

05.2;05.3;06;12

Диэлектрические свойства кристаллов триглицинсульфата с периодическим послойным изменением концентрации примеси

© И.Ф. Кашевич

Институт технической акустики АН Беларуси, Витебск

Поступило в Редакцию 24 ноября 1997 г.

Рассматриваются вопросы, связанные с влиянием неоднородного распределения примеси на свойства сегнетоэлектрических водорастворимых кристаллов. На примере кристаллов триглицинсульфата со специально созданным периодическим послойным распределением примеси ионов хрома показано, что свойства таких кристаллов (диэлектрическая проницаемость, спонтанная поляризация, пьезокоэффициент) отличаются от свойств кристаллов триглицинсульфата со случайным образом распределенной примесью, а также зависят от периода структуры неоднородных кристаллов.

Свойства сегнетоэлектрических кристаллов и применение их в качестве пьезо- и пироактивных элементов сильно зависят от степени их униполярности и сохранения устойчивости такого состояния. В свою очередь, в появлении униполярности и закреплении определенной доменной структуры в сегнетоэлектрических кристаллах с примесями большую роль должно играть неравномерное распределение примеси [1,2]. Например, известно, что доменная структура некоторых сегнетоэлектрических кристаллов во многих отношениях повторяет конфигурацию слоев роста [3,4]. В этой связи представляет интерес исследовать свойства сегнетоэлектрических кристаллов с целенаправленно сформированным закономерно-неоднородным распределением примеси. В данной статье представлены результаты исследования диэлектрических свойств кристаллов триглицинсульфата (ТГС) с периодическим послойным изменением концентрации примеси ионов хрома Cr^{3+} в зависимости от величины слоев с одинаковой концентрацией примеси (периода).

Кристаллы ТГС с периодическим послойным изменением концентрации примеси ионов Cr^{3+} были получены путем периодического наложения в процессе роста кристаллов из растворов, содержащих примесь, низкочастотных колебаний (вибраций) амплитудой 3 мм и частотой 20 Hz, увеличивающих скорость роста в 3–4 раза [5,6]. Поскольку коэффициент распределения примеси для ТГС меньше единицы, то для таких кристаллов при увеличении скорости роста наблюдается уменьшение вхождения примеси в кристалл [7]. При периодическом наложении вибраций на растущий кристалл периодически изменялась скорость роста, а следовательно, и вхождение примеси в кристалл. Концентрация примеси между слоями изменялась незначительно, примерно на $0.5\text{--}0.8 \cdot 10^{-3}$ wt.%. Период определялся временем роста кристалла в определенном режиме — динамическом или статическом. Были выращены неоднородные кристаллы с периодом от 30 до 250 μm . Одновременно при выращивании неоднородных полосчатых кристаллов выращивались из тех же растворов контрольные кристаллы со случайным образом распределенной примесью в статическом режиме (без наложения вибраций) и в динамическом режиме (с постоянным наложением вибраций). Из выращенных неоднородных и контрольных кристаллов ТГС с примесью ионов хрома перпендикулярно полярной оси c вырезались пластинки, на которые методом напыления наносились алюминиевые электроды таким образом, чтобы вектор поляризации был перпендикулярен слоям с различной концентрацией примеси. Исследования с помощью моста E7-8 температурные зависимости диэлектрической проницаемости ϵ , по измерениям петли гистерезиса — спонтанная поляризация P_s и коэффициент униполярности k . Пироэлектрические измерения проводились динамическим методом на частоте 20 Hz. В качестве эталонного пироприемника использовались пластинки монокристаллического ТГС с примесью $L - \alpha$ -аланина с известными свойствами.

Характерные кривые зависимостей $\epsilon(T)$ и $P_s(T)$ выращенных кристаллов представлены на рис. 1. Кривые 1, 1' и 2, 2' на этом рисунке относятся к контрольным кристаллам, выращенным с постоянным воздействием вибраций и в статическом режиме соответственно. Из рис. 1 видно, что свойства кристаллов с послойным периодическим распределением примеси зависят от размера периода. Для неоднородных кристаллов с размером периода от 60 до 150 μm наблюдалось уменьшение значений P_s и ϵ_{max} при $T_{\epsilon \text{max}}$, размытие диэлектрического пика, $T_{\epsilon \text{max}}$ сдвигалась в сторону высоких температур на 1.5–3°C, а также

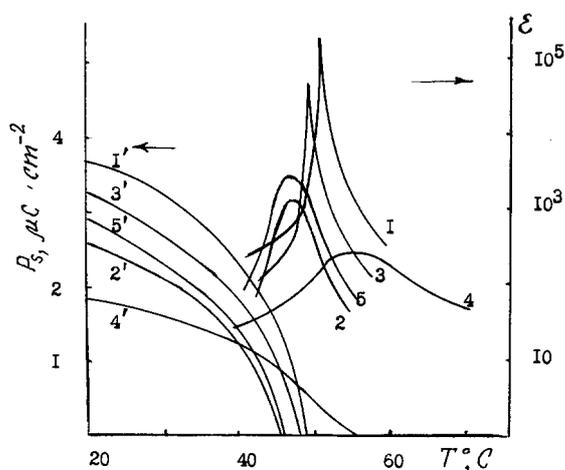


Рис. 1. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости и спонтанной поляризации кристаллов триглицинсульфата с периодическим послойным изменением концентрации примеси ионов хрома с разным периодом ($3, 3'$ — меньше $60 \mu\text{m}$, $5, 5'$ — больше $150 \mu\text{m}$, $4, 4'$ — от 60 до $150 \mu\text{m}$) и контрольных кристаллов, выращенных с постоянным наложением вибраций ($1, 1'$) и в статическом режиме ($2, 2'$).

увеличивалась область существования сегнетоэлектрического состояния (рис. 1, кривые $4, 4'$). Зависимости $\varepsilon(T)$ и $P_s(T)$ образцов со слоями регулярной структуры выше $150 \mu\text{m}$ (рис. 1, кривые $5, 5'$) были подобны зависимостям $\varepsilon(T)$, $P_s(T)$ контрольных кристаллов, выращенных в статическом режиме. У них наблюдалось также снижение ε_{max} , но $T_{\varepsilon \text{max}}$ сдвигалась на $0.5-1^\circ\text{C}$ в сторону низких температур. Из-за незначительного вхождения примеси в кристалл и более однородной структуры [6] зависимость $\varepsilon(T)$ и $P_s(T)$ контрольных кристаллов, выращенных при постоянном воздействии вибраций и неоднородных кристаллов с периодом менее $60 \mu\text{m}$ (рис. 1, кривые $3, 3'$) были почти аналогичны зависимостям $\varepsilon(T)$ и $P_s(T)$ кристаллов чистого ТГС. Различие свойств неоднородных кристаллов и контрольных связано, по-видимому, с тем, что в неоднородных кристаллах с периодическим последовательным изменением концентрации примеси существует некоторый регулярный

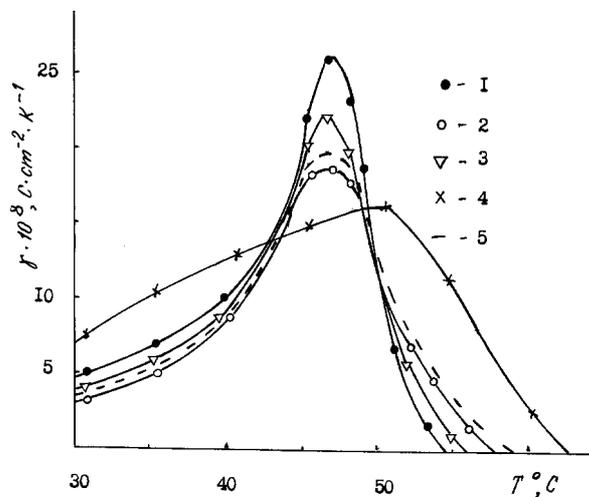


Рис. 2. Температурная зависимость пирокoeffициента кристаллов триглицин-сульфата с периодическим послойным изменением концентрации примеси ионов хрома с разным периодом (3 — меньше $60 \mu\text{m}$, 5 — больше $150 \mu\text{m}$, 4 — от 60 до $150 \mu\text{m}$) и контрольных кристаллов, выращенных с постоянным наложением вибраций (1) и в статическом режиме (2).

градиент примеси, который формирует в кристалле в направлении градиента значительные внутренние поля [8]. Этот фактор в таких кристаллах является более сильным по сравнению со структурными нарушениями, вызванными введением примеси, и поэтому интервал существования сегнетофазы, т.е. $T_{\varepsilon \text{ max}}$, сдвигается у неоднородных кристаллов в сторону высоких температур [9], а также уменьшается доля переполаризующегося объема, т.е. уменьшается P_s .

О стабильном униполярном состоянии, возникающем при неоднородном введении примеси, свидетельствует и тот факт, что серия нагреваний (до 90°C) и охлаждений с переходом через точку T_c практически не изменяла коэффициент униполярности неоднородных кристаллов, в то время как k кристаллов, легированных случайным образом, резко уменьшался.

Зависимость пирокoeffициента γ от температуры для кристаллов с послойным периодическим распределением концентрации примеси

ионов Cr^{3+} с размером слоев от $60 \mu\text{m}$ до $150 \mu\text{m}$ была подобна зависимости $\gamma(T)$ кристаллов ТГС, легированных L - α -аланином, устойчивое униполярное состояние которых достигается за счет существования в кристаллах высокого внутреннего поля смещения E_{in} , создаваемого однонаправленными непереворачиваемыми диполями глицина [10] (рис. 2). Нагревание исследуемых образцов с неоднородным распределением примеси выше T_c не снижало существенно величину γ при температуре 20°C . Для таких же контрольных образцов наблюдалось резкое уменьшение γ при $T = 20^\circ\text{C}$.

Зависимость свойств кристаллов с послойным периодическим изменением концентрации примеси от размеров периода структуры нужно, по-видимому, связать с влиянием дефектной структуры на доменную. Особенно эффективно это влияние в нашем случае проявилось, когда размеры слоев с различной концентрацией примеси были сравнимы со средними размерами доменов исследуемых кристаллов (50 – $150 \mu\text{m}$). При исследовании методом нематических жидких кристаллов [10] доменной структуры неоднородных кристаллов ТГС было установлено, что в образцах с периодом структуры от 60 до $150 \mu\text{m}$ вдоль оси образуется довольно упорядоченная по слоям с различной концентрацией примеси доменная структура. Для кристаллов с периодом структуры менее $60 \mu\text{m}$ и более $200 \mu\text{m}$, а также для контрольных кристаллов были характерны неупорядоченные линзовидные домены, размер которых не превышал $30 \mu\text{m}$.

Таким образом, доменная структура и свойства кристаллов ТГС с периодическим послойным изменением концентрации примеси ионов хрома во многом определяются размером периода примесной структуры.

Список литературы

- [1] *Eisner J.* // *Ferroelectrics*. 1974. V. 8. P. 621–627.
- [2] *Донцова Л.И., Тихомирова Н.А., Булатова Л.Г.* // *Кристаллография*. 1988. Т. 33. № 2. С. 450–456.
- [3] *Александровский А.Л., Казарян Л.М., Русян П.П.* // *Изв. АН Армянской ССР. Физика*. 1981. Т. 16. С. 380–384.
- [4] *Nai-Ben Ming, Jing-Fen Hong, Duan Feng.* // *J. of Materials Science*. 1982. V. 17. P. 1663–1670.
- [5] *Клубович В.В., Михневич В.В., Толочко Н.К.* // *Кристаллография*. 1984. Т. 20. № 4. С. 822–824.

- [6] *Иона Ф., Ширане Д.* Сегнетоэлектрические кристаллы. М.: Мир, 1965. С. 416–430.
- [7] *Андреев Г.А.* Кристаллография. 1967. Т. 12. С. 104–107.
- [8] *Антипов В.В., Блистанов А.А., Сорокин Н.Г.* // Кристаллография. 1985. Т. 30. № 4. С. 734–738.
- [9] *Keve E.T., Вye K.L., Whipps P.W., Annis A.D.* // *Ferroelectrics*. 1971. V. 3. P. 39–48.
- [10] *Тихомирова Н.А., Гинзберг А.В., Донцова Л.И.* // ФТТ. 1986. Т. 28. № 10. С. 3055–3059.