

УДК 537.226

**ПРОЦЕССЫ ПЕРЕКЛЮЧЕНИЯ И ДОМЕННАЯ СТРУКТУРА
АЛАНИНСОДЕРЖАЩИХ КРИСТАЛЛОВ
ТРИГЛИЦИНСУЛЬФАТА**

Н.Н. Большакова, А.И. Иванова, Н.А. Пугачева

Тверской государственной университет, Тверь, Россия

Приведены результаты исследований электрофизических характеристик, процессов переключения и доменной структуры монокристаллов триглицинсульфата с примесью *L*- α -аланина (АТГС). Установлено, что исследованные кристаллы АТГС обладают сегнетоэлектрическими свойствами. Для большинства исследованных составов АТГС петли диэлектрического гистерезиса искажены и униполярны. С увеличением концентрации примеси *L*- α -аланина искажение петли увеличивается. Доменная структура кристаллов АТГС существенно отличается от доменной структуры беспримесных кристаллов.

Ключевые слова: *аланинсодержащие кристаллы триглицинсульфата, процессы переключения, доменная структура*

1. Введение. В связи с повышением практического применения сегнетоэлектриков возрастает интерес к изучению кристаллов, имеющих различного сорта дефекты кристаллической структуры, к которым следует отнести примеси, радиационные нарушения, поверхностные дефекты, обусловленные конечностью размеров исследуемого образца, качеством его обработки, материалом электродов и т.д. В настоящее время свойства кристаллов ТГС исследованы подробно, в то же время остаётся недостаточно выясненным влияние примеси *L*- α -аланина на физические свойства ТГС [1]. Целью данной работы явилось исследование влияния легирования кристаллов триглицинсульфата *L*- α -аланином на их процессы переполаризации и доменную структуру.

2. Методика эксперимента и объекты исследования. Диэлектрические свойства примесных монокристаллов триглицинсульфата исследовались с помощью моста Е7-4. Расчет диэлектрической проницаемости (ϵ) осуществлялся по формуле плоского конденсатора:

$$\epsilon = c \cdot d \cdot (\epsilon_0 \cdot S)^{-1}, \quad (1)$$

где $\epsilon_0 = 8.85 \cdot 10^{-12} \text{ Ф} \cdot \text{м}^{-1}$ – электрическая постоянная, c — измеряемая емкость образца, d – толщина образца, S – площадь контактов.

Процессы переполяризации сегнетоэлектрика изучены осциллографическим методом с помощью схемы, предложенной Сойером и Тауэром. Для исследованных кристаллов рассчитаны значения переключаемой поляризации (P), коэрцитивного поля (E_c), поля смещения ($E_{см}$) и коэффициента униполярности (η) [2]. Расчет производился по следующим формулам:

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

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

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

где U – напряжение на осциллографе, d – толщина образца, x – отклонение по горизонтальной оси осциллографа.

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

где P_m^+ и P_m^- – максимальные значения поляризации в полях противоположного направления. Погрешность при определении величин диэлектрической проницаемости не превышала 5%, элементов петли гистерезиса – 20%, температуры – 3%.

Изучение доменной структуры ТГС проводилось с помощью растрового электронного микроскопа JEOL JSM-6610LV (Япония) в режиме вторичных электронов (SEI) при низком ускоряющем напряжении. Наблюдение проводилось на сколах полярной поверхности (010).

Исследования проведены на образцах монокристаллов ТГС, легированных L - α -аланином различных концентраций, которые представляли собой плоскопараллельные пластины полярного (перпендикулярно вектору спонтанной поляризации) среза. На отполированные полярные срезы образцов наносились серебряные электроды методом вакуумного напыления. Сведения об объектах исследования приведены в таблице 1.

Таблица 1.

№	Образцы	Концентрация примеси, мол. %	Толщина образца d , мм	Площадь поверхности образца S , мм ²
1	ТГС	0	1,03	90
2	АТГС	1	0,72	105
3	АТГС	7	0,71	71
4	АТГС	20	1,53	33
5	АТГС	40	0,53	54/34

3. Полученные результаты и их обсуждение. В таблице 2 приведены результаты измерений и расчета диэлектрической проницаемости и элементов петли гистерезиса для исследуемых кристаллов при комнатной температуре ($T = 25^{\circ}C$) до и после отжига.

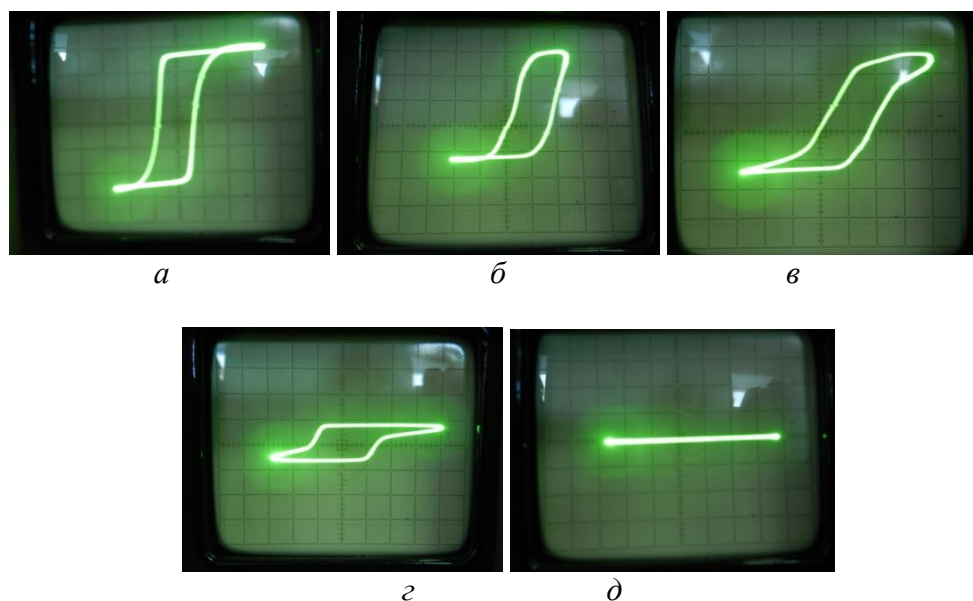
Видно, что с увеличением концентрации примеси значения диэлектрической проницаемости, переключаемой поляризации коэрцитивных полей имеют тенденцию к увеличению. Отжиг не оказывает существенного влияния на характеристики кристаллов АТГС.

Таблица 2.

№	Концентрация примеси, мол. %	До отжига			После отжига		
		ϵ	$P, 10^{-2}$ Кл·м ⁻²	$E_c, 10^4$ В·м ⁻¹	ϵ	$P, 10^{-2}$ Кл·м ⁻²	$E_c, 10^4$ В·м ⁻¹
1	ТГС, 0	44	1,3	53	42	1,3	50
2	АТГС, 1	43	1,2	61	40	1,2	60
3	АТГС, 7	45	1,4	90	45	1,4	90
4	АТГС, 20	58	1,3	65	52	1,3	65
5	АТГС, 40	47	–	–	47	–	–

На рис. 1 представлены осциллограммы петель диэлектрического гистерезиса исследованных кристаллов при комнатной температуре.

Видно, что для беспримесного кристалла ТГС петля диэлектрического гистерезиса прямоугольна и практически не искажена. В случае образцов АТГС симметрия петель нарушается: они униполярны и смещены по координатным осям. Это свидетельствует о преимущественной ориентации доменов одного из направлений вектора P_s . Вид петель диэлектрического гистерезиса для данных образцов после отжига практически не отличается от приведенных на рис. 1. В результате отжига форма петель гистерезиса, униполярность и поля смещения сохраняются.

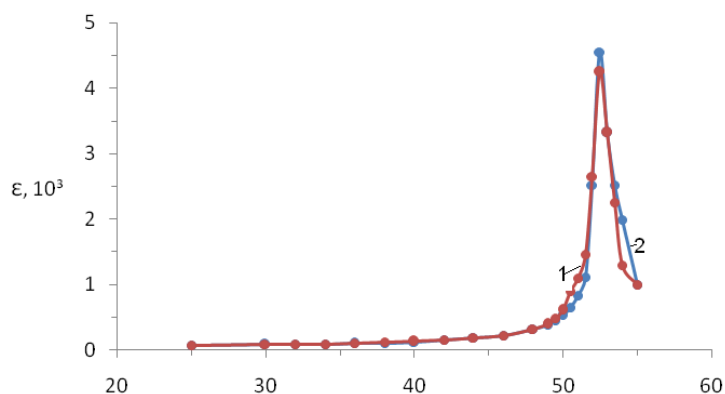


Р и с. 1. Осциллограммы петель диэлектрического гистерезиса для образцов АТГС с различной концентрацией

L- α -аланина:

0 (а), 1 (б), 7 (в), 20 (г) и 40 мол.% (д)

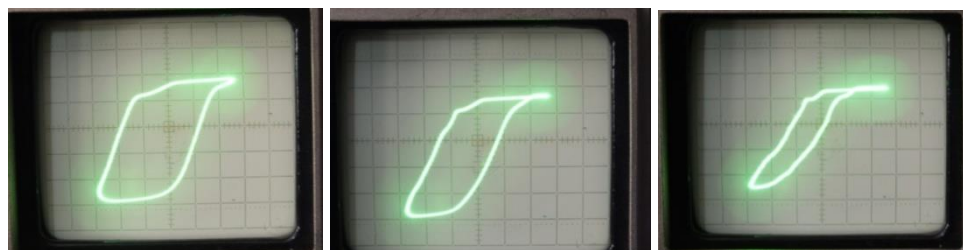
На рис. 2 приведены температурные зависимости диэлектрической проницаемости для кристалла АТГС, содержащего 1 мол.% примеси, до и после отжига.



Р и с . 2. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости, полученные для образца кристалла АТГС (1 мол.%), до (кривая 1) и после (2) отжига

Видно, что в интервале температур от 25 до 51 °С зависимости $\epsilon(T)$ монотонно возрастают. С дальнейшим увеличением температуры они резко возрастают и проходят через максимум при $T = 52$ °С. Ход кривых $\epsilon(T)$ для остальных исследованных образцов не имеют существенных отличий от приведенных на рис. 2.

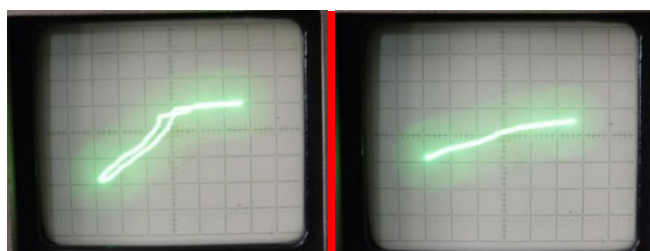
На рис.3 и 4 представлены петли диэлектрического гистерезиса, полученные для образца АТГС (1 мол.%) при различных температурах до и после отжига. С увеличением температуры от 20 до 48 °С петля гистерезиса для образца АТГС, содержащего 1 мол.% *L*- α -аланина, уменьшается по площади и при дальнейшем нагревании до 52 °С вырождается в прямую линию.



а

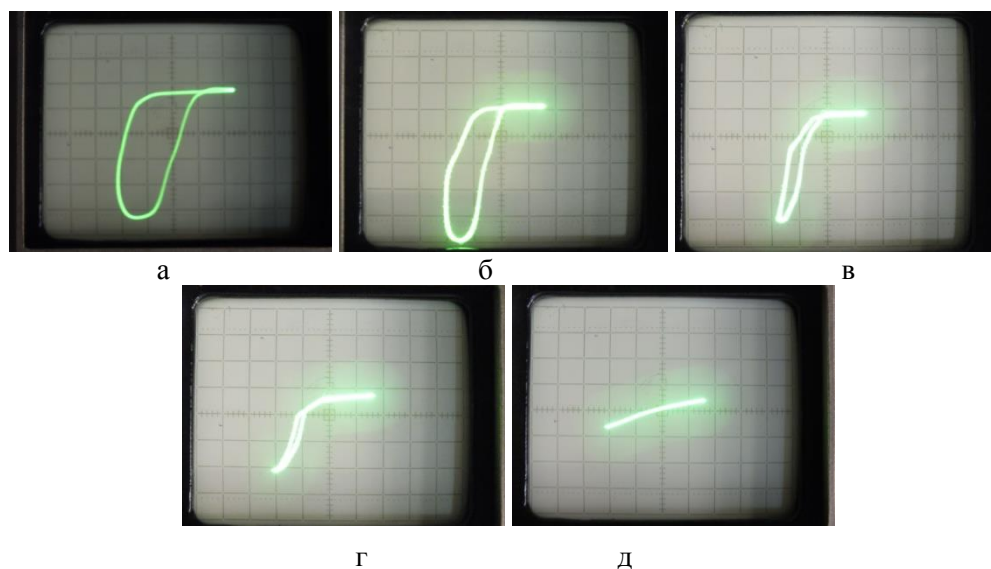
б

в



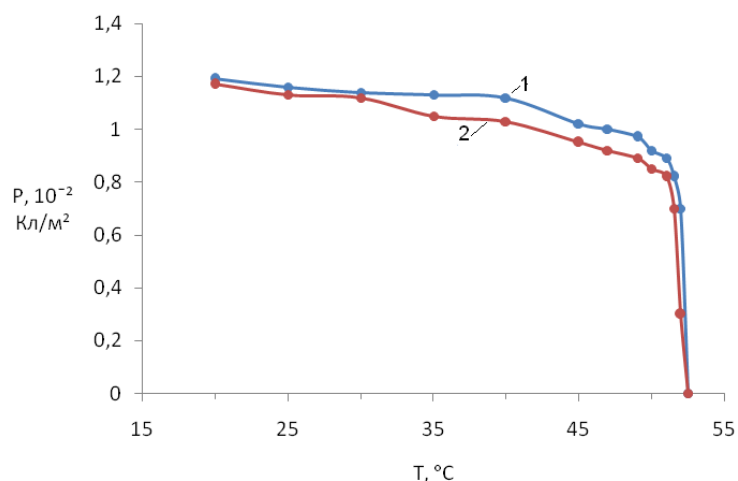
Р и с. 3. Осциллограммы петель диэлектрического гистерезиса, полученные для неотожженного образца кристалла АТГС (1 мол.%) при различных температурах: а – 33⁰С, б – 45, в – 49, г – 51, д – 52

Из рис. 4 видно, что у отожженного образца петля искажена сильнее. Закономерности изменения формы и параметров петель гистерезиса с изменением температуры кристаллов АТГС, содержащих 7 и 20 мол.% L- α -аланина не имеют существенных отличий от приведенных на рис. 3, 4. В результате отжига возникли несущественные искажения петель и полей смещения. Они сохранялись во всем исследованном интервале температур.

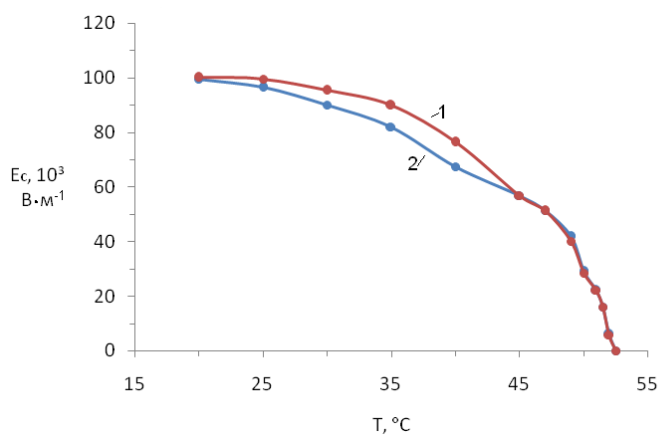


Р и с. 4. Осциллограммы петель диэлектрического гистерезиса, полученные для образца кристалла АТГС (1 мол.%) при различных температурах после отжига: а – 32⁰С, б – 45, в – 49, г – 51, д – 52

На рис. 5 представлены температурные зависимости переключаемой поляризации кристалла АТГС (1 мол.%) до и после отжига. Видно, что с увеличением температуры кривые $P(T)$ монотонно убывают. После отжига образца величины поляризации существенно не изменились. Температурные зависимости переключаемой поляризации, полученные для остальных образцов аналогичны приведенным на рис 5.



Р и с. 5. Температурные зависимости переключаемой поляризации, полученная для образца кристалла АТГС (1 мол.%):
1 –до отжига, 2- после отжига

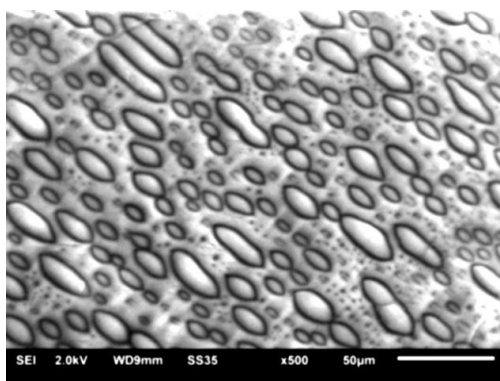


Р и с. 6. Температурные зависимости коэрцитивного поля, полученные для образца кристалла АТГС (1 мол.%):
1 –до отжига, 2 – после отжига

На рис. 6 представлены температурные зависимости коэрцитивного поля, полученная для кристалла АТГС, содержащего 1 мол.% примеси, до и после отжига. Зависимости, полученные для остальных образцов имеют аналогичный вид. Видно, что во всей области сегнетофазы кривые $E_c(T)$ монотонно убывают, что соответствует известным из литературы данным для беспримесного кристалла ТГС.

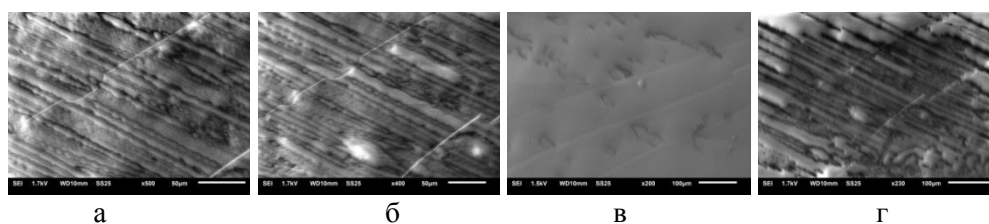
Доменная структура отожженных образцов АТГС имеет существенные отличия от аналогичной для чистого триглицинсульфата. Изображение доменной структуры беспримесного кристалла ТГС показано на рис. 7. Домены линзовидной формы расположены в матрице основного домена, имеющего противоположное направление вектора спонтанной поляризации, что соответствует известным из литературы [3, 4] сведениям о доменной структуре чистого ТГС.

Домены АТГС имеют более сложную форму (рис. 8–9), чем домены ТГС. На рис. 8 и 9 представлены изображения доменной структуры, полученные на разных участках образцов АТГС, содержащих 1 и 20 мол.% L- α -аланина соответственно.



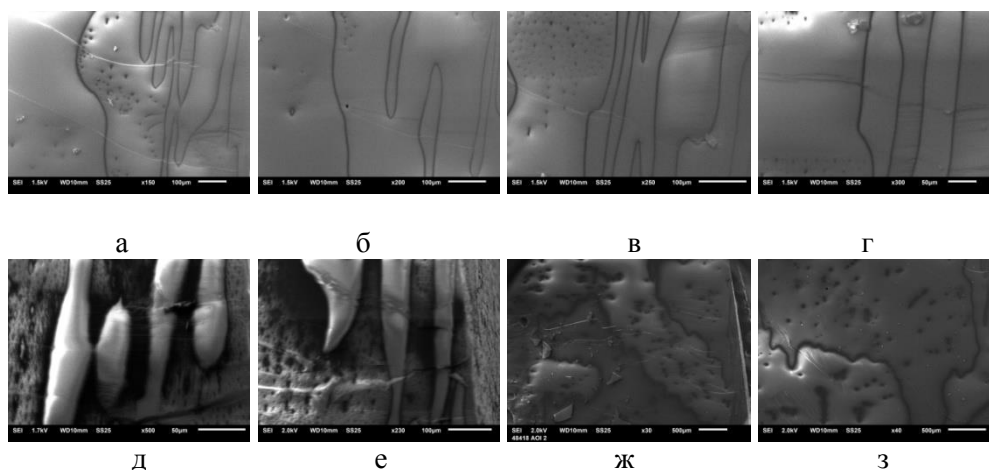
Р и с. 7. Изображение доменной структуры беспримесного кристалла ТГС, полученное с помощью растрового электронного микроскопа при комнатной температуре

Структура данных образцов представлена как линзовидными доменами (рис. 8, а), так и протяженными доменами неправильной формы (рис. 8, б, 9, а-г), их размеры могут варьироваться в широком диапазоне. Линзовидные и ломелеобразные домены распределены в матрице основного домена неравномерно (рис. 8б, 9а-г). На одном образце может наблюдаться доменная структура различных типов и размеров (рис. 8, в-г, 9).



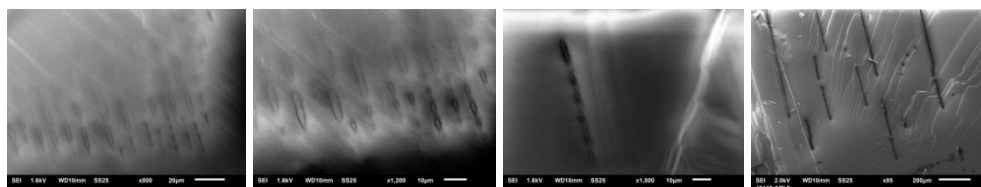
Р и с . 8. Изображения доменной структуры, полученные на разных участках образца АТГС (С=1 мол.%)

На рис. 9д-е показано изображение области с фрактальной доменной структурой, полученное на образце АТГС (20 мол.%). Помимо крупных доменов в матрице основного домена наблюдаются цепочки линзообразных доменов. В свою очередь между ними наблюдаются аналогичные цепочки доменов субмикронных размеров. Подобная доменная структура характерна для кристаллов ТГС, подверженных облучению электронами [5], что позволяет объяснить ее появление воздействием электронного пучка при наблюдении с помощью растрового электронного микроскопа.



Р и с . 9. Изображения доменной структуры, полученные на разных участках образца АТГС (С=20 мол.%)

На рис. 10 представлена поверхность скола кристалла АТГС (40 мол.%).



а б в г
Р и с. 10. Изображение поверхности скола, полученное на разных участках кристалла АТГС (С=40 мол.%) до напыления пластины

При исследовании этого образца ни на одном участке его поверхности доменная структура не была обнаружена. Линзовидные образования появились на поверхности пластины после 1–2 мин. наблюдения вследствие воздействия электронного пучка растрового электронного микроскопа. (зарядка поверхности), и соответственно не являются доменной структурой.

В ранее представленных результатах исследования петель диэлектрического гистерезиса кристаллов АТГС при комнатной температуре (рис. 1) показано, что с повышением концентрации примеси L- α -аланина внешний вид петель искажается, а для образца, содержащего наибольшую концентрацию примеси (40 мол.%), петля диэлектрического гистерезиса не раскрывается (рис. 1д). По этой причине для данного образца отсутствуют значения переключаемой поляризации, коэрцитивного поля, поля смещения, а так же коэффициента униполярности. На основании вышесказанного, можно сделать вывод о том, что при концентрации примеси L- α -аланина выше 40 мол.% кристалл становится монодоменным, и процесса реполяризации не происходит.

4. Заключение. L- α -аланин является наиболее эффективной органической примесью замещения [1,6]. Молекулы глицина и L- α -аланина имеют сходную структуру. При изоморфном замещении части молекул глицина молекулами L- α -аланина в решетке ТГС появляется большое число необратимых диполей. Молекула L- α -аланина больше молекулы глицина, и ее вхождение в решетку создает локальное поле напряжений. Доменная структура кристаллов АТГС представлена линзовидными доменами и монодоменными блоками. Внутри монодоменной матрицы одного направления вектора P_s встречаются также домены противоположной ориентации вектора P_s , не имеющие определенной формы. Появление большого числа необратимых диполей

при замещении молекулы глицина молекулой L- α -аланина приводит к выключению части доменов из процесса переполяризации, вследствие чего наблюдается уменьшение переключаемой поляризации и увеличение коэрцитивного поля с ростом концентрации примеси в кристалле.

Список литературы

1. Цедрик М.С. Физические свойства кристаллов семейства триглицинсульфата (в зависимости от условий выращивания). Минск. Наука и техника. 1986. 216 с.
2. Рудяк В.М. Процессы переключения в нелинейных кристаллах. М: Наука. 1986. 244 с.
3. Тихомирова Н. А. и др. //Кристаллография. 1978. Т. 23. С. 1239.
4. Le Vihan R. //Ferroelectrics, 1989, Vol.97. P. 19-46.
5. Донцова Л.И., Тихомирова Н. А. // Кристаллография. 1983. Т. 28, С.388-491
6. Шильников А.В., Федорихин В.А., Струков Б.А., Ратина Н.В. // Кристаллография. 2004. Т. 49. №3. С. 508-514.

SWITCHING PROCESSES AND DOMAIN STRUCTURE OF ALANIN-DOPED TRIGLYCINE SULFATE CRYSTALS

N.N. Bolshakova, A.I. Ivanova, N.A. Pugacheva

Tver State University, Chair of Ferroelectric and Piezoelectric Physics

Results are presented of the study of electrophysical characteristics, switching processes and domain structure of triglycine sulfate monocrystal doped with L- α -alanine (ATGS). It is shown that the investigated ATGS crystals exhibit ferroelectric properties. Dielectric hysteresis loops are distorted and unipolar for most of the investigated ATGS compounds. Loop distortion increases with increasing concentration of L- α -alanine impurity. Domain structure of ATGS crystals differs significantly from that of undoped crystals.

Keywords: alanin-doped triglycine sulfate crystals, switching process, domain structure

Об авторах:

БОЛЬШАКОВА Наталья Николаевна – канд. физ.-мат. наук, доцент физико-технического факультета ТвГУ;

ИВАНОВА Александра Ивановна – ассистент кафедры прикладной физики ТвГУ, ведущий инженер ЦКП ТвГУ;

ПУГАЧЕВА Наталья Алексеевна – магистрант кафедры физики сегнето- и пьезоэлектриков ТвГУ.