

05.2; 05.3

© 1992

ВЛИЯНИЕ ГРАДИЕНТА КОНЦЕНТРАЦИИ ПРИМЕСИ
НА ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ ТГС

В.В. М и х н е в и ч, И.Ф. К а ш е в и ч

В работах [1, 2] рассмотрены структура, состав и свойства кристаллов с изменяющимся по координатам элементарным составом и показано, что такого рода кристаллы обладают рядом интересных свойств. Особый научный и практический интерес представляют материалы с градиентом состава, обладающие сегнетоэлектрическими, магнитными и другими структурно-чувствительными фазовыми переходами [3]. Исследование свойств сегнетоэлектрических керамических материалов с закономерно-неоднородным распределением компонентов состава, изменяющих температуру Кюри сегнетоэлектрика, показало, что создание таких материалов позволит получать различные элементы и устройства с более широкими функциональными возможностями [4, 5].

В данной работе нами проведены исследования влияния градиента концентрации примеси на свойства кристаллов триглицинсульфата с неизоморфной примесью ионов хрома (Cr ТГС) и смешанных изоморфных кристаллов триглицинсульфата и триглицинселената (TGS_xSe_{1-x}). Выбор примеси связан с существенным влиянием ионов Cr^{3+} на диэлектрические свойства кристаллов ТГС и возможностью создания бинарной системы TGS_xSe_{1-x} [6].

Для получения кристаллов ТГС с градиентом состава была использована методика выращивания кристаллов, основанная на непрерывной подпитке маточного раствора раствором измененного состава [7]. Эта методика позволяет выращивать кристаллы с заданным градиентом состава.

Для исследований были выращены кристаллы TGS_xSe_{1-x} из растворов, концентрация примеси в которых линейно изменялась на протяжении 2–3 см, следующего состава: 1 – ТГС (1...0.9)Сел (0...0.1), 2 – ТГС(1...0.8)Сел(0...0.2), 3 – ТГС(1...0.6)Сел(0...0.4), 4 – ТГС(0...0.2)Сел(1...0.8), 5 – ТГС(0...0.4)Сел(1...0.6) и кристаллы с плавным изменением неизоморфной примеси ионов Cr^{3+} , где состав менялся от ТГС чистого до 0.01 Cr ТГС и 0.05 Cr ТГС. Для сравнения свойств были также выращены однородные контрольные кристаллы по обычной методике в таких же режимах, имеющие составы: $TGS_{0.6}Se_{0.4}$; $TGS_{0.4}Se_{0.6}$ и 0.05 Cr ТГС.

Исследованы температурные зависимости диэлектрической проницаемости ϵ , спонтанной поляризации P_s , пирокоэффициента β и коэффициент униполярности R полученных кристаллов.

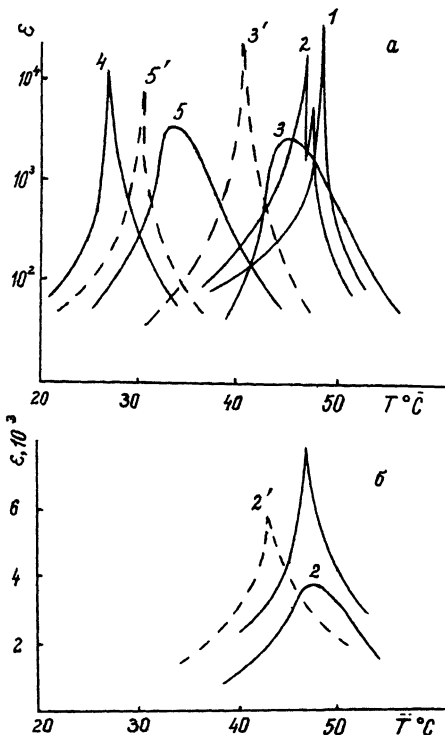


Рис. 1. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости.
 а - смешанных кристаллов $TGS_{x}Seled_{1-x}$ с плавным изменением состава: 1 - $TGS(1...0.9)Seled(0...0.1)$, 2 - $TGS(1...0.8)Seled(0...0.2)$, 3 - $TGS(1...0.6)Seled(0...0.4)$, 4 - $TGS(0...0.2)Seled(1...0.8)$, 5 - $TGS(0...0.4)Seled(1...0.6)$ и однородных кристаллов: 3', 5' - $TGS_{0.6}Seled_{0.4}$, $TGS_{0.4}Seled_{0.6}$; б - кристаллов TGS с плавным изменением концентрации ионов Cr^{3+} : 1 - $0...0.01 Cr TGS$, 2 - $0...0.05 Cr TGS$ и однородного кристалла 2' - $0.05 Cr TGS$.

Выращенные кристаллы раскалывались по плоскости спайности, т.е. перпендикулярно оси c , и электроды наносили на большие плоскости параллельно направлению градиента состава.

Характерный ход кривых зависимостей $\epsilon(T)$ кристаллов TGS с градиентом изоморфной примеси TGSел и неизоморфной Cr^{3+} представлен соответственно на рис. 1, а, б. Для сравнения на рис. 1 приведены зависимости $\epsilon(T)$ для кристаллов с однородным распределением примеси (прерывистые кривые 2', 3', 5'). Видно,

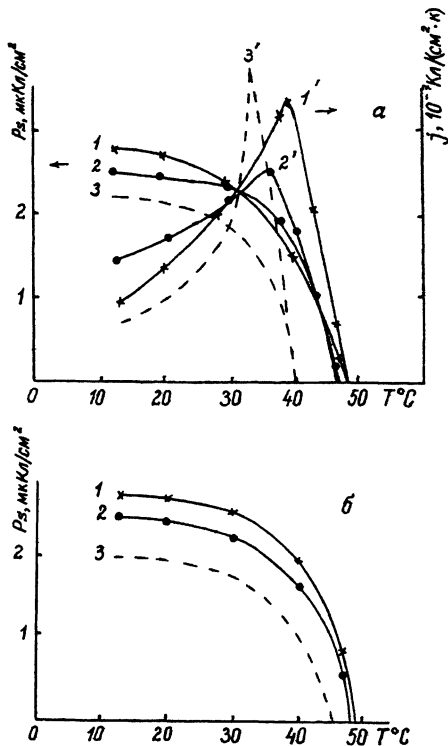


Рис. 2. Температурная зависимость спонтанной поляризации (а) и пироэлектрического коэффициента (кривые 1', 2', 3') смешанных кристаллов $\text{TGS}_{1-x}\text{Сел}_{0.1-x}$ с плавным изменением состава: 1 - $\text{TGS}_{(1...0.9)}\text{Сел}_{(0...0.1)}$; 2 - $\text{TGS}_{(1...0.6)}\text{Сел}_{(0...0.4)}$ и однородного кристалла 3 - $\text{TGS}_{0.6}\text{Сел}_{0.4}$; б - кристаллов TGS с плавным изменением концентрации ионов Cr^{3+} : 1 - $0...0,01 \text{ Cr}$ TGS , 2 - $0...0,05 \text{ Cr}$ TGS , 3 - однородного кристалла $0,05 \text{ Cr}$ TGS .

что зависимость диэлектрической проницаемости от температуры изменяется при изменении величины градиента распределения примеси. Наблюдается снижение ϵ_{max} и увеличение T_c у образцов с градиентом состава по сравнению с однородными кристаллами. Необходимо отметить, что у кристаллов с небольшим градиентом (при изменении маточного раствора от чистого TGS в начале выращивания до раствора, содержащего 20% $\text{TGS}_{\text{Сел}}$ в конце выращивания - кривая 2 на рис. 1) наблюдается два пика ϵ , как если бы измеряемый образец представлял собой кристалл, состоящий из двух областей с различным значением ϵ . Это связано, по-видимому,

с тем, что при небольших значениях концентрации примеси в растворе, примесь в кристалл не входит, отталкивается растущей поверхностью кристалла. И только начиная с некоторого значения концентрации $C_{кр}$, примесь начинает входить в кристалл [8].

У образцов с большим градиентом состава (кривые 3, 5 на рис. 1, а и кривая 2 на рис. 1, б) зависимость $\varepsilon(T)$ имеет вид размытого фазового перехода (сравните с зависимостями $\varepsilon(T)$ для однородных образцов). Обычно размытие фазового перехода в сегнетоэлектрических твердых растворах связывают с локальными отклонениями от среднего микроскопического состава (флуктуации концентрации) [9]. Эти флуктуации концентрации рассматриваются как системы микрообъемов с различным значением ε , т.к. вблизи фазового перехода ε сильно зависит от температуры. Но поскольку эти объемы хаотически распределены, то степень размытия фазового перехода обычно невелика и величину его трудно прогнозировать. В случае же кристаллов с градиентом состава неоднородность создается специально и вид зависимости $\varepsilon(T)$ сильно зависит от величины градиента концентрации примеси в кристалле.

На рис. 2, а, б представлены типичные зависимости ρ_s и γ кристаллов с градиентом примеси и однородных кристаллов ТГС_{0,6}Сел_{0,4} и 0.05 Cr ТГС. Видно, что в случае размытого фазового перехода, т.е. для образцов ТГС (1...0.6)Сел(0...0.4); 0...0.05 Cr ТГС значение ρ_s идет выше, чем у кристаллов с точечным фазовым переходом, соответствующим контрольным образцам ТГС_{0,6}Сел_{0,4}, 0.05 Cr ТГС. Необходимо отметить, что при более низких температурах, чем указано на рис. 2, кривые ρ_s для всех кристаллов совмещаются.

Пирозлектрический коэффициент у кристаллов с градиентом состава при $T_{комн}$ выше, чем у контрольных кристаллов (рис. 2, а). Связано это, по-видимому, с тем, что в результате закономерно-неоднородного распределения примеси в кристалле возрастает его униполярность [10]. Так, коэффициент униполярности, определяемый по формуле [11]

$$k = (S^+ - S^-) / (S^+ + S^-) \cdot 100 \%,$$

где S^+ и S^- – суммарная площадь положительной и отрицательной компонент доменной структуры, оказался выше на 20–40 % у неоднородных кристаллов, чем у таких же однородных.

Таким образом, показано, что свойства кристаллов с градиентом концентрации примеси отличны от свойств кристаллов с однородным распределением примеси. Это связано, по-видимому, с существованием в неоднородном кристалле областей с различными сегнетоэлектрическими параметрами (T_c , ε , ρ_s), которые изменяются в зависимости от температуры. Поэтому это дает возможность в результате задания соответствующего закона пространственной

неоднородности получать кристаллы с заранее заданными свойствами.

Кроме того, неоднородное распределение примеси в кристалле сегнетоэлектрике стабилизирует направление спонтанной поляризации. Все это позволяет надеяться на широкое использование таких кристаллов в качестве активных элементов для пиро- и пьезодатчиков.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Воронов В.В., Осико А.В., Осико В.В., Прохоров Л.М. // Доклады АН СССР. 1984. Т. 276. № 4. С. 870-873.
- [2] Лоренцс Ю.Э., Ролов Б.Н., Пантелеев А.Б. // Изв. АН Латв. ССР. Сер. физ. и техн. наук. 1988. № 3. С. 56-61.
- [3] Беляев А.Д., Буйнов Н.С. // Деп. в ВИНТИ. 5554-В87.
- [4] Беляев А.Д., Бохан Ю.И., Буйнов Н.С., Михневич В.В. // Деп. ВИНТИ 3170-В88.
- [5] Гелясин А.Е., Михневич В.В., Сарасеко М.Н., Трофимович Л.И. // Сб. „Научно-технические достижения“, ВИМИ. 1989. № 1. С. 972-1111.
- [6] Didriksons G.T., Pfeiffer H. // Phys. Status. solidi. 1982. V. 71. N 1. P. 169-178.
- [7] Авт. свид. СССР № 1403670.
- [8] Аладьев С.И. // Инженерно-физический журнал. 1986. Т. 50. № 5. С. 806-810.
- [9] Ролов Б.Н., Юркевич В.Э. Физика размытых фазовых переходов. РГУ, 1983. 318 с.
- [10] Кудзин А.Ю., Юдин С.П., Панченко Т.В. // ФТТ. 1977. Т. 19. № 14. С. 1218-1220.
- [11] Романюк Н.А., Желудев И.С. // Кристаллография. 1960. Т. 5. № 3. С. 403-408.

Витебское отделение
института физики
твёрдого тела и
полупроводников
АН Беларуси

Поступило в Редакцию
30 декабря 1991 г.