

2А 161440

ГОСУДАРСТВЕННОЕ НАУЧНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ "ОБЪЕДИНЕННЫЙ  
ИНСТИТУТ ФИЗИКИ ТВЕРДОГО ТЕЛА И ПОЛУПРОВОДНИКОВ  
НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ НАУК БЕЛАРУСИ"

УДК 537.226:548.55

**КАШЕВИЧ ИРИНА ФЕДОРОВНА**

**СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ВОДОРОДСОДЕРЖАЩИЕ КРИСТАЛЛЫ  
С ЗАКОНОМЕРНО-НЕОДНОРОДНЫМ РАСПРЕДЕЛЕНИЕМ ПРИМЕСИ**

01.04.07 – физика конденсированного состояния

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

Минск -2006

Работа выполнена в Государственном научном учреждении «Институт технической акустики НАН Беларуси»

Научный руководитель: кандидат физико-математических наук  
**Шут Виктор Николаевич**,  
ГНУ «Институт технической акустики НАН  
Беларуси», заведующий лабораторией  
нелинейных материалов

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук, профессор  
**Шелег Александр Устинович**,  
ГНУ «Объединенный институт  
физики твердого тела и полупроводников  
НАН Беларуси», заведующий лабораторией  
физики твердого тела

кандидат физико-математических наук, доцент  
**Родын Сергей Васильевич**,  
УО «Белорусский государственный университет  
информатики и радиоэлектроники»,

Оппонирующая организация: УО «Белорусский государственный  
педагогический университет им. М. Танка»

Защита состоится « 28 » апреля 2006 года в 14<sup>00</sup> часов на заседании совета по защите диссертаций Д 01.06.01 при ГНУ «Объединенный институт физики твердого тела и полупроводников НАН Беларуси» по адресу: 220072, г. Минск, ул. П. Бровки, 19, конференц-зал, телефон ученого секретаря 284-13-13.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ГНУ «Объединенный институт физики твердого тела и полупроводников НАН Беларуси».

Автореферат разослан «    » марта 2006 г.

Ученый секретарь  
совета по защите диссертаций,  
доктор физико-математических наук



А.П. Сайко

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы диссертации.** Сегнетоэлектрические кристаллы играют важную роль в развитии научно-технического прогресса. Они используются для создания элементной базы систем обработки и хранения информации, средств автоматики, радиоэлектроники, лазерной техники, оптоэлектроники. Расширение области их применения, а также повышение эффективности использования в уже известных научно-технических направлениях, связано с разработкой методов управления свойствами этих кристаллов.

Физической основой для решения этих задач является проверенный практикой путь оптимизации характеристик за счет введения тех или иных дефектов в структуру кристаллов. Поскольку свойства сегнетоэлектриков являются структурно-чувствительными. Важную роль в общей группе создаваемых дефектов играют примесные атомы, так как вызывают существенные изменения диэлектрических, пьезоэлектрических, тепловых, переполяризационных характеристик и т.д. Поэтому для многих практических применений используются сегнетоэлектрики с искусственно введенными примесями, химическая природа которых, концентрация и характер пространственного распределения в значительной мере определяют важнейшие электрофизические свойства таких кристаллов. В связи с этим выяснение физической природы процессов, обуславливающих возникновение специфических свойств в кристаллах с примесями, и возможность управления такими процессами имеет **актуальное значение** как при решении научных, так и практических задач.

Свойства известных сегнетоэлектрических кристаллов широко исследуются в зависимости от типа и концентрации вводимых примесей. Но, как показывают эти исследования, параметры материалов во многом определяются и характером распределения примеси в его объеме. В последнее время вопросу получения и исследования сегнетоэлектриков с программируемым профильным распределением примеси уделяется все больше внимания. Но необходимо отметить, что изучаются, в основном, высокотемпературные кристаллы, получаемые из расплавов. Вопросы, связанные с получением и исследованием водородсодержащих кристаллов с закономерно-неоднородным распределением примеси остаются не изученными. Хотя в таких кристаллах, выращиваемых из растворов, к которым относятся кристаллы изоморфных рядов дигидрофосфата калия (KDP), триглицинсульфата (TGS), сегнетовой соли (RS) и другие, благодаря особенностям их строения, особенно выражен ряд эффектов, возникающих при легировании их примесями. Поэтому исследование влияния примесей, введенных в процессе выращивания кристаллов по определенному закону, на свойства сегнетоэлектрических кристаллов с *H*-связью является **актуальной** задачей, равно как и задача поиска и разработки новых методов получения таких кристаллов.

В практическом плане **актуальность** исследований влияния неоднородного распределения примеси на свойства кристаллов-сегнетоэлектриков с *H*-связью обусловлена значимостью роли дефектов в формировании внутренних полей и связанных с ними униполярностью и стабилизацией спонтанной поляризации, необходимых для использования сегнетоэлектриков в качестве пиро- и пьезоэлементов. Изучение этого вопроса будет способствовать выяснению особенностей возникновения внутренних полей и решению таких **актуальных** задач в области сегнетоэлектричества, как создание устойчивого униполярного состояния доменной структуры, стабильного к различного рода внешним воздействиям, расширение интервала существования сегнетоэлектрического состояния, управление процессами переключения спонтанной поляризации, а также позволит существенно продвинуться в совершенствовании известных и создании новых многофункциональных устройств на основе сегнетоэлектриков.

**Связь работы с крупными научными программами, темами.** Исследования выполнялись в соответствии с государственными программами фундаментальных исследований: «Физические проблемы создания новых полупроводниковых, сверхпроводящих, сегнетоэлектрических, магнитных и сверхтвердых материалов», 1985 г., 1991 г., 1996 г. (Структура -31). «Синтез, изучение и применение неорганических материалов с заданными свойствами», 1995 г., 1997 г. (Кристалл 2.04в.) и ГПОФИ «Разработка и исследование методов получения стабилизированных многокомпонентных ферритных и полупроводниковых перовскитных сегнетоэлектриков», 2001-2005г. (Кристаллофизика-31), а также при поддержке Белорусского фонда фундаментальных исследований (проект № Ф17 -183 «Создание твердотельного преобразователя изображения для среднего ИК-диапазона на основе структуры пироэлектрик-жидкий кристалл», 1999 г.).

**Цель и задачи исследования.** Целью работы являлось разработка методики получения кристаллов из растворов с профильным распределением примеси и выяснение физических закономерностей влияния неоднородного распределения примесей на электрофизические характеристики и процессы формирования униполярного состояния в сегнетоэлектрических водородсодержащих кристаллах.

Для реализации поставленной цели решались следующие задачи:

1. Разработка методики и изготовление кристаллизаторов для выращивания кристаллов с закономерно-неоднородным (плавным и периодическим) распределением примеси. Исследование влияния низкочастотных механических колебаний на вхождение примеси в кристалл. Проведение компьютерного моделирования гидродинамических процессов выращивания кристаллов из растворов с заданным распределением примеси.
2. Получение сегнетоэлектрических водородсодержащих кристаллов из растворов с закономерно-неоднородным распределением примеси,

разработка методики и исследование распределения примесей в полученных кристаллах.

3. Изучение особенностей электрофизических свойств сегнетоэлектрических водородсодержащих кристаллов в зависимости от типа и характера распределения примеси.

4. Исследование эффектов униполярности и процессов стабилизации спонтанной поляризации в сегнетоэлектрических водородсодержащих кристаллах с закономерно-неоднородным распределением примеси.

**Объект и предмет исследования.** Объектом исследования являлись водородсодержащие сегнетоэлектрические кристаллы триглицинсульфата и сегнетовой соли с закономерно-неоднородным распределением примеси ионов хрома (TGS:Cr) и меди (RS:Cu). Предметом исследования являлись особенности влияния закономерно-неоднородного распределения примеси на свойства исследуемых кристаллов и процессы формирования униполярного состояния.

**Гипотеза.** Предполагается, что действие вектора градиента состава или градиента концентрации примеси  $\text{grad } \sigma_c$  ( $\sigma_c$  - вариация состава или примеси), в силу принципа симметрии Кюри, оказывает поляризующее воздействие и стабилизирует спонтанную поляризацию. В связи с этим, представляет интерес использовать этот эффект для управления процессами стабилизации спонтанной поляризации и создания униполярного состояния.

**Методология и методы проведенного исследования.** Методология представленной работы заключается в комплексном получении и анализе экспериментальных данных о характеристиках кристаллов с различным профилем распределения примесей и сравнении их с аналогичными данными для однородных кристаллов. Для исследования электрофизических характеристик легированных сегнетоэлектрических водородсодержащих кристаллов использовались стандартные методики. Исследования доменной структуры проводили с помощью оптического микроскопа ММУ-3 методом нематических жидких кристаллов и методом травления. Исследование распределения примеси в кристаллах осуществляли с помощью методов фотоколориметрирования и разработанного метода микроспектрофотометрирования, а также методами химического анализа.

**Научная новизна и значимость полученных результатов.** В диссертации получен ряд новых научных результатов, наиболее значимые из которых следующие:

1. Разработаны новые физико-технологические принципы и усовершенствованы известные приемы для получения кристаллов из растворов с плавным профильным изменением концентрации примеси и с периодической примесной структурой.

2. Установлена зависимость вхождения примесей ионов хрома и меди в кристаллы TGS и RS от амплитуды и частоты накладываемых в процессе роста низкочастотных механических колебаний.

3. Установлены особенности влияния закономерно-неоднородного распределения примеси на свойства сегнетоэлектрических водородсодержащих кристаллов в зависимости от типа и закона распределения примеси в их объеме.

4. Установлено, что формирование закономерно-неоднородного распределения примеси в объеме сегнетоэлектрических водородсодержащих кристаллов при их выращивании приводит к созданию униполярного состояния и стабилизации доменной структуры.

#### **Практическая значимость полученных результатов.**

1. Предложены способы и устройства для выращивания кристаллов из растворов, обеспечивающие получение качественных кристаллов с заданным плавным, послонно-периодическим и «пилообразным» профильным изменением концентрации примеси.

2. Проведенные исследования физических свойств неоднородных сегнетоэлектрических кристаллов показали практическую возможность управления их свойствами путем создания программируемого концентрационного профиля распределения примеси и получения сегнетоэлектрических кристаллов с улучшенными характеристиками.

3. Предложен способ повышения коэффициента униполярности и стабилизации спонтанной поляризации в сегнетоэлектрических кристаллах, основанный на создании пилообразного распределения примеси в образце.

Полученные результаты могут быть использованы для разработки пироэлектрических детекторов ИК – излучения и пьезодатчиков со стабильными характеристиками.

Практическая ценность подтверждается 5 авторскими свидетельствами на изобретения.

#### **Основные положения диссертации, выносимые на защиту.**

1. Методики и устройства для выращивания водорастворимых кристаллов с плавным профильным изменением концентрации легирующей примеси путем регулируемой подпитки маточного раствора и методики получения кристаллов с периодической примесной структурой, основанные на влиянии низкочастотных механических колебаний на скорость роста и процесс вхождения примесей.

2. Создание плавного профильного распределения неполярных примесей (ионов хрома и меди) вызывает формирование внутренних полей, значения которых зависят от величины градиента концентрации примеси, и дает возможность модифицировать свойства сегнетоэлектрических кристаллов TGS и RS: улучшить пироэлектрические характеристики, уменьшить диэлектрические потери, повысить величину коэрцитивного поля и коэффициента униполярности.

3. Свойства сегнетоэлектрических кристаллов TGS и RS с периодической примесной структурой определяются периодом этой структуры и температурой роста. При определенных значениях периода

примесной структуры кристаллы имеют значительные внутренние поля смещения и свойства, характерные для высоко униполярных материалов.

4. Способ получения униполярного состояния и стабилизации спонтанной поляризации монокристаллов сегнетоэлектриков, основанный на создании пилообразного характера профильного распределения примеси в кристаллах при их выращивании.

**Личный вклад соискателя.** Личный вклад соискателя заключается в разработке методов и создании устройств для выращивания неоднородных кристаллов, получении кристаллов с профильным распределением примесей, проведении теоретических и экспериментальных исследований, обработке и интерпретации данных. Цель и задачи исследований были сформулированы кандидатами физико-математических наук В.В. Михневичем и В.Н. Шутом. Совместно с научным руководителем В.Н. Шутом проводились измерения пьезоэлектрических свойств и спонтанной поляризации, обсуждались полученные результаты. В.Э. Анищенко принимал участие в изготовлении кристаллизационной аппаратуры. Соавторы некоторых статей принимали участие в проведении отдельных экспериментов и не являются основными исполнителями.

**Апробация результатов диссертации.** Результаты исследований докладывались и обсуждались на X Всесоюзной конференции по сегнетоэлектрикам и применению сегнетоэлектриков в народном хозяйстве и Всесоюзном семинаре «Тепло и массоперенос при росте кристаллов», Москва, 1985; III Всесоюзной конференции по физико-химическим основам технологии сегнетоэлектриков и родственных материалов, Москва, 1988; XII Всесоюзной конференции по физике сегнетоэлектриков, Ростов на Дону, 1989; III республиканской научно-технической конференции «Новые материалы и технологии», Минск, 1998; IX национальной конференции по росту кристаллов, Москва, 2000; X национальной конференции по росту кристаллов, Москва, 2002; Международном научно-практическом семинаре «Сегнетоэлектрические материалы», Минск, 2004; XIV международном симпозиуме по применению сегнетоэлектриков ISAF-04, Монреаль, Канада, 2004; Международной научной конференции ФТТ-2005 "Актуальные проблемы физики твердого тела", Минск.

**Опубликованность результатов.** Основные результаты диссертации опубликованы в 35 научных работах, из которых 16 статей в рецензируемых научных журналах, 3 статьи в сборниках материалов конференций, 2 рукописи депонированы, 9 - тезисов докладов и 5 авторских свидетельств. Общий объем опубликованных материалов составляет 103 страницы.

**Структура и объем диссертации.** Диссертация состоит из введения, общей характеристики работы, пяти глав основной части (включая литературный обзор), заключения, списка использованных источников и приложения. Работа изложена на 136 машинописных страницах, включая 33 рисунка на 20 страницах, 5 таблиц на 3 страницах, список использованных источников из 217 наименований и приложение на 4 страницах.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**В первой главе** систематизированы результаты, показывающие перспективность использования сегнетоэлектрических кристаллов с профильными неоднородностями растянутого типа, в частности с плавным и периодическим профильным распределением примеси, а также описаны некоторые методы и устройства для получения кристаллов с программируемым распределением примеси. Отмечено, что основная часть работ по методам выращивания и исследованию свойств кристаллов с закономерно-неоднородным распределением примеси относится к высокотемпературным кристаллам, получаемых из расплавов. Исследования электрофизических свойств водородсодержащих сегнетоэлектрических кристаллов с закономерно-неоднородным (профильным) распределением примеси не проводились. Проведение таких работ сдерживается отставанием технологии их получения.

Обобщены результаты экспериментальных работ и показаны основные эффекты, возникающие в сегнетоэлектрических водородсодержащих кристаллах при легировании их примесями различной природы и концентрации. Показано, что вопрос о влиянии неоднородного характера распределения примесей на свойства таких кристаллов практически не изучен.

Указывается на большую роль примесей в возникновении в кристалле униполярного состояния и стабилизации спонтанной поляризации. На примере кристаллов триглицинсульфата (TGS) выявлена корреляция доменной структуры с распределением примесей по объему кристалла и сделано предположение, что неравномерное (несимметричное) распределение примеси может быть одной из причин возникновения внутренних полей, приводящих к созданию униполярного состояния и стабилизации спонтанной поляризации.

**Вторая глава** посвящена обоснованию выбора объектов исследования и типов профильного распределения концентрации примеси, а также описанию базовых установок для выращивания кристаллов из растворов в различных гидродинамических режимах, описанию методики подготовки образцов, определения содержания в них примеси и исследования их электрофизических характеристик.

В качестве объектов исследования выбраны кристаллы триглицинсульфата (TGS) с примесью ионов хрома  $\text{Cr}^{3+}$  и кристаллы сегнетовой соли (RS) с примесью ионов меди  $\text{Cu}^{2+}$ . Формировались следующие типы концентрационного профиля распределения примеси, I тип – с линейным (плавным профильным) изменением концентрации примеси, II тип – с периодическим послойным изменением концентрации примеси, III тип – с «пилообразным» изменением концентрации примеси по длине образца.



Описана базовая кристаллизационная установка, которая обеспечивала требуемый температурный режим. Подготовку образцов для исследования электрофизических характеристик проводили по стандартным методикам.

Для исследования поляризационных характеристик сегнетоэлектрических материалов (спонтанная поляризация, коэрцитивное поле, внутреннее поле смещения, униполярность) использовался модифицированный вариант схемы Сойера-Тауэра, обеспечивающий компенсацию сквозной проводимости.

Измерение пьезоэлектрического коэффициента  $\gamma$  выполнялось с использованием динамического метода, как наиболее помехоустойчивого. Расчет пьезокоэффициента производился через параметры эталонного пьезоприемника, в качестве которого использовали пластинки монокристаллического TGS с примесью L- $\alpha$ -аланина (ATGS) с известными данными.

Доменную структуру кристаллов RS наблюдали с помощью поляризационно-оптического микроскопа ММУ-3 непосредственно после полировки образцов, а кристаллов TGS после травления в 10% водном растворе  $\text{NH}_4\text{OH}$  при комнатной температуре. Также при исследовании доменной структуры TGS использовали метод нематических жидких кристаллов на свежих сколах образцов.

Приведена методика определения содержания примеси в растворах путем фотоколориметрирования (на ФК-120), а также описан разработанный способ исследования распределения примеси в полученных кристаллах RS:Cu путем микроспектрофотометрирования образцов (по величине примесного поглощения). Измерения осуществлялись на монохроматоре МДР – 12 на длине волны 651 нм. Для исследования определения примеси в модельных кристаллах алюмокалиевых квасцов с изоморфной примесью хромокалиевых квасцов и в кристаллах TGS с примесью ионов хрома использовали микрофотометр МФ—2 (по изменению интенсивности проходящего через кристаллическую пластинку света).

Концентрацию примеси в кристаллах с периодической структурой определяли косвенным методом, путем исследования и сравнения концентрации примеси в кристаллах, выращенных в статическом и динамическом режимах. Для кристаллов с периодической примесной структурой предполагалось, что вхождение примеси происходит в соответствии с заданными условиями роста.

**В третьей главе** описаны основные технологические приемы и конструкции устройств, разработанные для получения неоднородных кристаллов с плавным профильным распределением примеси и с периодической примесной структурой. Приведены результаты компьютерного моделирования процессов выращивания кристаллов с градиентом состава, а также рассмотрен вопрос влияния низкочастотных вибраций на скорость роста и вхождение примесей в кристаллы при их выращивании из растворов.

Все разработанные методики и принципы работы кристаллизаторов для получения кристаллов с градиентом концентрации примеси основаны на непрерывной регулируемой подпитке маточного (основного ростового) раствора раствором, содержащим необходимую для легирования примесь (подпитывающий раствор).

Наиболее широко использовалась разработанная установка, общий вид которой изображен на рис. 1. Рост кристаллов осуществлялся методом снижения температуры при постепенной подпитке ростового раствора (внутренний сосуд 2) раствором с примесью (внешний сосуд 1). Перемешивание растворов основано на разнице давлений в области капиллярных каналов (3), расположенных в центре и на периферии внутреннего сосуда при вращении кристаллодержателя (4) с кристаллом (5). Апробация работы кристаллизатора проводилась на модельных кристаллах алюмокалиевых квасцов с изоморфной примесью хромовокалиевых квасцов, имеющих насыщенный фиолетовый цвет (см. пример на рис.2). Методом имитационного моделирования описан процесс выращивания кристаллов с градиентом состава в данном кристаллизаторе.

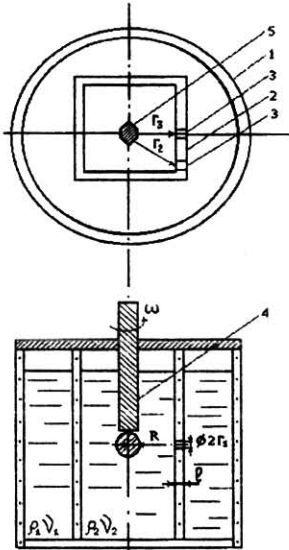


Рис. 1. Схема устройства для выращивания кристаллов с градиентом концентрации примеси (вид сбоку и вид сверху).

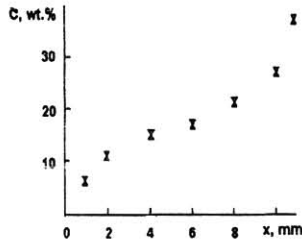


Рис.2. Распределение примеси хромовокалиевых квасцов в кристаллах алюмокалиевых и фрагмент пластинки кристалла.

Проведен расчет необходимого изменения скорости вращения кристаллодержателя по времени для получения заданного изменения концентрации примеси в маточном растворе для разных концентраций примеси и параметров установки, т.е. показана возможность априорного расчета процесса выращивания кристаллов с заданным градиентом состава.

Описаны способы для получения кристаллов с периодическим послойным изменением концентрации примеси, основанные на зависимости

вхождения примеси в кристалл от скорости роста. Использовались данные о том, что низкочастотные механические колебания, накладываемые на выращиваемый кристалл, позволяют увеличивать в несколько раз скорость роста и способствуют улучшению качества кристаллов. В связи с этим исследовано воздействие низкочастотных механических колебаний на процессы роста кристаллов из растворов, и установлено, что скорость роста и вхождение примеси зависят от амплитуды колебаний.

Кристаллы II типа с периодическим послойным изменением концентрации примеси были получены путем периодического наложения в процессе роста кристаллов из растворов, содержащих заданную концентрацию примеси, низкочастотных колебаний с постоянной амплитудой и частотой. Для получения кристаллов III типа с распределением примеси по «пилообразному» закону на кристалл также накладывались низкочастотные колебания, но уже с изменяющейся по «пилообразному» закону амплитудой (рис.3). Величина периода примесной структуры в этих кристаллах задавалась в первом случае временем роста кристалла в динамическом и статическом режиме, а во втором - временем изменения амплитуды накладываемых колебаний от нуля до максимального значения.

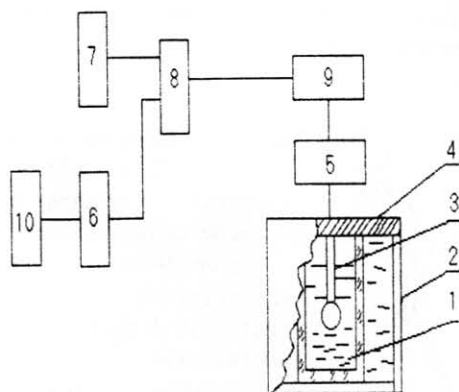


Рис.3. Схема установки для выращивания кристаллов с периодической примесной структурой: кристаллизатор 1, термостат 2, держатель 3, крышка 4, вибратор 5, генератор пилообразного напряжения 6, генератор низких частот 7, модулятор 8, усилитель низких частот 9, таймер 10.

В данной главе также описаны условия выращивания неоднородных и однородных (контрольных) кристаллов TGS:Cr и RS:Cu. Кристаллы были выращены при температурах роста ниже ( $T_p < T_c$ ) и выше ( $T_p > T_c$ ) точки Кюри. Кристаллы I типа с плавным профильным распределением примеси отличались величиной градиента концентрации примеси, а кристаллы II и III типа с периодической примесной структурой - величиной задаваемого периода примесной структуры.

**В четвертой главе** приведены результаты исследования влияния плавного профильного распределения примеси на диэлектрические свойства

(диэлектрическую проницаемость  $\epsilon$ , спонтанную поляризацию  $P_s$ , тангенс угла потерь  $\text{tg}\delta$ , коэрцитивное поле  $E_c$ ) кристаллов RS:Cu и TGS:Cr, выращенных при температурах роста ниже и выше  $T_c$ . Показаны результаты исследования эффектов униполярности в этих кристаллах (внутренние поля смещения  $E_b$ , пироккоэффициенты  $\gamma$ , коэффициенты униполярности  $k'$ ). Исследования  $E_b$  и его изменений позволяют судить о процессах стабилизации (дестабилизации) доменной структуры, величины и направления  $P_s$ . Наличие пиро- и пьезоэффекта в неполяризованных образцах тоже является проявлением униполярности, т.к. свидетельствует о нескомпенсированной остаточной поляризации. Проведено сравнение характеристик кристаллов с градиентом концентрации примеси со свойствами кристаллов со «случайно-неоднородным» распределением примеси, полученных в аналогичных термодинамических условиях по обычной методике.

Показано, что свойства кристаллов с градиентом концентрации примеси зависели от величины этого градиента и температуры роста. Наиболее существенные отличия, по сравнению со свойствами однородных кристаллов, имели неоднородные кристаллы со значительной величиной градиента концентрации примеси с температурой роста ниже  $T_c$ . Для таких кристаллов TGS:Cr и RS:Cu наблюдалось уменьшение значений диэлектрической проницаемости, размытие ее температурной зависимости в области ФП, а также сдвиг температуры Кюри, определяемой по максимуму  $\epsilon$ , в область более высоких температур (рис.4).

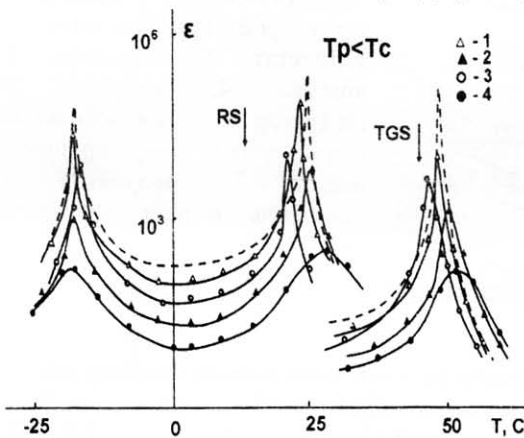


Рис. 4. Зависимость  $\epsilon(T)$  кристаллов RS:Cu и TGS:Cr с различным характером распределения примеси: 1, 3 - однородные кристаллы (концентрация примеси в кристаллах 3 больше, чем в кристаллах 1); 2, 4 - неоднородные кристаллы (градиент концентрации примеси в кристаллах 4 больше, чем в кристаллах 2); прерывистая кривая - кристаллы без примеси

Тангенс диэлектрических потерь существенно уменьшался для всех неоднородных кристаллов. Наблюдалось уменьшение величины спонтанной поляризации (рис. 5), увеличение коэрцитивного поля. Эти эффекты наиболее значительно проявлялись для неоднородных кристаллов, выращенных в сегнетофазе.

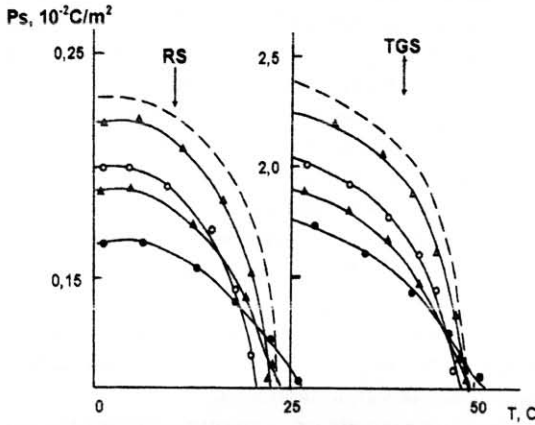


Рис. 5. Зависимость  $P_s(T)$  кристаллов RS:Cu и TGS:Cr с различным характером распределения примеси (см. обозначения к рис. 4).

Петли гистерезиса неоднородных кристаллов характеризовались смещением как по оси  $P$ , так и по оси  $E$ . Эти смещения определяют коэффициенты униполярности  $k$  и внутренние поля смещения  $E_b$ . Для неоднородных кристаллов величины  $E_b$  были в 2-4 раза выше по сравнению со значениями  $E_b$  однородных и неоднородных кристаллов, выращенных в парафазе (рис. 6).

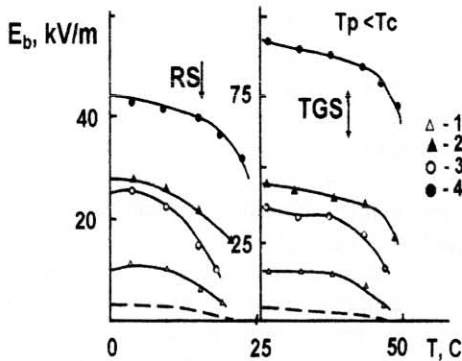


Рис. 6. Зависимость  $E_b(T)$  кристаллов RS:Cu и TGS:Cr с различным характером распределения примеси (см. обозначения к рис. 4)

Наибольшей степенью униполярности ( $k' \sim 0,6-0,8$ ) обладали неоднородные кристаллы со значительной величиной градиента концентрации примеси, выращенные в сегнетофазе. При многократных циклах нагревания выше  $T_c$  и охлаждения униполярное состояние неоднородных кристаллов оставалось стабильным, в то время как степень униполярности однородных кристаллов значительно уменьшалась при каждом цикле.

Для кристаллов TGS с плавным профильным распределением примеси ионов хрома, выращенных в сегнетофазе, наблюдалось увеличение значений  $\gamma$  при комнатной температуре. Особенностью зависимости  $\gamma(T)$  кристаллов с достаточно большим градиентом концентрации примеси было наличие пирозффекта выше  $T_c$ , а также восстановление пирозлектрических характеристик после нескольких циклов прогрева образцов выше  $T_c$ .

В целом свойства кристаллов с плавным профильным распределением неполярной примеси, выращенных в сегнетофазе, имели те же характерные

аномалии, которые отмечались для высокоуниполярных кристаллов TGS, легированных полярными примесями L- $\alpha$ -аланина (ATGS). Из-за полярного расположения неполярной примеси в неоднородных кристаллах создавались такие же условия для преимущественной ориентации дипольных моментов, как и при введении «случайно распределенной», но полярной примеси. Действительно, в нашем случае будет существовать симметричный фактор возникновения униполярного состояния в кристалле. Согласно принципу симметрии Кюри, поскольку  $\text{grad}(\delta_c)$  ( $\delta_c$  – вариация концентрации) – это векторная величина с симметрией вектора  $\omega_m$  (с такой же симметрией, как и вектор электрического поля), то его воздействие можно рассматривать как униполярное. Это подтверждается в нашем случае тем, что направление смещения петли гистерезиса вдоль оси E и/или P зависело от направления градиента концентрации примеси в образце. Это так называемая симметричная посылка для возникновения униполярности.

Стабильность же такого состояния зависит от величины эффективного внутреннего поля, создаваемого (в данном случае) примесями. Факт существования значительных внутренних электрических полей, отождествляемых с измеряемыми внутренними полями смещения, в неоднородных кристаллах подтвержден экспериментально. Однако из сопоставления свойств исследуемых неоднородных кристаллов и аналогичных данных для кристаллов TGS, легированных полярными примесями аланина, следует, что наличия данных полей смещения не достаточно для проявления наблюдаемых эффектов. По-видимому, в неоднородных кристаллах формирующееся эффективное внутреннее поле представляет собой суммарный эффект воздействия внутренних электрических полей смещения и полей механических напряжений. Об этом свидетельствует и значительное смещение петель диэлектрического гистерезиса не только по оси E, но и по P ( $k'' \sim 0,2-0,7$ ).

**В пятой главе** приведены результаты исследования влияния периодического послонного и «пилообразного» изменения концентрации примеси на электрофизические свойства кристаллов RS:Cu и TGS:Cr, выращенных ниже и выше  $T_c$ , в зависимости от величины периода L. В связи с тем, что скорость роста в динамическом режиме была почти в 4 раза выше, чем в статическом, то и слои с повышенным и пониженным содержанием примеси были неравнозначны и отличались приблизительно в 4 раза по величине. На основе сравнения и анализа характеристик исследуемых кристаллов дано объяснение зависимости свойств неоднородных кристаллов от величины задаваемого периода примесной структуры.

Показано, что свойства кристаллов TGS:Cr и RS:Cu с периодической примесной структурой кристаллов определялись температурой роста и периодом примесной структуры. Как для кристаллов TGS, так и кристаллов RS с  $T_p < T_c$  существовал определенный диапазон периода, при котором наблюдалось значительное влияние периодического распределения примеси на их свойства. А именно: наблюдалось уменьшение значений

диэлектрической проницаемости, размытие ее температурной зависимости в области ФП, а также сдвиг температуры Кюри в область более высоких температур, уменьшение реориентируемой спонтанной поляризации. Величина этих эффектов возрастала для неоднородных кристаллов с пилообразным распределением примеси (рис.7).

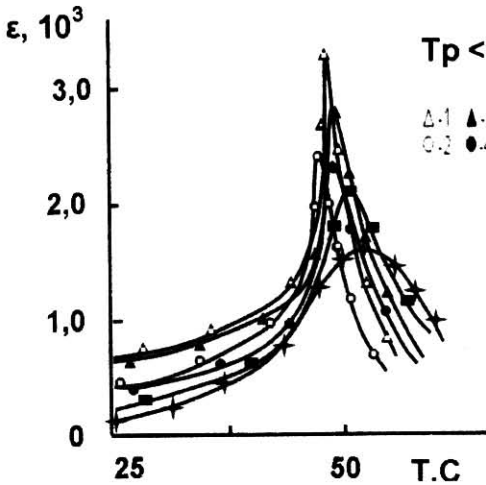


Рис.7. Зависимость  $\epsilon(T)$  кристаллов TGS:Cr, выращенных в режимах: 1- в статическом, 2- с постоянным воздействием вибраций 20 Гц и амплитудой 3 мм, 3, 4, 5 - с периодическим воздействием вибраций, с небольшим, большим и промежуточным значением  $L$  соответственно, 6- с воздействием вибраций 14 Гц и возрастающей амплитудой от 0 до 6 мм.

Величина  $\text{tg}\delta$  таких слоистых кристаллов значительно уменьшалась, коэрцитивное поле возрастало. Дачные особенности также были наиболее значительны для кристаллов с задаваемым по пилообразному закону распределению примеси.

В целом, в кристаллах с указанной периодической структурой наблюдалось специфическое изменение свойств, возникающее в сегнетоэлектриках, в которых формируются большие внутренние поля. Действительно, при исследовании эффектов униполярности установлено, что указанные кристаллы как TGS:Cr, так и RS:Cu обладали и наибольшими значениями  $E_c$ , стабильными коэффициентами динамической униполярности, превышающими для кристаллов с пилообразным изменением примеси единицу (т.е. более 100 %) (см табл.). Особенностью зависимости  $\gamma(T)$  этих кристаллов было наличие пирозффекта выше  $T_c$  (рис.8), а также быстрое (20-30 минут) восстановление пирозлектрических характеристик после нескольких циклов прогрева образцов выше  $T_c$ .

Для кристаллов, выращенных в парафазе, отмеченные выше различия в свойствах однородных и неоднородных кристаллов были выражены в более слабой степени.



Коэффициенты униполярности  $k'$  кристаллов TGS: Cr и RS: Cu, выращенных в различных режимах

Режим выращивания	RS: Cu		TGS: Cr	
	$T_p < T_c$	$T_p > T_c$	$T_p < T_c$	$T_p > T_c$
1.*Периодический	0,25 – 0,35 (0,2 – 0,25)	0,15 – 0,2 (0,05 – 0,1)	0,3 – 0,35 (0,25 – 0,3)	0,15 – 0,25 (0,05 – 0,15)
2.*Периодический	0,4 – 0,45 (0,35 – 0,4)	0,2 – 0,3 (0,1 – 0,15)	0,45 – 0,6 (0,35 – 0,55)	0,2 – 0,3 (0,1 – 0,2)
3.*Периодический	0,55 – 0,75 (0,45 – 0,65)	0,25 – 0,35 (0,1 – 0,15)	0,65 – 0,8 (0,55 – 0,75)	0,25 – 0,35 (0,1 – 0,2)
4.* Пилообразный	0,85 – 1,0 (0,8 – 0,95)	0,35 – 0,45 (0,1 – 0,2)	0,75 – 1,1 (0,7 – 1,0)	0,4 – 0,45 (0,15 – 0,2)
5.* Динамический	0,1 – 0,3 (0 – 0,1)	0,15 – 0,2 (0 – 0,1)	0,2 – 0,25 (0 – 0,15)	0,1 – 0,2 (0 – 0,05)
6.* Статический	0,3 – 0,4 (0,05 – 0,1)	0,25 – 0,3 (0,1 – 0,15)	0,3 – 0,4 (0,1 – 0,25)	0,25 – 0,35 (0,1 – 0,15)

\*Примечание: 1, 2, 3 – с периодическим воздействием вибраций, с небольшим, большим и промежуточным значением  $L$ , соответственно; 4 – с пилообразным воздействием вибраций 14 Гц и амплитудой от 0 до 4 мм (для RS) от 0 до 6 мм (для TGS); 5 – с постоянным воздействием вибраций 20 Гц и амплитудой 3 мм; 6 – в статическом режиме. В скобках даны значения  $k'$  после кратковременного отжига кристаллов.

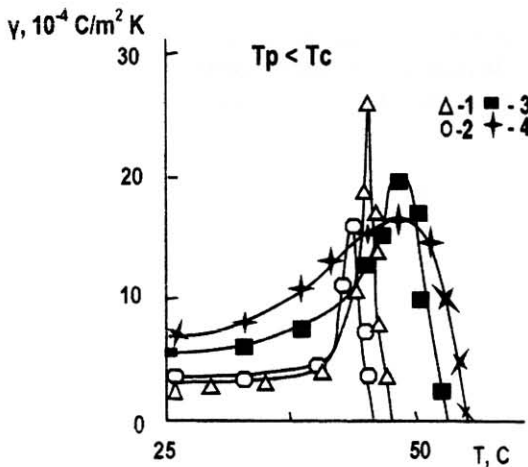


Рис. 8. Зависимость  $\gamma$  (Т) кристаллов TGS:Cr, выращенных в различных режимах: 1- в статическом режиме; 2- с постоянным воздействием вибраций 20 Гц и амплитудой 3 мм; 3 - с периодическим воздействием вибраций с промежуточным значением  $L$ ; 4 - с воздействием вибраций 14 Гц и периодически возрастающей амплитудой от 0 до 6 мм.

Объяснение особенностей свойств кристаллов с периодической примесной структурой дано на основании механизма критического градиента примеси. Данный механизм объясняет возникновение примесной регулярной доменной структуры РДС в высокотемпературных кристаллах. А именно, в пределах каждого слоя существует градиент примеси. Этот градиент создает внутреннее поле, которое и ответственно за формирование



РДС. Доменные стенки возникают всегда в местах, где градиент концентрации примеси меняет знак от плюса к минусу или наоборот. При выращивании кристаллов под воздействием периодических вибраций меняется вхождение примеси. В местах изменения знака градиента примеси (согласно механизму критического градиента примеси) инициируется образование доменных стенок. В нашем случае, из-за разных скоростей роста в статическом и динамическом режимах суммарные размеры областей с положительным и отрицательным направлением  $P_s$  не были равны. Возникла доменная структура с преимущественной ориентацией  $P_s$ , направление которой определялось условиями роста и знаком градиента примеси в слое. Кроме того, в кристаллах с периодической структурой доменные стенки оказываются закрепленными («запиннированными») примесными дефектами, в результате чего подвижность их в электрическом поле уменьшается. И соответственно, динамический коэффициент униполярности, учитывающий не только площадь доменов, но и их способность переключаться, был значительным.

В кристаллах с «пилообразным» распределением примеси сочетание двух механизмов формирования внутренних полей, характерных для кристаллов с периодической структурой и кристаллов с плавным изменением концентрации примеси, приводило к созданию наиболее устойчивого униполярного состояния.

Для неоднородных кристаллов с  $T_p > T_c$  влияние закономерно-неоднородного изменения примеси было менее существенным, поскольку в этом случае домены формировались уже после образования примесной подструктуры.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Разработаны оригинальные устройства для выращивания кристаллов из растворов с плавным профильным изменением состава на основе: непрерывной подпитки маточного раствора раствором измененного состава [8, 20, 21, 23, 24, 25, 29, 31, 32, 33], электролитического введения (выведения) легирующих примесей в раствор (из раствора) [34], и методики для выращивания кристаллов из растворов с периодической примесной структурой на основе периодического изменения скорости роста и модуляции амплитуды низкочастотных механических колебаний [1- 4, 20, 22, 26].

2. Установлено, что свойства кристаллов триглицинсульфата и сегнетовой соли с плавным профильным изменением концентрации примеси ионов хрома и меди, соответственно, зависят от величины градиента концентрации примеси и температуры роста. Для неоднородных кристаллов, выращенных в сегнетофазе, наблюдалось уменьшение значений диэлектрической проницаемости и размытие ее температурной зависимости в области фазового перехода, а также сдвиг температуры Кюри в область более высоких температур, уменьшение (более чем на порядок) тангенса

угла диэлектрических потерь, увеличение коэрцитивного поля в 2 – 3 раза, повышение пьезоэлектрического коэффициента (для кристаллов триглицинсульфата) при комнатных температурах и наличие пьезоэффекта выше точки Кюри [5- 7, 9, 28, 12, 16, 18].

Установлено, что неоднородные кристаллы обладают высокими значениями внутренних полей смещения (до 1 kV/cm) и значительными коэффициентами униполярности (до 0,8) по сравнению с кристаллами со статистически распределенной примесью. Выявленные особенности исследованных кристаллов обусловлены упорядоченным распределением неполярных дефектов, оказывающим (в силу принципа симметрии Кюри) ориентирующее воздействие на формирующуюся в процессе роста в сегнетофазе доменную структуру [10, 12, 16, 18, 27].

3. Показано, что свойства кристаллов триглицинсульфата и сегнетовой соли с периодическим послойным изменением концентрации примеси ионов хрома и меди, соответственно, определяются величиной периода примесной структуры и температурой роста. Кристаллы триглицинсульфата с периодом 40-160 мкм и кристаллы сегнетовой соли с периодом 50 - 130 мкм, выращенные в сегнетофазе, имели наибольшие значения полей смещения (свыше 1,2 kV/cm для триглицинсульфата и 0,6 kV/cm для сегнетовой соли), что приводило к уменьшению значений и размытию температурной зависимости диэлектрической проницаемости в области фазового перехода, снижению величины реориентируемой спонтанной поляризации и тангенса угла диэлектрических потерь (до двух порядков), наличию пьезоотклика выше температуры Кюри. Полученные результаты объясняются на основе механизма критического градиента примеси [10, 11, 13-17, 26, 28].

4. С целью повышения коэффициента униполярности и стабилизации спонтанной поляризации предложен новый способ выращивания монокристаллов сегнетоэлектриков [16, 35]. Способ заключается в воздействии на кристаллы в процессе роста из растворов, содержащих примесь, низкочастотных механических колебаний, амплитуда которых изменяется по пилообразному закону. Образцы с пилообразным характером распределения примеси обладали значительными внутренними полями смещения (свыше 1,5 kV/cm для триглицинсульфата и 0,8 kV/cm для сегнетовой соли), высокими коэффициентами униполярности ( $k \sim 0,9 - 1,2$ ) и стабильностью свойств после длительных прогревов выше температуры Кюри [12, 17, 19]. Кристаллы триглицинсульфата с примесью ионов хрома, выращенные указанным способом, имели пьезоэлектрические характеристики, соизмеримые со свойствами монокристаллов, легированных полярной примесью аланина.

Проведенные исследования позволяют заключить, что формирование несимметричного распределения примеси в процессе выращивания кристаллов является эффективным методом получения устойчивого униполярного состояния сегнетоэлектриков и стабилизации спонтанной поляризации [10, 19, 35].

## СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ

## Статьи:

1. Клубович В.В., Толочко Н.К., Кашевич И.Ф. Экспериментальное исследование процессов роста кристаллов из раствора под действием вибраций // Известия АН БССР, серия физ.-мат. наук.- 1984.-№ 6.- С. 41-47.
2. Клубович В.В., Михневич В.В., Толочко Н.К., Кашевич И.Ф. Исследование влияния низкочастотных вибраций на процесс роста кристаллов сегнетовой соли // Кристаллография. -1984.- Т. 20, Вып.4. -С. 822-824.
3. Клубович В.В., Толочко Н.К., Кашевич И.Ф. Исследование влияния гидродинамики растворов на скорость роста и растворение кристаллов // Доклады АН БССР.- 1984.- Т. 28, №4.- С. 321-323.
4. Клубович В.В., Толочко Н.К., Кашевич И.Ф. Выращивание кристаллов в питающей среде с симметрией шара // Доклады АН БССР.- 1984.-Т. 28, № 7.- С. 606-609.
5. Кашевич И.Ф., Чернышев А.Ф. Определение концентрации примеси  $\text{Cu}^{2+}$  в монокристаллах сегнетовой соли по спектру примесного поглощения // Журнал прикладной спектроскопии.- 1990.- Т.52, №3.- С. 499-500.
6. Михневич В.В., Кашевич И.Ф., Москалева Ж.М., Шут В.Н. Диэлектрические свойства кристаллов сегнетовой соли с неоднородным распределением примеси ионов меди // Известия АН БССР, серия физ.-мат. наук.- 1990.-№ 4.- С. 79 -82
7. Михневич В.В., Кашевич И.Ф., Москалева Ж.М., Шут В.Н. Диэлектрические свойства кристаллов сегнетовой соли с примесью ионов цинка // Известия АН БССР. Сер. физ.-мат. наук. - 1991.- № 5.-С. 72-75.
8. Михневич В.В., Кашевич И.Ф., Минаков Д.М. Моделирование процессов выращивания закономерно-неоднородных кристаллов из водных растворов // Сборник «Научно-технические достижения». ВИМИ.- 1992.- .№1.-С. 43-46.
9. Михневич В.В., Кашевич И.Ф. Влияние градиента концентрации примеси на диэлектрические свойства кристаллов TGS // Письма в ЖТФ.- 1992.- Т.18., Вып. 2.- С.47 – 51.
10. Михневич В.В. Кашевич И.Ф. Исследование униполярности неоднородных кристаллов ТГС и сегнетовой соли // Физика твердого тела.- 1992.- Т.34, № 1.- С. 25 – 29.
11. Михневич В.В., Кашевич И.Ф. Влияние низкочастотных колебаний на скорость роста и диэлектрические свойства кристаллов ТГС и сегнетовой соли // Известия АН БССР. Сер. физ.-мат. наук.- 1994.- № 1. -С.85-88.
12. Михневич В.В. Кашевич И.Ф. Свойства кристаллов ТГС с закономерно-неоднородным распределением примеси //Физика твердого тела.- 1994.- Т 36, №7.-С. 2057-2061.
13. Кашевич И.Ф. Свойства кристаллов сегнетовой соли с послойным распределением примеси // Неорганические материалы. -1996.-Т.32, №12.- С.508-510.
14. Кашевич И.Ф., Шут В.Н. Получение и исследование свойств сегнетоэлектрических водорастворимых кристаллов с закономерно-

неоднородным распределением примеси // Материалы, технологии, инструменты.-1998.- Т.3, №2.- С.109.

15. Кашевич И.Ф. Диэлектрические свойства кристаллов триглицинсульфата с периодическим послойным изменением концентрации примеси // Письма в ЖТФ. - 1998. - Т.24, №3. -С. 70-75.
16. Шут В.Н, Кашевич И.Ф., Вогтс Б.Э. Сегнетоэлектрические водорастворимые кристаллы с закономерно-неоднородным распределением примеси // Кристаллография.- 2004.- Т.49, №2. - С. 253-257.

#### Статьи в сборниках материалов научных конференций:

17. Кашевич И.Ф Шут В.Н. Сегнетоэлектрические водорастворимые кристаллы с закономерно-неоднородным распределением примеси // Сегнетоэлектрические материалы: Сборник докладов Международного Научно-практического семинара ИФТП.- Минск, 28-29 апреля, 2004.-С. 31-35.
18. Water-soluble ferroelectric crystals with inhomogeneous impurity distribution / Shut V.N., Kashevich I.F. // The proceeding of 2004 IEEE International Ultrasonic, Ferroelectrics, and Frequency Control. Joint 50<sup>th</sup> Anniversary Conference.- Montreal, Canada, 2004.- P. 197-201.
19. Шут В.Н., Кашевич И.Ф. Формирование униполярного состояния в водородсодержащих сегнетоэлектрических кристаллах //Сборник докладов Международной научной конференции ФТТ-2005.- Минск, 26-28 октября, 2005.-С. 301-303.

#### Депонированные работы:

20. Клубович В.В., Толочко Н.К., Кашевич И.Ф. Симметрия и подобие питающих сред и кристаллов / Академия наук БССР. Отд. Ин-та физики тв. тела и полупроводников.- Минск, 1983.- 11 с.- Деп. в ВИНТИ 06.09.83.- № 5130-B83 // Известия АН БССР, серия физ.-мат. наук.- 1984.-№ 4.- С. 126.
21. Михневич В.В., Кашевич И.Ф., Толочко Н.К. Выращивание кристаллов с градиентом концентрации примеси из водных растворов / Академия наук БССР. Отд. Ин-та физики тв. тела и полупроводников.- Минск, 1985.- 10 с.- Деп. в ВИНТИ 27.02.85.- № 1531-85 // Известия АН БССР, серия физ.-мат. наук.- 1986.-№ 2. -С. 121.

#### Тезисы докладов:

22. Клубович В.В., Михневич В.В., Толочко Н.К., Кашевич И.Ф. Влияние низкочастотных вибраций на скорость роста и дислокационную структуру монокристаллов сегнетовой соли // X Всесоюз. конф. по сегнетоэлектрикам и применению сегнетоэлектриков в нар. хозяйстве: Тезисы докладов.- Москва, 1985.- С.98.
23. Михневич В.В., Кашевич И.Ф., Толочко Н.К. Выращивание кристаллов с градиентом концентрации примеси из водных растворов //Тепло и массоперенос при росте кристаллов: Тезисы докладов Всесоюзн. семинара.- Москва, 1985.-С. 62.
24. Михневич В.В., Кашевич И.Ф., Москалева Ж.М., Шут В.Н. Влияние условий выращивания кристаллов сегнетовой соли из растворов на их совершенство //.

- III Всесоюз. конф. по физ.-хим. основам технол. сегнетоэлектриков и родственных материалов: Тезисы докладов.- Москва, 1988.- С. 14.
25. Михневич В.В. Кашевич И.Ф., Сырцов С.Р. Получение сегнетовой соли с градиентом концентрации примеси из водных растворов // III Всесоюз. конф. по физ.-хим. основам технологии сегнетоэлектриков и родственных материалов: Тезисы докладов.- Москва, 1988.-С. 183.
26. Михневич В.В., Кашевич И.Ф., Сырцов С.Р. Влияние низкочастотных вибраций на диэлектрические свойства кристаллов сегнетовой соли и TGS.// XII Всесоюз. конф по физике сегнетоэлектриков: Тезисы докладов.- Ростов на Дону, 1989.- С. 28.
27. Михневич В.В., Кашевич И.Ф. Стабилизация униполярного состояния водорастворимых сегнетоэлектрических кристаллов // XII Всесоюз. конф по физике сегнетоэлектриков: Тезисы докладов.- Ростов на Дону, 1989.- С. 82.
28. Кашевич И.Ф. Выращивание и исследование свойств сегнетоэлектрических водорастворимых кристаллов с закономерно-неоднородным распределением примеси // Новые материалы и технологии: Тезисы докладов III республиканской научно-технической. конф. – Минск, 1998. – С. 129-130.
29. Кашевич И.Ф., Шут В.Н. Выращивание кристаллов из растворов с закономерно-неоднородным распределением примеси // IX национальная конференция по росту кристаллов: Тезисы докладов.- Москва, 16-20 октября , 2000.- С. 373.
30. Шут В.Н, Кашевич И.Ф., В.Е. Watts Сегнетоэлектрические водорастворимые кристаллы с закономерно-неоднородным распределением примеси // X национальная конференция по росту кристаллов: Тезисы докладов.- Москва, 24-29 ноября, 2002 года.- С. 270.

#### Авторские свидетельства:

31. А.с. 1353001 СССР. Устройство для выращивания кристаллов / Михневич В.В., Толочко Н.К., Мясоедов А.В., Кашевич И.Ф. (СССР).- № 3976052; Заявлено 19.11.1985; Опубл. 15.07.1987// Открытия. Изобретения.- 1987.-№42.-С. 265.
32. А.с. 1302742 СССР. Устройство для выращивания кристаллов / Михневич В.В., Матахнюк В.В., Кашевич И.Ф.( СССР ).- № 3744989; Заявлено 13.03.1984; Опубл. 08.12.1986 // Открытия. Изобретения.- 1987.-№13.-С. 250.
33. А. с. 1403677 СССР. Устройство для выращивания кристаллов / Михневич В.В., Верева А.Ф., Шут В.Н., Кашевич И.Ф. (СССР). - № 4117141; Заявлено 10.09.1986; Опубл. 15.02.1988 г.// Открытия. Изобретения.- 1988.-№23.-С. 298.
34. А. с. 1522791 СССР. Способ выращивания кристаллов / Михневич В.В., Кашевич И.Ф., Шут В.Н., Шкроб И.А., Москалева Ж.М. (СССР).- № 4334856; Заявлено 30.11.1987; Опубл. 15.07.1989 г.// Открытия. Изобретения.- 1989.-№42.-С. 288.
35. А.с. 1813316 СССР. Способ выращивания монокристаллов сегнетоэлектриков из раствора / Михневич В.В., Кашевич И.Ф., Цыбин И.А., Шут В.Н. (СССР).- №4882364; Заявлено 16.11.1990; Опубл. 11.10.1992// Открытия. Изобретения.- 1993.-№11.-С. 293.

*Кашевич*

*2002 16/11/00*

## РЕЗЮМЕ

Кашевич Ирина Федоровна

### «СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ВОДОРОДСОДЕРЖАЩИЕ КРИСТАЛЛЫ С ЗАКОНОМЕРНО-НЕОДНОРОДНЫМ РАСПРЕДЕЛЕНИЕМ ПРИМЕСИ»

**Ключевые слова:** сегнетоэлектрические водородсодержащие кристаллы, методы выращивания, закономерно-неоднородное распределение примеси, диэлектрические свойства, внутренние поля, униполярность, стабилизация спонтанной поляризации.

*Объект исследования* - кристаллы триглицинсульфата (TGS) и сегнетовой соли (RS) с закономерно-неоднородным распределением примеси ионов хрома и меди соответственно. *Предмет исследования* – закономерности влияния характера распределения примеси на свойства кристаллов и процессы формирования униполярного состояния. *Целью работы* являлось разработка методики получения кристаллов из растворов с профильным распределением примеси и выяснение физических закономерностей влияния неоднородного распределения примесей на электрофизические характеристики и процессы формирования униполярного состояния в сегнетоэлектрических водородсодержащих кристаллах. Получены следующие основные результаты.

Разработаны оригинальные технологические приемы и устройства для выращивания неоднородных кристаллов с плавным профильным распределением примеси и с периодической примесной структурой.

Получены и исследованы неоднородные кристаллы TGS:Cr и RS:Cu с различным характером распределения примеси. Установлено, что плавное профильное распределение примесей вызывает формирование внутренних полей смещения и способствует повышению пирозлектрических характеристик и коэффициентов униполярности, уменьшению диэлектрических потерь, расширению температурного диапазона существования сегнетофазы в исследуемых кристаллах. Величина этих эффектов наиболее значительно проявляется для кристаллов, выращенных при температурах ниже точки Кюри, и возрастает по мере увеличения градиснта концентрации примеси.

Показано, что свойства кристаллов TGS:Cr и RS:Cu с периодической примесной структурой определялись температурой роста и величиной периода примесной структуры. Найдены определенные значения периодов примесной структуры, при которых кристаллы имели значительные внутренние поля смещения и свойства, характерные для униполярных материалов.

Разработан способ создания высокоуниполярного состояния и стабилизации спонтанной поляризации, основанный на выращивании монокристаллов с пилообразным распределением примеси. Кристаллы TGS с примесью ионов хрома, выращенные указанным способом, имели

характеристики, соизмеримые со свойствами монокристаллов, легированных полярной примесью аланина.

Формирование в сегнетоэлектрических кристаллах ориентационно-упорядоченного распределения примесей способствует получению устойчивого униполярного состояния, стабилизации спонтанной поляризации, что важно для использования активных диэлектриков в качестве пиро- и пьезодатчиков.

## РЭЗЮМЕ

Кашэвіч Ірына Федараўна

### «СЕГНЕТАЭЛЕКТРЫЧНЫЯ ВАДАРОДЗМЯШЧАЛЬНЫЯ КРЫШТАЛІ З ЗАКАНАМЕРНА-НЕАДНАРОДНЫМ РАЗМЕРКАВАННЕМ ПРЫМЕСІ»

Ключавыя словы: сегнетаэлектрычныя вадародзмяшчальныя крышталі, метады вырошчвання, заканамерна-неаднароднае размеркаванне прымесі, дыэлектрычныя ўласцівасці, унутраныя палі, уніпалярнасць, стабілізацыя спантаннай палярызацыі.

*Аб'ект даследавання* - крышталі трыгліцынсульфату (TGS) і сегнетавай солі (RS) з заканамерна-неаднародным размеркаваннем прымесі іонаў хрому і медзі адпаведна. *Прадмет даследавання* – асаблівасці ўплыву заканамерна-неаднароднага размеркавання прымесі на ўласцівасці даследуемых крышталёў і працэсы фарміравання ўніпалярнага стану. *Мэтай работы* з'яўлялася распрацоўка метады атрымання крышталёў з раствораў з профільным размеркаваннем прымесі і выяўненне фізічных заканамернасцяў уплыву неаднароднага размеркавання прымесі на электрафізічныя характарыстыкі і працэсы фарміравання ўніпалярнага стану вадародзмяшчальных сегнетаэлектрычных крышталёў. Атрыманы наступныя асноўныя вынікі.

Распрацаваны арыгінальныя тэхналагічныя прыемы і прылады для вырошчвання неаднародных крышталёў з плаўным профільным размеркаваннем прымесі і з перыядычнай прымеснай структурай.

Атрыманы і даследаваны неаднародныя крышталі TGS:Cr і RS:Cu з рознымі характарамі размеркавання прымесі. Вызначана, што плаўнае профільнае размеркаванне прымесі вызывае фарміраванне ўнутраных палеў змяшчэння і садзейнічае павелічэнню піраэлектрычных характарыстык і каэфіцыентаў уніпалярнасці, памяншэнню дыэлектрычных страт, пашырэнню тэмпературнага дыяпазону існавання сегнетафазы ў даследаваных крышталях. Велічыня гэтых эфектаў найбольш значна праяўляецца для крышталёў, вырашчаных пры тэмпературах ніжэй пункта Кюры, і ўзрастае па меры павелічэння градыенту канцэнтрацыі прымесі.

Паказана, што ўласцівасці крышталёў TGS:Cr і RS:Cu з перыядычнай прымеснай структурай вызначаліся тэмпературай росту і велічыняй перыяду прымеснай структуры. Знойдзены вызначаныя значэнні перыяду



примесної структури, при яких кристали мелі значныя ўнутраныя палі зрушвання і ўласцівасці, характэрныя для ўніпалярных матэрыялаў.

Распрацаваны спосаб утварэння высокаўніпалярнага стану і стабілізацыі спантаннай палярызаванні, заснаваны на вырошчыванні монакрысталеў з пэлаабразным размеркаваннем прымеси. Крыстали TGS з прымесямі іонаў хрома, якія былі вырашчаны зазначаным спосабам, мелі характарыстыкі, супараўнальныя з уласцівасцямі монадаменных крысталеў, якія легіраваны палярнымі прымесямі аланіну.

Фарміраванне у сегнетаэлектрычных крысталых арыентацыйна-ўпарадкаванага размеркавання прымесей садзейнічае атрымання ўстойлівага ўніпалярнага стану, стабілізацыі спантаннай палярызаванні, што важна для выкарастання актыўных дыялектрыкаў у якасці піра- і п'езадатчыкаў.

## SUMMARY

Kashevich Irina Fedorovna

### "FERROELECTRIC HYDROGEN-CONTAINING CRYSTALS WITH REGULARLY- NON-UNIFORM IMPURITY DISTRIBUTION"

**Key words:** ferroelectric hydrogenous crystals, growth methods, regularly - non-uniform distribution of an impurity, dielectric properties, internal fields, unipolarity, stabilization of spontaneous polarization.

*Object of research* – triglycine sulfate crystals (TGS) and Rochelle salt crystals (RS) with regularly- non-uniform impurities of chromium and copper ions distribution accordingly. *Subject of research* - principles of influence of an impurity distribution character on crystals properties and on processes of the unipolar state formation. *The purpose of work* was development of crystal growth methods from solutions with profile distribution of an impurity and elucidation of physical mechanisms of influence of regularly-non-uniform distribution of impurity on electrophysical characteristics and processes of formation of the unipolar state in ferroelectric hydrogenous crystals. The following basic results are received.

Original technological expedients and devices for growth of non-uniform crystals with smooth profile distribution of an impurity and with periodic impurity structure are developed.

Non-uniform crystals TGS:Cr and RS:Cu with various character of distribution of the impurity are obtained and investigated. It is established that smooth profile distribution of the impurity causes formation of internal bias fields and promotes increase pyroelectric characteristics and coefficients of unipolarity, reduction of dielectric losses, expansion of the temperature range of the ferroelectric phase existence in researched crystals. The magnitudes of these effects are more considerably appeared for the crystals which have been grown



below the Curie temperature, and go up in process of increasing of the gradient of impurity concentration.

It is revealed that properties of TGS:Cr and RS:Cu crystals with the periodic impurity structure are determined by the growth temperature and dimensions of the period of the impurity structure. The specified periods of the impurity structures are found at which crystals had significant internal bias fields and characteristics that are distinctive for unipolar materials.

The method of the formation of high unipolar state and stabilization of the spontaneous polarization via the growth of monocrystals with sawtooth-like distribution of an impurity is developed. Crystals TGS with the impurity of chromium ions which is obtained by the specified method had characteristics commensurable with properties of the monodomain crystals that are doped by the polar impurity of alanine.

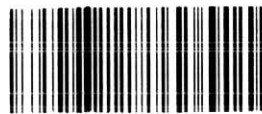
Formation in ferroelectric crystals of the orientation ordered arrangement of an impurity gives rise to obtaining of the steady unipolar state, stabilization of the spontaneous polarization, that are important for using the active dielectrics as pyro- and piezosensors.

Подписано в печать 22.03.2006. Формат 60x84/16. Бумага офсетная.  
Гарнитура Таймс. Усл.печ. л. 1,19.  
Тираж 80 экз. Зак. № 167.

Отпечатано с готового оригинала-макета заказчика в Учреждении образования  
«Витебский государственный технологический университет» на ризографе  
Учреждения образования «Витебский государственный технологический  
университет». Лицензия ЛП № 02330/0133005 от 1 апреля 2004 года.  
210035, Витебск, Московский пр., 72.



1000



800000037 15893