

ПИРО- И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОНОКРИСТАЛЛОВ ТРИГЛИЦИНСУЛЬФАТА С АЛАНИНОМ (АТГС)

Г. Т. ГАЛСТЯН

Изложены результаты исследования монокристаллов ТГС, легированных α -аланином. Оптимальное содержание примеси (0,05%) создает внутреннее поле смещения в 15 кВ/см и размывает фазовый переход, расширяя рабочий диапазон применения этих монокристаллов до 60°C.

Стабилизация монокристаллического состояния водородосодержащих сегнетоэлектриков осуществляется различными способами. Наиболее устойчивые результаты достигаются:

- а) закреплением доменов, ориентированных во внешнем электрическом поле, радиационными дефектами, вызванными γ -облучением [1];
- б) легированием выращиваемых в сегнетофазе монокристаллов металлическими [2, 3] и органическими [4] примесями.

Принципиальным преимуществом способа (а) является возможность получения заданной доменной конфигурации. Способ (б) применяется для получения монокристаллов по объему монокристаллов.

Механизм воздействия легирующей примеси различен для лигандов различных типов. При легировании медью неспаренный электрон иона Cu^{2+} взаимодействует с двумя эквивалентно расположенными атомами азота, обладающими ядерным спином I, и образует с ними хелатное соединение [2]. Ростовое введение ионов Cr^{3+} формирует кластер, в который входят глицины II и III и два SO_4 -тетраэдра [5]. По характеру расположения в решетке примеси Cu^{2+} и Cr^{3+} относятся к примесям типа внедрения, что обуславливает некоторую нерегулярность их размещения и сравнительно небольшую ($3\div 4$ кВ/см) величину собственного поля смещения, действующего на реверсируемый полярный мотив.

Лучших результатов следует ожидать от использования примесей типа замещения. Замещение исходного реверсируемого полярного мотива другим мотивом, близким по структуре, но нереверсируемым, и составляет смысл такого замещения. В ТГС таким мотивом является дипольный ион $NH_3^+ CH_2COO^-$ глицина I, смещение группы NH_3^+ относительно зеркальной плоскости которого играет существенную роль в переполаризации [6]. Фиксация положения группы NH_3^+ по одну из сторон зеркальной плоскости может быть произведена нарушением симметрии связей с центральным атомом углерода в группе CH_2 , что и было показано посредством замещения глицина I α -аланином [4].

Монокристаллы α -аланина являются пироэлектрическими с классом симметрии C_{2v}^9 при 20°C [7]*. Молекула аланина больше молекулы глици-

* В. Л. Юриным было обращено наше внимание на то, что ранее [8] раствор α -аланина с успехом использовался для избирательного травления доменов в ТГС. Возможно, что поиск стабилизирующих лигандов через травящие свойства их растворов окажется действенным методом применительно к сегнетоэлектрикам с недостаточно изученной структурой

на и ее вхождение в решетку создает направленное по полярной оси поле напряжений, ориентирующее соседние молекулы глицина I и таким образом формирующее большие монодоменные участки. Количество вошедшей примеси определяет величину внутреннего смещающего поля, т. е. в конечном итоге устойчивость монодоменного состояния к внешним воздействиям. Наличие этого смещающего поля размывает фазовый переход, увеличивая температурный интервал существования полярной фазы в ТГС.

Поскольку температурный диапазон пироэлектрических рабочих тел из ТГС ограничен величиной $T_c \approx 50^\circ\text{C}$, нами была исследована возможность расширения этого диапазона за счет размывания перехода. По данным [9] повышенное (до 2%) содержание лигандов увеличивает T_c на 13°C . При этом указывалось, что вхождение примесей возрастает с ростом ее концентрации в маточном растворе.

Нами изучались монокристаллы АТГС, выращенные из растворов, содержащих соответственно 10, 20, 40 и 60% α -аланина относительно веса соли ТГС, методом снижения температуры от $43,3$ до $28,7^\circ\text{C}$ за время примерно 550 часов. Количество аланина, вошедшего в решетку, определялось методом бумажной хроматографии (точность—1%).

Для указанных условий роста нами не было найдено монотонной зависимости количества лигандов, вошедших в решетку, от концентрации в растворе (см. таблицу). По-видимому, для каждой концентрации харак-

Таблица

% аланина в растворе	0	10	20	40	60
% аланина в монокристаллах	0	0,01	0,03	0,05	0,025
Температура Кюри, $^\circ\text{C}$	50,4	51,1	52,1	53,3	52,0

терны и должны устанавливаться свои оптимальные режимы роста. В использованном режиме примесь входит в решетку максимально при концентрации в растворе $\sim 40\%$. Это подтверждается и результатами исследования пиро- и диэлектрических свойств.

Нами изучались 3–5 образцов каждой концентрации. На рис. 1–4 приведены усредненные результаты. Пироэлектрический коэффициент измерялся статическим методом [10] с погрешностью $\pm 10\%$. Температура измерялась с точностью $\pm 0,3^\circ\text{C}$, а диэлектрическая проницаемость — мостом Р-551 на частоте 50 μz в поле 5 в/см .

Рассчитанные значения обратной диэлектрической проницаемости $1/\epsilon$ показывают (см. рис. 1), что для всех легированных образцов вполне удовлетворительно выполняется закон двойки. Смещение температуры перехода для концентрации лиганда 0,05% не превышает 3°C .

Размытие перехода иллюстрируется зависимостью $\gamma(T)$ (рис. 2). Для образцов, выращенных из 40% раствора, заметная пироактивность сохраняется до температур выше 90°C . После 70°C эта пироактивность, возможно, обусловлена собственными пироэлектрическими свойствами аланина.

Отметим, что величина пирокoeffициента при 60°C равна его значению при комнатной температуре.

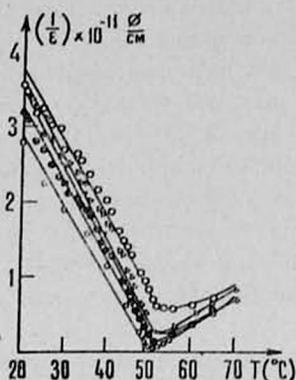


Рис. 1.

Рис. 1. Температурная зависимость обратной диэлектрической проницаемости для монокристаллов АТГС. Содержание примеси: □ — 0%, ● — 0,01%, × — 0,025%, Δ — 0,03%, ○ — 0,05%.

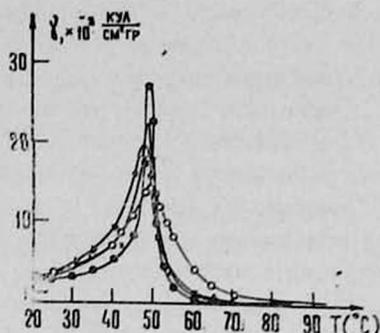


Рис. 2.

Рис. 2. Температурная зависимость пирокoeffициента для монокристаллов АТГС. Содержание примеси: ● — 0,01%, × — 0,025%, Δ — 0,03%, ○ — 0,05%.

Интегрированием $\gamma(T)$ была получена зависимость $P_S(T)$ (рис. 3). Измерение P_S при 20°C по петлям диэлектрического гистерезиса дало одни и те же значения для образцов с концентрацией аланина 0,01, 0,025 и 0,03%. Поле смещения образцов в этом случае достигало 6—8 кВ/см. Для образцов с концентрацией 0,05% насыщенных петель получить не удалось. Сравнение зависимости $P_S(T)$ для этих кристаллов с зависимостью

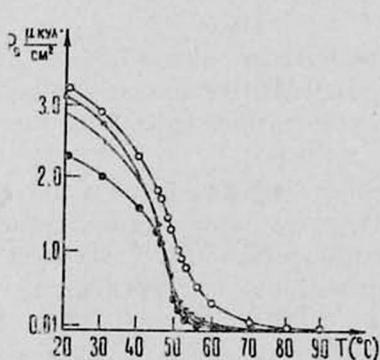


Рис. 3.

Рис. 3. Температурная зависимость спонтанной поляризации для монокристаллов АТГС. Содержание примеси: ● — 0,01%, × — 0,025%, Δ — 0,03%, ○ — 0,05%.

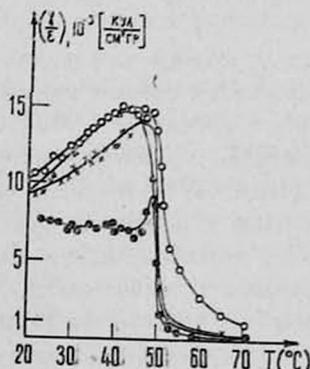


Рис. 4.

Рис. 4. Температурная зависимость отношения γ/ϵ для монокристаллов АТГС. Содержание примеси: ● — 0,01%, × — 0,025%, Δ — 0,03%, ○ — 0,05%.

$P_S(T)$ для чистого ТГС (на рис. 3 не приведена) в рамках термодинамической теории Гинзбурга-Девоншира показывает, что введение 0,05% примеси эквивалентно наложению поля в 15 кВ/см.

Для прикладных целей пироактивные материалы характеризуются критерием γ/ϵ (рис. 4), соответствующим выходу пироэлектрических чувствительных элементов по напряжению. Как видно из рис. 4, легирование ТГС позволяет увеличить температурный диапазон его применения на уровне 0,2 до 65°C.

Автор приносит благодарность сотрудникам кафедры физики кристаллов МГУ В. К. Новику и Н. Д. Гавриловой за участие в эксперименте и обсуждение результатов.

Институт физических исследований АН АрмССР

Поступила 1.XII.1975

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Юрин, И. С. Желудев. Изв. АН СССР, сер. физ., 28, 726 (1964).
2. В. А. Юрин. Кандидатская диссертация, Институт кристаллографии АН СССР, М., 1964.
3. А. М. Савинов и др. Изв. АН СССР, сер. физ., 34, 2601 (1970).
4. P. J. Lock. Appl. Phys. Lett., 19, 390 (1971).
5. S. Warlak et al. Acta Phys. Pol., A46, 175 (1974).
6. Я. Станковский. Тезисы докладов VIII Всесоюзной конференции по сегнетоэлектричеству, Ужгород, 1974, ч. 2, стр. 8.
7. Н. Д. Гаврилова. Кристаллография, 10, 114 (1965).
8. В. А. Мелешина. Кандидатская диссертация, Институт кристаллографии, М., 1967.
9. K. L. Вус et al. Ferroelectrics, 4, 253 (1972).
10. В. К. Новик и др. Электронная техника, сер. 14, Материалы, вып. 1, 167 (1969).

ԱՂԱՆԻՆՈՎ ՏՐԻԳԼԻՑԻՆՍՈՒԼՅԱՏԻ (ԱՏԴՑ) ՄՈՆՈՔՐԻՏԻՆՆԵՐԻ ՊԻՐՐ-Ե ԴԻԷԼԵԿՏՐԻԿԱԿԱՆ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Գ. Տ. ԳԱԼՍՏՅԱՆ

Բերված են α -ալանին պարունակող տրիգլիցինսուլֆատի (ТГС) մոնոքրիստալների հետազոտության արդյունքները: Ցույց է տրված, որ խառնուրդի օպտիմալ պարունակությունը (0,05%) ստեղծում է ներքին շեղման դաշտ ~ 15 կվ/սմ և տեղաշարժում է ալդ բյուրեղի T_C -ն մինչև 60°C, դրանով իսկ ընդլայնելով բյուրեղի կիրառության աշխատանքային տիրույթը:

PYRO-AND DIELECTRIC PROPERTIES OF TRIGLYCINE SULPHATE (TGS) SINGLE CRYSTALS DOPED WITH α -ALANINE

G. T. GALSTYAN

The results of the investigation of triglycine sulphate (TGS) single crystals doped with α -alanine are reported. It is shown that the optimum concentration (0,05%) of the impurity causes the internal bias field 15 kv/cm and shifts T_C of this crystal to 60°C, thus enlarging the application range of the crystal.