной академии наук Беларуси“,
210023 Витебск, Белоруссия

E-mail: shut@vitebsk.by

(Поступила в Редакцию 8 февраля 2007 г.
В окончательной редакции 15 мая 2007 г.)

Рассмотрены особенности сегнетоэлектрического поведения кристаллов триглицинсульфата с неоднородным распределением примесей хрома. Петли диэлектрического гистерезиса образцов характеризуются большим сдвигом как вдоль оси поляризации, так и вдоль оси напряженности электрического поля. Полученные результаты хорошо объясняются в рамках феноменологического подхода при учете градиентного члена в разложении свободной энергии. Установлено, что коэффициент униполярности и пироэлектрический сигнал неоднородных кристаллов практически не изменяются при многократных циклах нагрева–охлаждения.

PACS: 77.70.+a, 77.84.Fa

1. Введение

В последние годы сформировалось и быстро развивается новое направление в физике полярных диэлектриков — создание и исследование структур с изменяющимися по объему характеристиками (магнитными [1], сегнетоэлектрическими [2], пьезоэлектрическими [3]). Обычно указанные изменения обусловлены пространственным изменением состава и применительно к системам с сегнетоэлектрической неустойчивостью такие материалы называются сегнетоэлектриками с градиентным составом (compositionally graded ferroelectrics).

Наряду с прогнозируемым изменением сегнетоэлектрических характеристик таких систем по сравнению с однородными образцами (например, размытием фазового перехода) в них был обнаружен ряд уникальных эффектов. Так, например, при помещении образца с градиентом состава в схему Сойера–Тауэра наблюдается существенный сдвиг петли гистерезиса вдоль оси поляризации. На основе данного эффекта был разработан „трансконденсатор“ (transpacitor) — устройство, позволяющее производить усиление заряда до 150 раз при внешнем энергетическом воздействии. При этом вид энергетического воздействия может быть различным — тепловой, деформационный или электрический [4–6]. В ряде таких систем наблюдается „гигантский“ пироэффект, при котором пироотклик в 10–100 раз превышает сигнал однородных сегнетоэлектриков соответствующего состава [7,8].

Подавляющее число работ посвящено исследованию градиентных сегнетоэлектрических структур, полученных с помощью различных тонкопленочных технологий. На свойства тонкопленочных структур большое влияние оказывают подложки. Поэтому в большинстве случаев можно рассматривать сегнетоэлектрические характеристики систем тонкая пленка–подложка. Сегнетоэлектрическое поведение таких структур хорошо описывается в рамках феноменологического подхода Ландау–Гинзбурга [4].

Выяснение влияния пространственного изменения состава на характеристики неоднородных сегнетоэлектриков в „чистом“ виде может быть осуществлено при исследовании объемных монокристаллов. Изменение их состава достигается обычно за счет варьирования условий роста. Несмотря на то что величина градиента состава в них невелика (скорее, следует рассматривать закономерно неоднородное распределение примесей), его влияние на сегнетоэлектрическое поведение может быть значительным [9].

Данная работа посвящена исследованию особенностей сегнетоэлектрического поведения кристаллов триглицинсульфата (ТГС) с неоднородным распределением примесей хрома (Cr^{3+}).

2. Теория

Рассмотрим пластинку толщиной L одноосного монокристалла с осью поляризации Y , направленной перпендикулярно электродам. Считаем, что градиент концентрации примеси направлен вдоль оси Y , т.е. поляризация $P_2 = P_2(Y)$, $P_1 = P_3 = 0$ и образец однороден вдоль осей X и Z . Согласно теории Ландау–Гинзбурга, свободная энергия единицы поверхности может быть представлена в виде

$$F(Y) = \int_0^L (1/2aP^2(Y) + 1/4bP^4(Y) + 1/2A(dP/dY)^2 - (E_{\text{int}} + E_0)P(Y))dY, \quad (1)$$

где E_0 и E_{int} — соответственно внешние и внутренние электрические поля.

В выражении (1) учтено, что ТГС является сегнетоэлектриком с фазовым переходом второго рода, поэтому можно ограничиться членом $P^4(Y)$. Температурная зависимость коэффициента a определяется законом

$a = (T - T_0)/\varepsilon_0 \cdot C$, где T_0 и C — соответственно температура и постоянная Кюри–Вейсса, ε_0 — диэлектрическая постоянная.

Изменение состава материала учитывалось через пространственную зависимость коэффициентов разложения. Градиентный член в (1) определяет добавочную энергию, связанную с неоднородным распределением поляризации, а коэффициент Гинзбурга A может быть оценен как $\delta^2 \cdot |a|$ (δ — характерная длина изменения поляризации).

Минимизация функционала (1) по методу Лагранжа–Эйлера приводит к уравнению

$$aP(Y) + bP^3(Y) - A(dP(Y)/dY) = E_0 + E_{\text{int}}, \quad (2)$$

позволяющему определить пространственное распределение поляризации $P(Y)$.

Анализ последнего уравнения проведен в ряде работ, посвященных градиентным тонкопленочным системам, и показал неплохое соответствие экспериментальным данным [4–6]. Основные закономерности, полученные при его решении, должны оставаться верными и в случае объемных градиентных сегнетоэлектриков.

Отметим, что в последнее время развивается подход, согласно которому для объяснения особенностей поведения градиентных сегнетоэлектриков необходим учет в разложении свободной энергии члена $\gamma P(\partial c/\partial x)$ [10]. Хотя количественные оценки влияния этой составляющей отсутствуют, можно предположить, что при небольших градиентах состава (характерных для объемных структур) вкладом $\gamma P \partial c/\partial x$ в разложении Ландау–Гинзбурга можно пренебречь.

Пространственное распределение поляризации приводит к пространственно распределенному связанному заряду с плотностью

$$\rho = -\frac{dP(Y)}{dY}. \quad (3)$$

Согласно соотношению Пуассона, наличие такого объемного связанного заряда должно приводить к возникновению „встроенного“ электрического поля. Это поле может существенно изменить величину E_{int} „обычного“ внутреннего поля смещения (обусловленного неконтролируемой дефектной структурой, возникающей при росте монокристаллов), присутствующего в однородных образцах и приводящего к сдвигу петли гистерезиса вдоль оси E .

В то же время наличие пространственного распределения поляризации приводит к появлению „встроенного“ заряда, проявляющегося в добавочном сдвиге петли гистерезиса вдоль оси поляризации. Величина такого заряда определяется выражением [4–6]

$$\Delta Q = \frac{1}{L} \frac{C_0}{C_F} \int_0^L Y \frac{dP(Y)}{dY} dY, \quad (4)$$

где C_0 — эталонная емкость в схеме Сойера–Тауэра; C_F — емкость образца.

Как следует из соотношений (1)–(4), увеличение градиента концентрации примеси (и как следствие увеличение градиента поляризации dP/dY) должно приводить к увеличению встроенного заряда ΔQ , т.е. к увеличению сдвига петли гистерезиса вдоль оси поляризации P . Изменение направления градиента концентрации ($\text{grad } c$) должно приводить к изменению знака ΔQ , что соответствует сдвигу петли гистерезиса вдоль оси P в противоположном направлении. Количественный расчет для кристаллов ТГС с закономерно неоднородным распределением примеси (в нашем случае Cr^{3+}) затруднен в связи с отсутствием точных данных о влиянии концентрации Cr^{3+} на параметры в разложении Ландау–Гинзбурга. Поскольку примесь ионов хрома не изоморфна, на практике сложно получить качественные кристаллы с градиентом, превышающим $dc/cY = (10^{-4} - 10^{-3}) \text{ wt.}/\text{mm}$. Так как изменение поляризации обычно составляет $dP/dc = (0.1 - 0.2) \text{ C}/(\text{m}^2 \text{ wt.}\%)$, оценки коэффициента униполярности, проведенные на основе уравнения (4), дают значения $k = (P_s^+ - P_s^-)/(P_s^+ + P_s^-) = 0.2 - 1$.

3. Эксперимент

Монокристаллы ТГС:Cr³⁺ с однородным и закономерно неоднородным распределением примеси выращивались по методике, изложенной в работе [9]. Получены группы неоднородных кристаллов с относительно небольшим ($\sim 10^{-4} \text{ wt.}/\text{mm}$) и значительным ($\sim 0.5 \cdot 10^{-3} \text{ wt.}/\text{mm}$) градиентом концентрации примеси Cr³⁺ с температурой роста T_g выше и ниже температуры Кюри T_c . Так же в аналогичных термодинамических условиях были выращены однородные кристаллы, слабо легированные ($\sim 4 \cdot 10^{-4} \text{ wt.}\%$) и сильнолегированные ($\sim 3 \cdot 10^{-3} \text{ wt.}\%$) ионами хрома. Исследовались образцы из пирамиды роста (110), ориентированные нормально полярной оси. Электроды из алюминия наносились напылением в вакууме. Петли диэлектрического гистерезиса наблюдались с помощью стандартной схемы Сойера–Тауэра на частоте 50 Hz. Пироэлектрические измерения проводились динамическим методом на частоте 10 Hz.

Исследования неоднородных кристаллов показали, что даже для кристаллов, выращенных при одинаковых термодинамических условиях, петли гистерезиса могли быть различными. Петли отличались величиной поля смещения E_{int} , иногда имели искаженный вид или были двойными (как правило, несимметричными). Фотографии осциллограмм типичных петель гистерезиса представлены на рис. 1.

Анализ процессов переполаризации, проведенный для большого числа образцов с различным распределением примесей, позволяет выявить определенные закономерности. Образцы с однородным распределением примеси („однородные“ образцы) характеризуются естественной униполярностью, которая проявляется в смещении петли гистерезиса как по оси абсцисс (E), так и по оси ординат (P). Для образцов с закономерно неоднородным

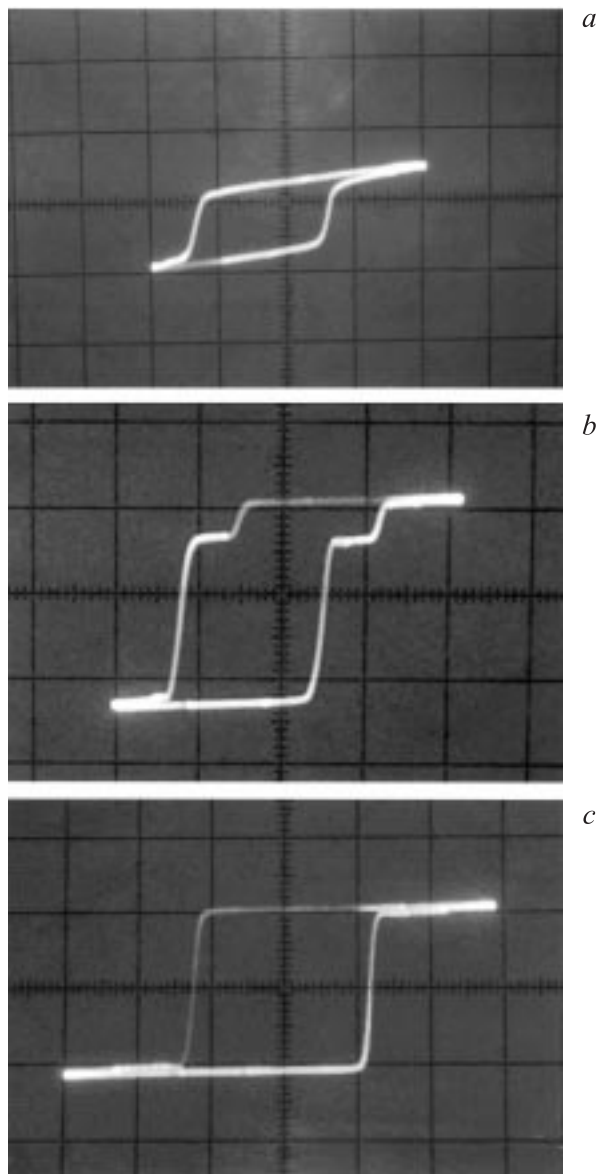


Рис. 1. Петли гистерезиса кристаллов ТГС:Cr³⁺ с различным типом распределения примеси. *a* — однородный, без примеси; *b* — с неоднородным распределением примеси.

распределением примеси характерен существенно больший сдвиг петли гистерезиса вдоль оси P и большее значение поля смещения E_{int} . При изменении направления градиента примеси петли сдвигались в противоположные направления. Коэффициент униполярности для неоднородных образцов, выращенных в сегнетофазе, имел значения $k \sim 0.2-0.7$ и увеличивался с повышением градиента концентрации. Экспериментальные данные хорошо согласуются с расчетными. Для кристаллов, выращенных в парафазе, и „однородных“ образцов значение k не превышало значение 0.2. Отметим, что в градиентных тонкопленочных структурах наблюдается смещение петель только по оси поляризации [4-6]. В кристаллах ТГС, допированных L - α -аланином, при

наличии больших полей смещения коэффициенты униполярности незначительны [11].

Для исследования стабильности униполярного состояния образцы подвергались трех-четырекратному кратковременному отжигу (в течение часа при 80°C в атмосфере воздуха). Для неоднородных образцов значение k почти не изменялось (незначительное уменьшение происходило только при первом нагревании), в то время как униполярность однородных кристаллов постепенно уменьшалась при каждом нагреве. Более длительный отжиг (5-7 h) при более высоких температурах ($\sim 100^\circ\text{C}$) показал, что униполярное состояние сохранялось или могло быстро восстанавливаться только для кристаллов с большим градиентом концентрации примеси, выращенных в сегнетофазе ($T < T_c$). В однородных кристаллах после длительного отжига $k \rightarrow 0$ и униполярное состояние восстанавливалось лишь частично в течение довольно длительного времени при невысоких температурах хранения кристалла.

Характерной особенностью пироэлектрического поведения кристаллов с неоднородным распределением примеси Cr³⁺ является их пироактивность без предварительной поляризации. Пиросигнал таких образцов (в отличие от однородных) был отличен от нуля выше температуры Кюри ($T_c = 49^\circ\text{C}$) (рис. 2).

Кроме того, при охлаждении неоднородных кристаллов со скоростью 0.2 K/min пирокоэффициент при комнатной температуре был близок к исходному значению и полностью восстанавливался в течение 10 h. Аналогичные исследования однородных образцов показали, что для них характерно лишь частичное восстановление пироэлектрического сигнала даже в течение длительного времени хранения (несколько недель) при комнатной температуре. Таким образом, закономерно неоднородное введение в сегнетоэлектрические кристаллы неполярных примесей позволяет получать образцы с высокой степенью униполярности и стабильными характеристиками.

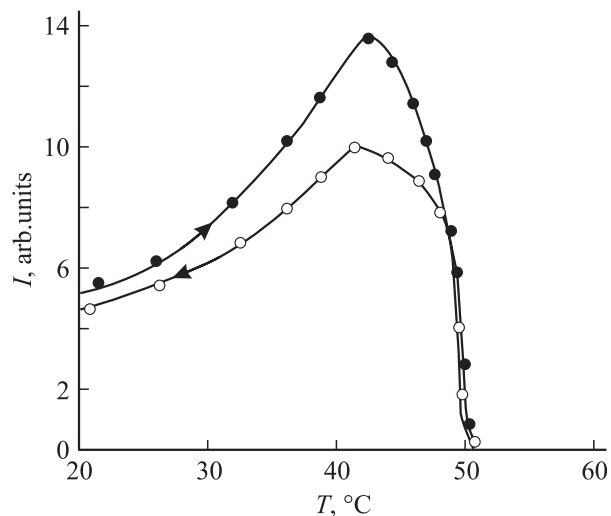


Рис. 2. Температурная зависимость пиросигнала для кристаллов с неоднородным распределением примеси.

Список литературы

- [1] I.V. Mantese, A.L. Micheli, N.W. Schubring, R.V. Hayes, G. Srinivasan, S.P. Aplay. *Appl. Phys. Lett.* **87**, 082 503 (2005).
- [2] Z.G. Ban, S.P. Aplay, I.V. Mantese. *Phys. Rev. B* **67**, 184 104 (2003).
- [3] T. Hauke, A. Kouvator, R. Steinhausen, W. Seifert, H. Beige, H. Langhammer, H.P. Abicht. *Ferroelectrics* **238**, 195 (2000).
- [4] I.V. Mantese, S.P. Aplay. *Graded ferroelectrics, transpacitors and transponents*. Springer, N.Y., USA (2005). 153 p.
- [5] I.V. Mantese, N.W. Schubring, A.L. Micheli. *Appl. Phys. Lett.* **79**, 4007 (2001).
- [6] I.V. Mantese, N.W. Schubring, A.L. Micheli. *Appl. Phys. Lett.* **80**, 1430 (2002).
- [7] F. Jin, G.W. Auner, R. Naik, N.W. Schubring, I.V. Mantese, A.B. Catalan, A.L. Micheli. *Appl. Phys. Lett.* **73**, 2838 (1998).
- [8] N.W. Schubring, I.V. Mantese, A.L. Micheli, A.B. Catalan, R.I. Lopez. *Phys. Rev. Lett.* **68**, 1778 (1992).
- [9] В.Н. Шут, И.Ф. Кашевич, Б.Э. Воттс. *Кристаллография* **49**, 253 (2004).
- [10] M. Marvan, J. Fouser. *Ferroelectrics* **319**, 227 (2005).
- [11] E.T. Keve, K.L. Bye, P.W. Whipps, A.D. Annis. *Ferroelectrics* **3**, 39 (1971).