

УДК 537.226

## ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСЕЙ $\text{Co}^{2+}$ И $\text{Cr}^{3+}$ НА ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И ПИРОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ ТГС

О.В. Малышкина, Е.В. Ильина

Тверской государственной университет,  
кафедра физики сегнетоэлектриков и пьезоэлектриков

Исследовано влияние примесей кобальта и хрома на диэлектрическую проницаемость, пироэлектрические свойства и спонтанную поляризацию кристаллов триглицинсульфата (ТГС) в широком интервале температур, включающем точку Кюри.

Кристаллы триглицинсульфата являются одним из основных материалов, используемых в качестве пироэлектрических датчиков в приборах ночного видения [1]. Их физические свойства изучены достаточно подробно. В то же время известно, что введением примесей можно модифицировать свойства сегнетоэлектриков [2]. В связи с этим представляет интерес изучение воздействия дефектов, создаваемых примесями ионов металлов, на аномалии физических свойств в области фазового перехода.

При изучении температурной зависимости диэлектрической проницаемости было обнаружено, что примеси кобальта и хрома смещают максимум диэлектрической проницаемости как в область параэлектрической, так и в область сегнетоэлектрической фазы относительно беспримесного ТГС. Во всех случаях максимальное значение диэлектрической проницаемости примесных кристаллов меньше, чем у беспримесных.

Исследования пироэлектрического эффекта проводились квазистатическим и динамическим методами. Перед измерениями образцы поляризовались в полях  $\sim 300$  В/см в сторону естественной поляризации в течение 10 мин. Исследование температурных зависимостей пироэлектрического коэффициента  $\gamma$  квазистатическим методом показало, что введение примесей как  $\text{Co}^{2+}$ , так и  $\text{Cr}^{3+}$  приводит к уменьшению значения  $\gamma$  в максимуме. Введение примесей  $\text{Co}^{2+}$  и двойных примесей сдвигает температуру максимума  $\gamma$  в область более высоких температур, тогда как примесь  $\text{Cr}^{3+}$  и наибольшая примесь кобальта – в область более низких.

Сравнительное исследование динамическим (рис. 1, кривая 1) и квазистатическим методами (рис. 1, кривая 2) пироэлектрического отклика при нагреве кристаллов чистого и примесных ТГС показало, что температура, при которой наблюдается максимальное значение  $\gamma$ , и значения  $\gamma$  в максимуме не совпадают. В случае динамических измерений пироэлектрический коэффициент достигает максимума при температурах на 1–5 градусов меньше, чем в квазистатическом методе. Максимальное значение  $\gamma$  при динамических измерениях значительно меньше, чем при квазистатических.

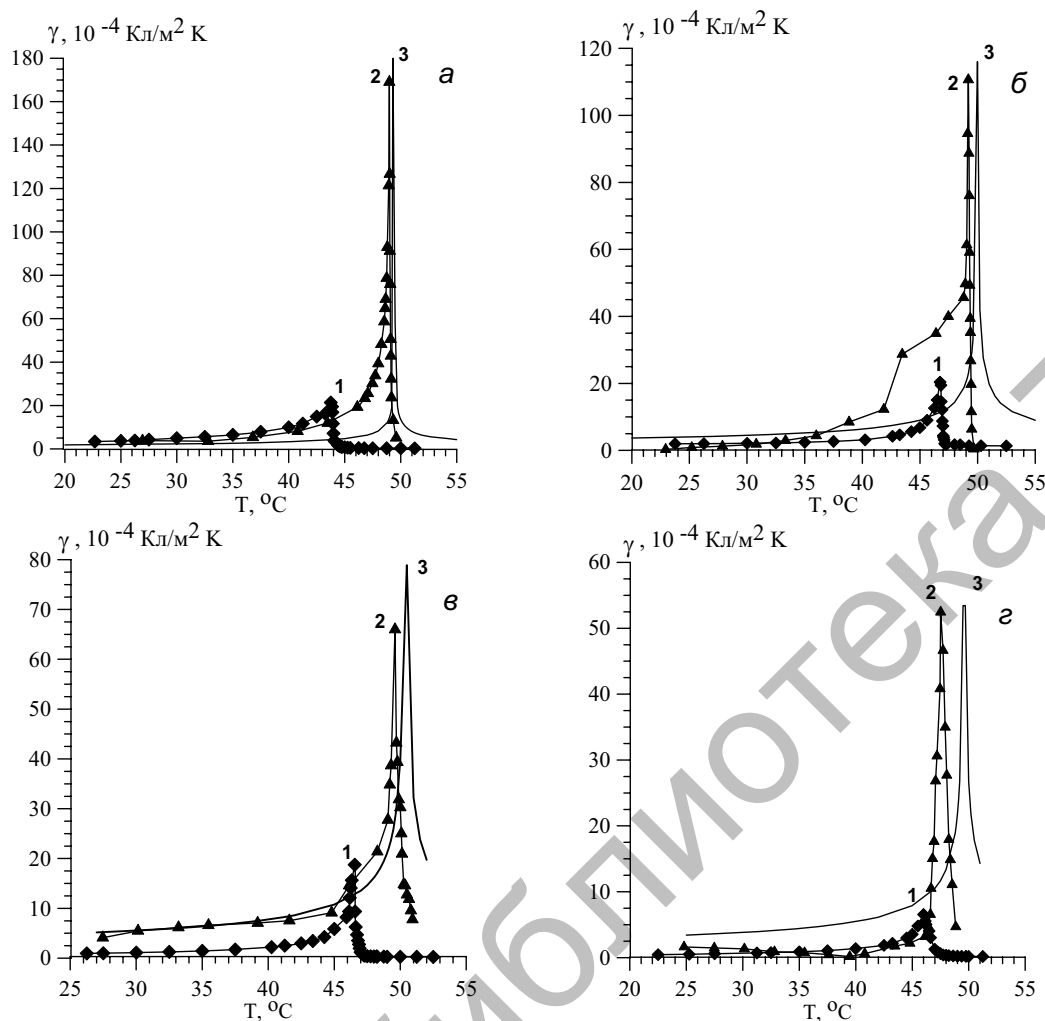


Рис. 1. Температурные зависимости пьезоэлектрического коэффициента  $\gamma$ . *а* – чистый ТГС; *б* – примесь  $\text{Co} = 0,9 \cdot 10^{-3}$  wt. %; *в* – примесь  $\text{Cr} = 1,8 \cdot 10^{-3}$  wt. %; *г* – примеси  $\text{Co} = 1,9 \cdot 10^{-3}$  wt. % и  $\text{Cr} = 2,3 \cdot 10^{-3}$  wt. %. Кривые 1 – динамические измерения, 2 – квазистатические, 3 – расчёт

Согласно термодинамической теории, температурную зависимость пьезоэлектрического коэффициента можно рассчитать по формуле

$$\gamma = \frac{dP_s}{dT} = - \left( \frac{\alpha_0}{4\beta} \right)^{1/2} (T_c - T)^{-1/2}, \quad (1)$$

где  $\alpha_0$  и  $\beta$  – коэффициенты разложения свободной энергии по степеням спонтанной поляризации. Сравнение экспериментальных (рис. 1, кривые 1, 2) и теоретических (рис. 1, кривая 3) зависимостей показывает, что квазистатические измерения согласуются с теорией лучше, чем динамические. Это связано с тем, что в квазистатическом методе (при малой скорости

изменения температуры) измеряемые значения близки к равновесным, а их температурные аномалии соответствуют выводам термодинамической теории.

Различия в значениях и характере поведения пирокоэффициентов, полученных в результате квазистатических и динамических измерений, обусловлены тем, что при исследовании динамическим методом с использованием частоты модуляции 20 Гц пироотклик снимается не со всего образца, а с поверхностного слоя толщиной  $\sim 10$  мкм. При освещении кристалла модулированным тепловым потоком в образце возникает нестационарный температурный градиент, индуцирующий в кристалле переменное электрическое поле, которое разрушает монодоменное состояние приповерхностной области кристалла, в то время как весь объем кристалла остается монодоменным. Если тепловой поток недостаточно мощный, то этот процесс происходит не сразу, а с увеличением температуры, когда коэрцитивное поле начинает уменьшаться. Результатом этих процессов является наблюдаемое в эксперименте смещение температуры максимума пироэлектрического коэффициента в область низких температур.

В то же время температуры максимума  $\gamma$ , рассчитанные теоретически и наблюдаемые экспериментально (квазистатические измерения), совпадают только у беспримесного ТГС (рис. 1, *a*). Это связано с тем, что используемая формула не учитывает дополнительных эффектов, таких как наличие объемного заряда и механических напряжений, вносимых ионами примеси.

Исследование температурных зависимостей спонтанной поляризации  $P_s$  по петлям диэлектрического гистерезиса показало, что введение ионов кобальта, а также ионов хрома приводит к уменьшению значения  $P_s$  по сравнению с чистым кристаллом. Двойные примеси металлов  $Co^{2+}$  и  $Cr^{3+}$  также изменяют значение  $P_s$ , но в данном случае прослеживается как уменьшение, так и увеличение  $P_s$  в зависимости от концентрации примесей по сравнению со спонтанной поляризацией беспримесного кристалла.

Представляет интерес сравнение температурных зависимостей спонтанной поляризации, рассчитанной по петле диэлектрического гистерезиса, со значением  $P_s$ , определенным из пироэлектрических исследований методом графического интегрирования (рис. 2). Для кристаллов с примесями кобальта (рис. 2, *a*) и хрома (рис. 2, *b*) значение спонтанной поляризации, полученное по петле диэлектрического гистерезиса, меньше, чем из пироэлектрических измерений. Это может быть связано с тем, что введение в кристалл примесей приводит к образованию дефектов, на которых происходит закрепление доменных границ. В результате направление спонтанной поляризации стабилизируется вплоть до полного выключения из процесса переполаризации некоторых областей кристалла. Поэтому поляризация, измеренная в переменном электрическом поле по петле диэлектрического гистерезиса, для ряда примесных кристаллов меньше, чем рассчитанная из пироэлектрических измерений, где учитывается полная поляризация.

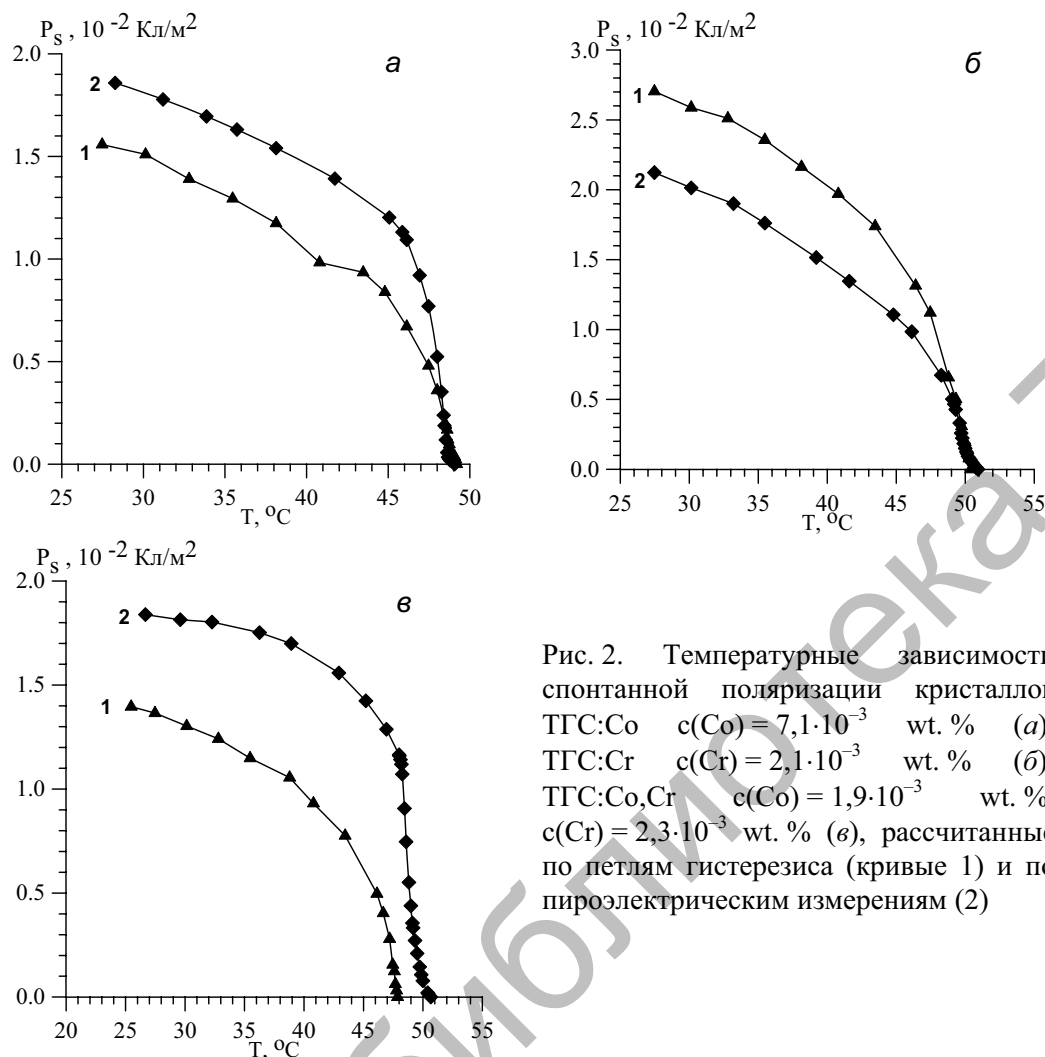


Рис. 2. Температурные зависимости спонтанной поляризации кристаллов ТГС:Со  $c(\text{Co}) = 7,1 \cdot 10^{-3}$  wt. % (а); ТГС:Сr  $c(\text{Cr}) = 2,1 \cdot 10^{-3}$  wt. % (б); ТГС:Со,Сr  $c(\text{Co}) = 1,9 \cdot 10^{-3}$  wt. %,  $c(\text{Cr}) = 2,3 \cdot 10^{-3}$  wt. % (в), рассчитанные по петлям гистерезиса (кривые 1) и по пирозлектрическим измерениям (2)

Для некоторых кристаллов с двойным легированием (рис. 2, в) было обнаружено увеличение поляризации, измеренной по петле диэлектрического гистерезиса, по сравнению с поляризацией, определенной на основе пирозлектрических измерений. Это скорее всего связано с взаимодействием самих ионов примесей, которые создают дополнительный дипольный момент при воздействии электрического поля.

#### Список литературы

1. Косоротов В.Ф., Кременчугский Л.С., Самойлов В.Б., Щедрина Л.В. Пирозлектрический эффект и его практическое применение. Киев: Наукова думка, 1989.
2. Цедрик М.С. Физические свойства кристаллов семейства триглицинсульфата. Минск: Наука и техника, 1986.