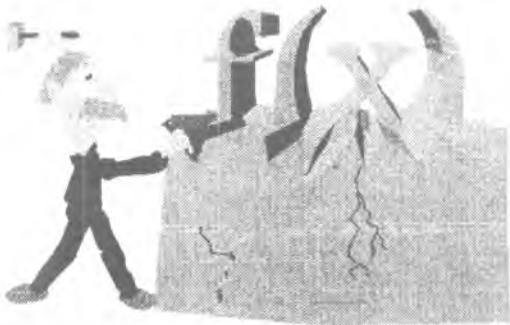


# АКТУАЛЬНЫЯ ПРАБЛЕМЫ

*фізікі,  
матэматыкі,  
інфарматыкі*



С. В. Ярмолинская, Л. Н. Марголин

## ИЗМЕНЕНИЕ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ В ПРОЦЕССЕ МОДИФИКАЦИИ КРИСТАЛЛОВ TGS

Известно, что модификация кристаллов триглицинсульфата (TGS) в процессе выращивания осуществляется с целью направленного создания в этих кристаллах определённой доменной и дефектной структуры.

Цель – изучение диэлектрических свойств (слабые и сильные электрические поля) модифицированных кристаллов TGS. В качестве модификаторов использовались как примеси внедрения (ионы  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Mo}^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ), так и замещения (L- $\alpha$ -аланин):

а) Слабые поля. Для всех исследованных кристаллов, диэлектрическая проницаемость  $\epsilon$  обнаруживает резкую аномалию в области температуры фазового перехода. В сегнетоэлектрической области при температурах (20–45)°C для кристаллов TGS, легированных ионами  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Li}^+$  с увеличением температуры  $\epsilon$  возрастает сравнительно медленно. Для кристаллов, содержащих L- $\alpha$ -аланин, в этом температурном интервале происходит монотонное увеличение  $\epsilon$ . В параэлектрической области (выше температуры фазового перехода  $T_c$ ) диэлектрическая проницаемость медленно уменьшается с возрастанием температуры.

Как показали исследования, значения  $\epsilon$  при 20°C, вблизи температуры фазового перехода и при 70°C отличаются для различных модифицированных кристаллов и зависят от вида примеси, пирамиды и температуры роста кристаллов (табл. 1).

Таблица 1

Кристалл	Содержание примесей в растворе, моль %	Температура роста, °C	Пирамида	$\epsilon, 10^3$			$T_c, ^\circ\text{C}$
				при 20°C	при $T_c$	при 70°C	
TGS+Ni	30Ni	32	1 0 0	0,080	5,31	0,360	49
			1 1 0	0,120	13,36	0,395	
TGS+Li	30Li	32	1 0 0	0,042	5,19	0,365	49,1
			1 1 0	0,046	7,28	0,375	
0,1LATGS	10 L- $\alpha$ -аланин	32	0 0 1	0,023	3,03	0,125	49,6
			1 1 0	0,019	5,70	0,119	
			1 0 1	0,021	2,75	0,113	
		15	0 0 1	0,043	2,01	0,120	
			1 0 1	0,021	2,75	0,113	
0,3LATGS	30 L- $\alpha$ -аланин	15	1 1 0	0,032	7,58	0,140	49,8
			1 0 1	0,021	0,70	0,120	
TGS, Mo	10 Mo 30 Mo	35	1 1 0	0,065	8,89	0,390	48,9
				0,033	4,26	0,178	

Выше температуры  $T_c$  для всех исследованных модифицированных кристаллов выполняется закон Кюри–Вейсса. Значения температуры Кюри ( $T_c$ ) и температуры Кюри–Вейсса отличаются  $\approx 0,2^\circ$ .

Средние значения постоянной Кюри–Вейсса равны  $(3000 \pm 150)^\circ\text{C}$ , а отношение тангенсов углов наклонов  $\varepsilon^{-1}$  в сегнетофазе к наклону линий в параэлектрической фазе составляет  $\approx (1,9-2,6)$ . Данные параметры соответствуют величинам, характеризующим кристаллы с фазовым переходом II рода.

б) **Сильные поля.** Как показали проведенные исследования, в сильных электрических полях величина диэлектрической проницаемости нелинейно изменяется с увеличением поля ( $E_{\dots}$ ).

Характер зависимости  $\varepsilon(E_{\dots})$  во многом зависит от вида и содержания примеси и температуры роста кристалла. Так, кристаллы TGS, выращенные при  $32^\circ\text{C}$  с добавлением 10 моль % L- $\alpha$ -аланина, имеют значительно более высокие значения  $\varepsilon_{\text{max}}$ , которые достигаются в полях  $\sim 0,2\text{кВ/см}$ . У кристаллов TGS с добавлением двойных примесей Cu-Ni, K-Na, кривые зависимостей  $\varepsilon(E_{\dots})$  в максимуме более размыты, причем примесь K-Na приводит к некоторому уменьшению  $\varepsilon_{\text{max}}$  (в сравнении с примесью Cu-Ni) и смещению его в сторону больших значений  $E_{\dots}$ .

Существенное влияние на нелинейные свойства кристаллов TGS оказывает L- $\alpha$ -аланин и температура роста кристаллов (табл. 2).

Таблица 2

Кристалл	Содержание примесей в растворе, моль %	Температура роста, $^\circ\text{C}$ .	Пирамида	$\varepsilon_{\text{нач}} \cdot 10^3$	$\varepsilon_{\text{max}} \cdot 10^3$	$E_n$ , кВ/см	$E_{\text{стmax}}$ , кВ/см	$\Delta\varepsilon_{\text{нач}}$	$N_{\dots} \cdot 10^{-2}$ см/В
LATGS	10 L- $\alpha$ -аланин	15	0 0 1	0,082	5,98	1,25	2,42	10,3	0,03
			1 1 0	0,042	12,80	0,20	0,50	—	0,62
		32	0 0 1	0,101	19,90	0,30	3,80	—	0,05
	30 L- $\alpha$ -аланин	15	1 1 0	0,074	46,50	0,10	1,10	120	0,57
			0 0 1	0,050	0,54	3,10	5,80	—	0,002
		52	0 0 1	0,039	2,90	0,65	3,20	—	0,022
TGS+K, Na	6K, Na	32	1 1 0	0,013	6,60	1,00	2,50	—	0,20
			0 0 1	0,525	11,0	—	0,76	398	0,028
		52	1 1 0	0,043	25,60	—	0,32	360	1,86
			0 0 1	0,574	2,90	—	0,32	419	0,016
TGS+ Cu, Ni	1 Cu-Ni	32	1 1 0	0,082	34,90	0,30	0,31	352	1,37
			0 0 1	0,071	19,40	0,45	0,48	95,0	0,57
	6 Cu-Ni	32	1 1 0	0,040	23,40	0,45	0,48	573	1,22
			0 0 1	0,490	13,60	0,42	0,43	480	0,065
		52	1 1 0	0,088	18,30	0,68	0,39	29,0	0,53
			0 0 1	0,098	19,0	0,42	0,57	338	0,34
TGS, Mo	10 Mo	35	1 1 0	0,045	7,5	0,16	0,80	—	0,21
	30 Mo			0,021	2,8	0,14	1,2	—	0,11

Увеличение содержания L- $\alpha$ -аланина приводит к снижению значений  $\varepsilon_{\text{max}}$  и увеличению пороговых полей ( $E_n$ ). Исследования полевой зависимости  $\varepsilon(E_{\dots})$ , проведенные как при увеличении поля, так и при последующем уменьшении показали,

что для всех модифицированных кристаллов TGS отмечается гистерезис в зависимостях  $\epsilon(E_+)$ , который определяется и вводимой примесью, и температурой выращивания кристаллов.

В ходе зависимостей  $\epsilon(E_+)$  образцов модифицированных кристаллов наблюдаются значительные различия и по пирамидам роста (001) и (110).

По значениям  $\epsilon_{нач}$ ,  $\epsilon_{max}$ ,  $E_{сmax}$  рассчитана нелинейность исследованных кристаллов (табл.2). Исследования показали, что для всех кристаллов образцы из пирамиды роста (001) обладают меньшим коэффициентом нелинейности, т. е. в этой пирамиде кристаллы более «сегнетожесткие».

Наблюдаемые отличия в диэлектрических свойствах исследованных модифицированных кристаллов TGS связаны с изменением подвижности доменных стенок, которое достигается за счет введения в кристалл дефектов различной природы. Варьируя содержание различных примесей и изменяя температуру роста кристаллов можно получать кристаллы группы TGS с необходимыми сегнетоэлектрическими параметрами.

**Е. И. Макарова, С. А. Василевский**

## **ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОНОКРИСТАЛЛОВ TGS И DTGS, ЛЕГИРОВАННЫХ L-ВАЛИНОМ**

Современная техника непрерывно требует создания новых сегнетоэлектрических материалов, удовлетворяющих жестким физико-техническим требованиям. В связи с этим проблема получения сегнетоэлектриков с заранее заданными оптимальными характеристиками и исследования их физических свойств стала постоянным и главным условием быстрого развития целого комплекса инженерно-физических исследований.

Среди сегнетоэлектриков важную роль играют кристаллы семейства триглицинсульфата (TGS). Они привлекают к себе внимание благодаря двум особенностям: близостью температуры фазового перехода к комнатной и возможностью выращивания больших, совершенных монокристаллов из водных растворов. В настоящее время TGS является одним из основных материалов для создания активных элементов пьезоэлектрических преобразователей.

Однако кристаллы TGS имеют ряд существенных недостатков, которые ограничивают их применение: наряду с высоким пиро-коэффициентом имеет место значительная его нестабильность, а также температурная деполяризация кристалла. Введение L- $\alpha$ -аланина улучшает стабильность, но при этом значительно увеличиваются внутренние поля, что затрудняет применение таких кристаллов.

Для использования кристаллов TGS применительно к задачам СВЧ-диапазона был выбран другой лиганд L-валин- $\{(\text{CH}_3)_2\text{CH}.\text{CH}(\text{NH}_2)\text{CO}_2\text{H}\}$ , относящийся к той же группе аминокислот, что и L- $\alpha$ -аланин.

В работе исследованы диэлектрические свойства кристаллов TGS легированных L-валином — LVTGS, а также диэлектрические свойства дейтерированных