

УДК 537.226.4

ПРОЦЕССЫ ПЕРЕКЛЮЧЕНИЯ ТИТАНСОДЕРЖАЩИХ КРИСТАЛЛОВ ТРИГЛИЦИНСУЛЬФАТА

А.А. Шемякин¹, Н.Н. Большакова¹, Е.Н. Гординская²

¹*Тверской государственной университет, Тверь, Россия*

²*Тверская государственная медицинская академия, Тверь, Россия*

Исследованы процессы переключения и диэлектрические свойства титаносодержащих кристаллов триглицинсульфата (ТГС:Ti³⁺) в широком интервале температур, включающем точку фазового перехода. Установлено, что величины диэлектрической проницаемости и коэрцитивного поля кристаллов ТГС:Ti³⁺ выше, а переключаемой поляризации ниже, чем аналогичные для беспримесного ТГС.

Ключевые слова: *титаносодержащие кристаллы триглицинсульфата, процессы переключения, диэлектрические свойства*

1. Введение. Всё возрастающее применение сегнетоэлектриков в пироэлектрических приемниках и преобразователях инфракрасного излучения требуют создания в них устойчивого монокристаллического состояния. Известно [1], что в большинстве случаев беспримесный ТГС не обладает заметной ростовой униполярностью. Поляризованность, созданная в нем внешним электрическим полем, не является устойчивой и распадается при нагревании образца с переходом через точку Кюри. Для выращивания монокристаллов ТГС в них вводятся различные примеси типов внедрения и замещения [2]. Легирование монокристаллов триглицинсульфата оказывает влияние на их процессы переполяризации, точку фазового перехода и диэлектрические свойства. Целью представленной работы явилось исследование влияния примеси ионов титана на диэлектрические свойства и процессы переполяризации кристаллов триглицинсульфата.

2. Методики эксперимента и объекты исследования. Измерение емкости образцов проводилось с помощью моста переменного тока Е7-4 на частоте 1 кГц [3,4]. Расчет диэлектрической проницаемости (ϵ) осуществлялся по формуле плоского конденсатора:

$$\epsilon = cd(\epsilon_0 S)^{-1}, \quad (1)$$

где $\epsilon = 8,85 \cdot 10^{-12} \text{Ф} \cdot \text{м}^{-1}$, c — измеряемая емкость образца, d — толщина образца, S — площадь контактов.

Процессы переключения кристаллов ТГС:Ti³⁺ изучены с помощью схемы, предложенной Соьером и Тауэром, которая позволяет наблюдать процесс периодической переполяризации в переменных

электрических полях различной частоты. Нелинейная зависимость поляризации от поля, свойственная сегнетоэлектрикам, приводит к диэлектрическому гистерезису, т.е. несовпадению по фазе переключаемой поляризации (P) и электрического поля (E). При изменении поля по синусоидальному закону на экране осциллографа выписывается зависимость $P(E)$, имеющая вид петли диэлектрического гистерезиса. Величина спонтанной поляризации может быть получена линейной экстраполяцией ветви насыщения петли к значению $E=0$.

Для исследованных кристаллов петли гистерезиса получены на частоте 50 Гц. Значения переключаемой поляризации и коэцитивного поля (E_c) рассчитаны по формулам:

$$P = \frac{C_0 \cdot 2U \cdot \sqrt{2}}{S} \cdot y, \quad (2)$$

где C_0 – эталонная емкость, U – напряжение на осциллографе, S – площадь образца, y – отклонение по вертикальной оси осциллографа,

$$E_c = \frac{U \cdot \sqrt{2}}{d}, \quad (3)$$

где d – толщина образца.

В зависимости от условий роста, дефектности кристаллов, а также при некоторых внешних воздействиях симметричность петли гистерезиса может быть нарушена. Если максимальные значения переключаемой поляризации образца в полях противоположного направления не равны друг другу $|P_m^+| \neq |P_m^-|$, то кристалл является униполярным, соответственно униполярной называют петлю гистерезиса, а коэффициент униполярности рассчитывается по формуле:

$$\eta = 2 \frac{\left| |P_m^+| - |P_m^-| \right|}{\left| |P_m^+| + |P_m^-| \right|}. \quad (4)$$

Кроме перечисленных характеристик, пользуются понятием коэффициента прямоугольности петли гистерезиса, определяемого соотношением:

$$K = \frac{P_R}{P_m}, \quad (5)$$

где P_R - остаточная поляризация.

Образцы представляли собой плоскопараллельные пластины полярного (перпендикулярно вектору спонтанной поляризации) среза. Концентрации примеси Ti^{3+} в образцах составляли: $C < 10^{-5}$; (0,16; 0,22; 0,26; 0,30) $\cdot 10^{-3}$ вес. %.

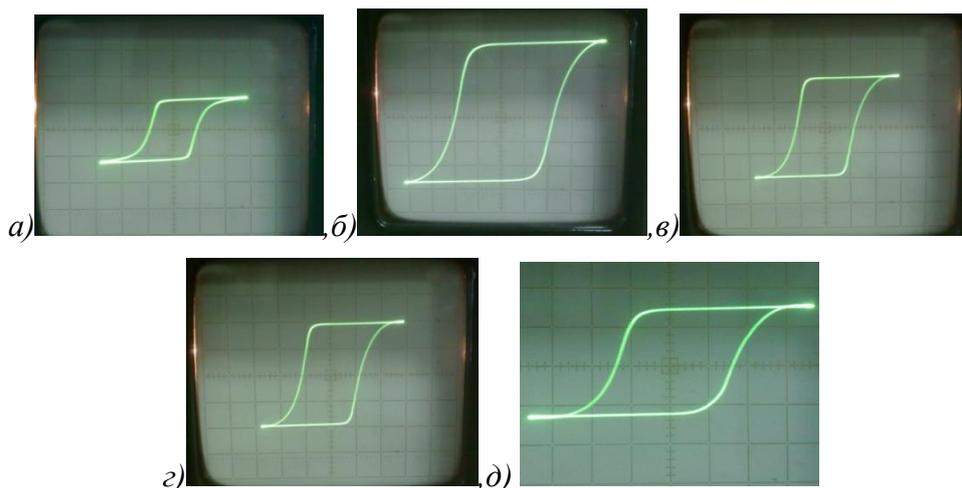
3. Результаты и их обсуждение. Результаты исследования диэлектрических свойств и процессов переключения кристаллов ТГС: Ti^{3+} при комнатной температуре показали, что величины диэлектрической проницаемости для большинства образцов порядка 50. Значения переключаемой поляризации изменяются от $2,3 \cdot 10^{-2}$ до $2,8 \cdot 10^{-2}$ Кл \cdot м $^{-2}$. Коэрцитивные поля имеют тенденцию к уменьшению от $770 \cdot 10^2$ до $510 \cdot 10^2$ В \cdot м $^{-1}$. Соответствующие данные приведены в таблице 1.

Таблица 1.

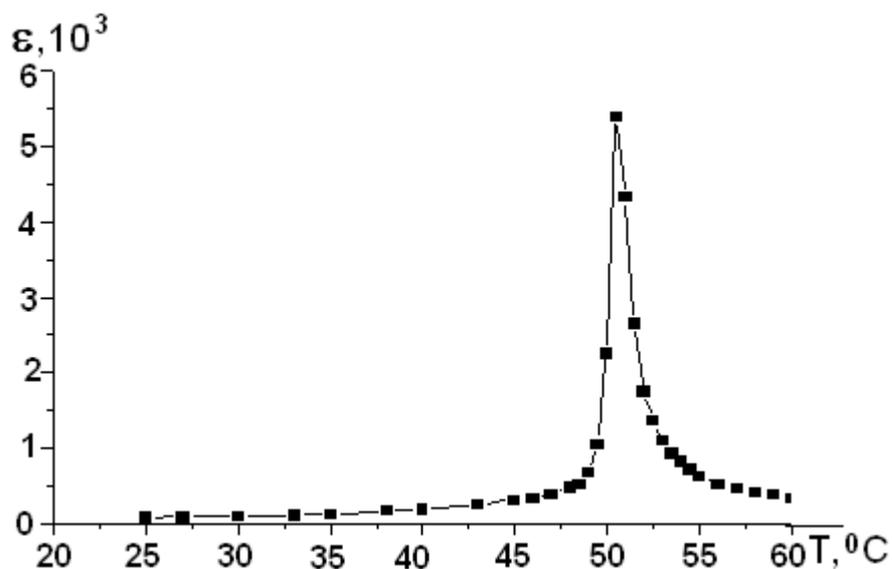
Концентрации примеси Ti^{3+} : С, 10^{-3} вес. %	ϵ	$P, 10^{-2}$ Кл \cdot м $^{-2}$	η	$E_c, 10^2$ В \cdot м $^{-1}$	К
$< 10^{-2}$	90	2,3	0,0	770	1,0
0,16	50	2,5	0,1	360	1,0
0,22	50	2,5	0,0	605	0,9
0,26	40	2,8	0,0	490	1,0
0,30	50	2,8	0,2	510	0,9

На рис. 1 представлены осциллограммы петель диэлектрического гистерезиса для кристаллов ТГС: Ti^{3+} при комнатной температуре. Видно, что для всех исследованных образцов петли диэлектрического гистерезиса прямоугольны и практически не искажены. Незначительная униполярность наблюдается для образца с концентрацией Ti^{3+} $0,30 \cdot 10^{-3}$ вес. %.

На рис.2 представлена температурная зависимость диэлектрической проницаемости для образца ТГС: Ti^{3+} , содержащего меньше 10^{-5} вес. % титана.



Р и с. 1. Осциллограммы петель диэлектрического гистерезиса, полученные для кристаллов ТГС:Ti³⁺: а) $C < 10^{-5}$ вес.%; б) $0,16 \cdot 10^{-3}$; в) $0,22 \cdot 10^{-3}$; г) $0,26 \cdot 10^{-3}$; д) $0,30 \cdot 10^{-3}$



Р и с. 2. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости, полученная для образца кристалла ТГС:Ti³⁺, $C < 10^{-5}$ вес.%

В интервале температур от 25 до 47 °C кривая $\epsilon(T)$ монотонно возрастает. При этом величины ϵ изменяются от 40 до 390. С дальнейшим ростом температуры кривая $\epsilon(T)$ резко возрастает и проходит через максимум при температуре $T=52$ °C. Для остальных образцов кривые $\epsilon(T)$ не имеют существенных отличий. Величины

диэлектрической проницаемости кристаллов ТГС:Ti³⁺ на 25% выше, чем аналогичные для беспримесного ТГС.

В таблице 2 приведены значения ϵ для исследованных образцов при различных температурах и T_{ϵ_m} (температуры, соответствующей максимальному значению диэлектрической проницаемости).

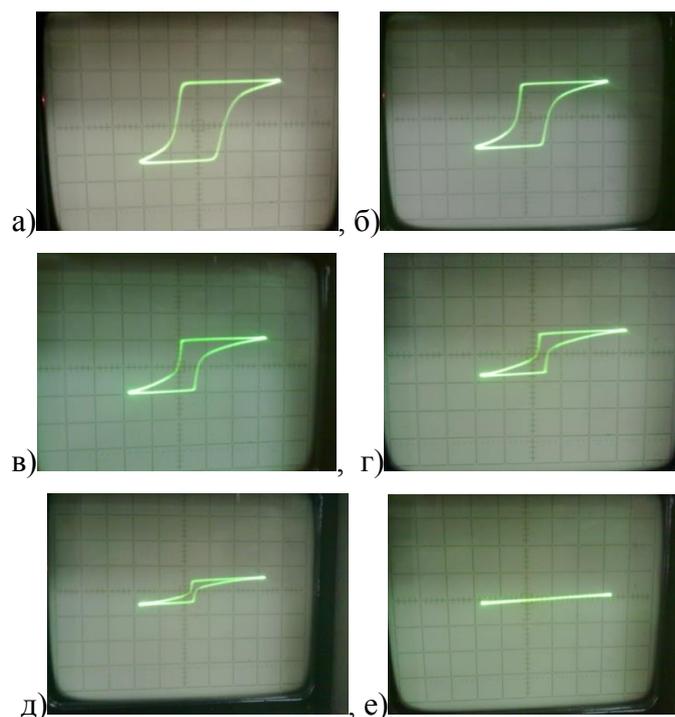
Таблица 2.

Концентрации примеси Ti ³⁺ : C, 10 ⁻³ вес. %	$\epsilon(25^\circ\text{C})$	$\epsilon(47^\circ\text{C})$	$\epsilon_m, 10^3$	$T_{\epsilon_m}, ^\circ\text{C}$
< 10 ⁻²	90	390	5	50
0,16	45	230	9	50
0,22	50	250	10	50
0,26	40	230	10	52
0,30	50	300	10	51

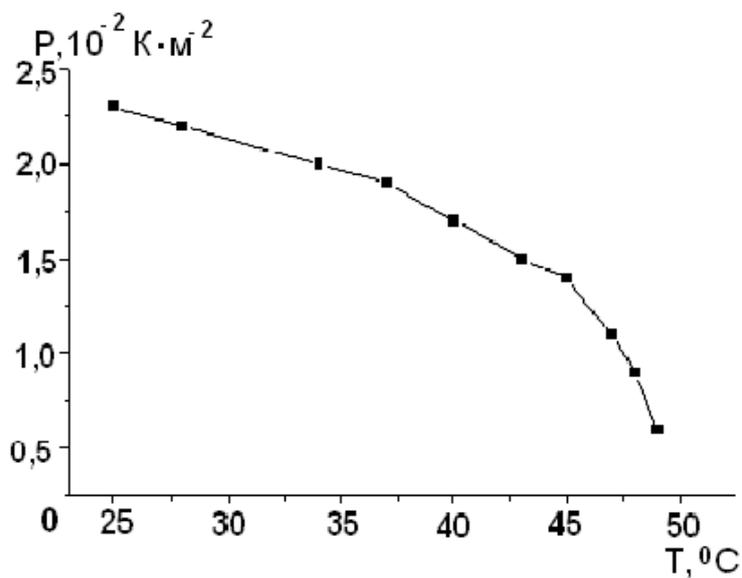
Видно, что с увеличением концентрации примеси Ti³⁺ в образцах максимальные значения диэлектрической проницаемости имеют тенденцию к возрастанию. Положение максимума зависимостей $\epsilon(T)$ на температурной шкале от концентрации примеси титана практически не зависит.

На рис. 3 представлены петли диэлектрического гистерезиса кристаллов ТГС:Ti³⁺ при различных температурах. Видно, что в исходном состоянии при $T = 25^\circ\text{C}$ петля гистерезиса образца ТГС:Ti³⁺ ($C < 10^{-5}$ вес. %) симметрична. С увеличением температуры её форма изменяется и появляется тенденция к перетяжке (рис. 3. б – д). Известно [5,6], что аналогичный вид имеют петли гистерезиса облученных кристаллов и кристаллов с дефектной структурой, созданной неизоморфной примесью.

На рис. 4 приведена температурная зависимость переключаемой поляризации кристалла ТГС:Ti³⁺. Видно, что с увеличением температуры кривая $P(T)$ монотонно убывает. Ход зависимостей $P(T)$ существенно не отличается от известных в литературе для фазовых переходов второго рода.



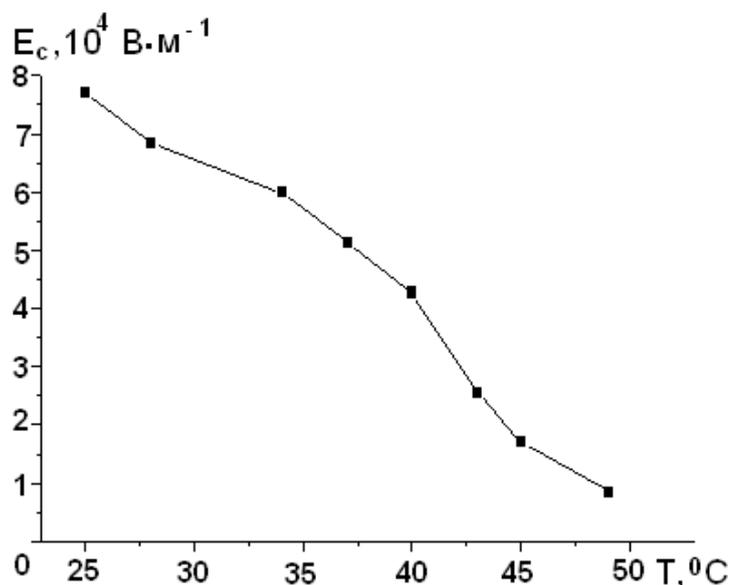
Р и с. 3. Осциллограммы петель диэлектрического гистерезиса, полученные для ТГС:Ti³⁺ (C<10⁻⁵вес.%) при различных температурах: а)T=25°C; б)34; в)43; г)47; д)49; е)52



Р и с. 4. Температурная зависимость переключаемой поляризации, полученная для кристалла ТГС:Ti³⁺ (C<10⁻⁵вес.%)

На рис.5 представлена температурная зависимость коэрцитивного поля, полученная для кристалла ТГС:Ti³⁺. Видно, что во

всей области сегнетофазы кривая $E_c(T)$ монотонно убывает, что соответствует известным из литературы данным для беспримесного кристалла ТГС [2,5].



Р и с. 5. Температурная зависимость коэрцитивного поля, полученная для кристалла ТГС:Ti³⁺ ($C < 10^{-5}$ вес.%)

4. Заключение. Ионы титана, также как меди и кобальта, относятся к элементам с застраивающейся $3d$ -оболочкой [5]. Величины диэлектрической проницаемости кристаллов ТГС:Ti³⁺ на 25% выше, чем аналогичные для беспримесного ТГС. Значения спонтанной поляризации в ТГС:Ti³⁺ в зависимости от концентрации примеси незначительно меньше, а коэрцитивных полей выше, чем в чистом ТГС. При $T = 25^{\circ}\text{C}$ для большинства исследованных составов ТГС:Ti³⁺ петли диэлектрического гистерезиса прямоугольны и практически не искажены. Для кристаллов ТГС:Ti³⁺ ход зависимостей $P(T)$ и $E_c(T)$ существенно не отличается от известных в литературе для фазовых переходов второго рода. Литературные данные и результаты настоящего исследования позволяют предположить, что ионы титана влияют на процессы переключения кристаллов ТГС аналогично ионам меди.

Список литературы

1. Большакова Н.Н., Рудяк В.М. Процессы перестройки доменной структуры и эффект Баркгаузена в чистых и примесных кристаллах триглицинсульфата. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1991. Т.55, № 3. С. 606-612.
2. Цедрик М.С. Физические свойства кристаллов семейства триглицинсульфата (в зависимости от условий выращивания). Минск. Наука и техника. 1986. 216 с.
3. Рудяк В.М. Физика сегнетоэлектрических явлений. Калинин. КГУ. 1988. 102 с.
4. Богомолов А.А., Иванов В.В. Физика сегнетоэлектрических явлений. Тверь. ТвГУ. 2014. 160 с.
5. Рудяк В.М. Процессы переключения в нелинейных кристаллах. Москва. Наука. 1986. 243 с.
6. Пешиков Е.В. Действие радиации на сегнетоэлектрики. Ташкент. Фан. 1972. 134 с.

SWITCHING PROCESSES IN TITANIUM-CONTAINING TRIGLYCINE SULPHATE CRYSTALS

A.A. Shemyakin, N.N. Bolshakova, E.N. Gordinskaya
Н.Н. Большакова, Е.Н. Гординская*

Тверской государственный университет, 170100 Тверь, Россия,

**Тверская государственная медицинская академия, 170100 Тверь, Россия*

The processes of switching and dielectric properties of titanium-containing triglycine sulphate crystals (TGS:Ti³⁺) were studied in a broad temperature interval including phase transition point. It is determined that the values of dielectric permittivity and coercive force of Ti-containing TGS are higher while those of switching polarization are lower than the corresponding figures of pure TGS.

Keywords: *titanium-containing triglycine sulphate crystals, switching processes, dielectric properties*

Об авторах:

БОЛЬШАКОВА Наталья Николаевна – доцент кафедры физики сегнето- и пьезоэлектриков физико-технического факультета ТвГУ.

ШЕМЯКИН Алексей Александрович – магистрант физико-технического факультета ТвГУ.

ГОРДИНСКАЯ Елена Николаевна - старший преподаватель кафедры физики, математики и медицинской информатики ТГМА.