

**ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
КРИСТАЛЛОВ**

УДК 537.226:548.55

**СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ВОДОРАСТВОРИМЫЕ КРИСТАЛЛЫ
С ЗАКОНОМЕРНО НЕОДНОРОДНЫМ
РАСПРЕДЕЛЕНИЕМ ПРИМЕСИ¹**

© 2004 г. В. Н. Шут, И. Ф. Кашевич, Б. Э. Воттс*

Институт технической акустики НАН Беларуси, Витебск

E-mail: shut@vitebsk.by

**Институт электронных и магнитных материалов, Парма, Италия*

E-mail: watts@imem.cnr.it

Поступила в редакцию 26.02.2003 г.

Рассматривается вопрос стабилизации униполярного состояния путем формирования в объеме кристалла неоднородного распределения примеси. На примере кристаллов триглицинсульфата (ТГС) с закономерно-неоднородным распределением примеси показана возможность получения кристаллов со стабильными характеристиками. Исследованы свойства кристаллов ТГС с неоднородным распределением примеси ионов хрома, выращенных выше и ниже температуры Кюри T_C . Получены неоднородные кристаллы ТГС трех типов: I типа – с плавным градиентом концентрации примеси вдоль длины роста, II типа – с периодическим послойным изменением концентрации примеси, III типа – с пилообразным изменением концентрации примеси по длине образца. Кристаллы ТГС с закономерно-неоднородным распределением примеси, выращенные в сегнетоэлектрической фазе, имели более высокие значения внутреннего поля смещения E_b , коэффициента униполярности k , пироэлектрического коэффициента γ по сравнению с неоднородными кристаллами, выращенными в параэлектрической фазе и кристаллами со статистическим распределением примеси, выращенными по обычной методике.

ВВЕДЕНИЕ

Стабилизация спонтанной поляризации, необходимая для практического применения сегнетоэлектрических кристаллов, тесно связана с созданием униполярного состояния в кристалле. Естественная униполярность обнаруживается у значительного числа сегнетоэлектрических кристаллов, но она обычно невелика. В связи с этим в последнее время уделяется много внимания разработке и усовершенствованию методов создания искусственной униполярности в кристаллах. Существующие данные [1–3] позволяют считать, что возможны два источника возникновения униполярности: объемные и поверхностные несовершенства структуры. Поэтому проблема создания униполярного состояния связана со взаимодействием дефектов структуры и поверхностных состояний с сегнетоэлектрической поляризацией.

Наиболее известными и изученными способами стабилизации спонтанной поляризации в водорастворимых сегнетоэлектрических кристаллах являются введение примесей в кристалл и радиационное воздействие на кристалл после его выращивания [4, 5]. В обоих случаях появление униполярности связывают с образованием в

таких кристаллах внутренних полей, механизм возникновения которых до конца не выяснен. В [6, 7] теоретически и экспериментально показано, что внутренние смещающие поля в кристаллах, содержащих примесь, могут быть результатом возникновения электрических и механических напряжений вследствие несимметричного распределения примеси в процессе роста кристалла. Поэтому представляет интерес дальнейшее развитие методов управления униполярностью и установление факторов, определяющих данный эффект.

Данная работа посвящена вопросам формирования и исследования влияния закономерно-неоднородного распределения примеси ионов хрома в объеме кристаллов триглицинсульфата (ТГС), выращенных как выше (в парафазе) и так ниже (в сегнетофазе) точки Кюри T_C , на их свойства и процессы стабилизации спонтанной поляризации в таких кристаллах.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Неоднородные кристаллы ТГС были выращены с тремя типами профильного распределения примеси ионов Cr^{3+} в объеме кристалла: I тип – с градиентом концентрации примеси, в которых концентрация примеси плавно изменялась по дли-

¹ Работа была представлена на Национальной конференции по росту кристаллов (НКРК-2002, Москва).

не образца в процессе роста кристалла от заданной минимальной до заданной максимальной, II тип – с периодическим послойным изменением концентрации примеси, в которых примесь распределена послойно (слои с повышенным содержанием примеси чередовались со слоями с пониженным содержанием примеси), III тип – с пилообразным изменением концентрации примеси по длине образца. Выбор примеси связан с активным внедрением ионов хрома в кристаллическую решетку ТГС и существенным их влиянием на униполярность кристаллов ТГС [8].

Для получения кристаллов с заранее заданным распределением примеси была разработана специальная оригинальная методика и изготовлены кристаллизаторы для выращивания неоднородных кристаллов. Кристаллы I типа выращивались в кристаллизаторе, принцип работы которого основан на непрерывной подпитке маточного раствора раствором измененного состава [9]. В данном случае в качестве подпитывающего раствора использовался пересыщенный раствор ТГС с заданной концентрацией примеси ионов хрома. В результате непрерывной подпитки маточного раствора с начальной концентрацией примеси C_n подпитывающим раствором с концентрацией примеси C_n в процессе роста кристалла происходило медленное изменение содержания примеси в маточном растворе до концентрации C_k . Величину градиента концентрации примеси можно изменять, задавая различные значения C_n , C_n , C_k и термодинамические условия роста. Для сравнения свойств неоднородных кристаллов с градиентом состава (I типа) со свойствами кристаллов, в которых примесь распределена “случайным” образом, выращивались кристаллы в статическом режиме из растворов с концентрацией примеси, равной средней концентрации примеси $(C_k - C_n)/2$ (назовем такие кристаллы контрольными или однородными).

При выращивании неоднородных кристаллов II и III типа использовался известный факт зависимости вхождения примеси в кристалл от его скорости роста. Поскольку коэффициент распределения примеси внедрения для ТГС меньше единицы, то для таких кристаллов при увеличении скорости роста наблюдается уменьшение вхождения примеси в кристалл [10]. Кристаллы II типа были получены путем периодического наложения низкочастотных колебаний (вибраций) с постоянной амплитудой и частотой при выращивании кристаллов из растворов с заданной концентрацией примеси. Величина периода определялась временем роста кристалла в определенном режиме (динамическом или статическом). Для получения кристаллов III типа с распределением примеси по “пилообразному” закону на кристалл также накладывались низкочастотные колебания, но с изменяющейся по “пилообразному” закону амплитудой от нуля до 3 мм. Величина периода в этих кристаллах задавалась временем изменения амплитуды накладываемых колебаний от минимальной до максимальной. Кроме неоднородных кристаллов, растущих с изменяющейся скоростью, из тех же растворов были выращены однородные кристаллы с минимальной скоростью роста (в статическом режиме) и с максимальной скоростью роста (динамический режим).

Однородные и неоднородные кристаллы выращивались методом снижения температуры, которая поддерживалась с точностью $\pm 0.1^\circ\text{C}$. Выращивание кристаллов при температуре роста $T_p < T_C$ проводилось в течение 72 ч путем снижения температуры с 28 до 26.5°C , а при $T_p > T_C$ – с 60 до 59°C . Из кристаллов перпендикулярно полярной оси b вырезались пластинки, на которые напыляли алюминиевые электроды.

Ионы хрома придают кристаллам ТГС фиолетовую окраску, интенсивность которой меняется в зависимости от концентрации. Распределение примеси в кристаллах I типа определялось с помощью микрофотометра МФ-2, применяемого для определения почернения фотопластинок, путем определения изменения интенсивности проходящего света по длине пластинки. Изменение концентрации примеси в кристаллических образцах II и III типа определяли косвенным образом. Выращивали кристаллы в различных режимах наложения вибраций с различной амплитудой от нуля до 3 мм, определяли в полученных кристаллах содержание примеси на МФ-2 и строили градуировочный график, который использовали для определения концентрации примеси в неоднородных кристаллах. Концентрация примеси хрома при выращивании кристаллов I типа почти плавно изменялась в зависимости от заданного градиента от $C_n = 0$ до $C_k = 5 \times 10^{-3} - 2 \times 10^{-2}$ моль %. Выращивание кристаллов II и III типа проводилось из растворов, содержащих максимально допустимую концентрацию примеси ионов хрома (до 2 моль %). Концентрация примеси между слоями, выращенными при различных режимах, изменялась на $3 \times 10^{-3} - 7 \times 10^{-3}$ моль %. Необходимо отметить, что на концентрацию примеси в кристаллах влияла и температура выращивания – при более высокой температуре роста вхождение примеси в кристалл увеличивалось.

Были исследованы температурные зависимости диэлектрической проницаемости ϵ , спонтанной поляризации P_s , внутреннее поле смещения E_b , коэффициент униполярности k и пирокоэффициент γ полученных кристаллов. Данные по E_b и k приведены в таблице.

Диэлектрическую проницаемость ϵ кристаллов ТГС с примесью ионов Cr^{3+} в направлении, перпендикулярном плоскости (010), измеряли мостом Е7-8 на образцах толщиной ~ 0.8 мм и пло-

Средние значения внутреннего поля смещения E_b , коэффициента униполярности k для неоднородных и однородных (контрольных) кристаллов при $T_{\text{комн}}$, выращенных выше и ниже T_C

Характеристики	Контрольные кристаллы		I тип		II тип		III тип	
	$T_p < T_C$	$T_p > T_C$	$T_p < T_C$	$T_p > T_C$	$T_p < T_C$	$T_p > T_C$	$T_p < T_C$	$T_p > T_C$
E_b , кВ/см	0.9	0.7	1.6	0.8	2.0	1.1	2.3	1.2
k , %	36	12	67	28	91	34	105	40

щадью $\sim 10 \text{ мм}^2$ с напыленными алюминиевыми электродами. Скорость изменения температуры – $0.2^\circ\text{C}/\text{мин}$. Спонтанную поляризацию, внутреннее поле смещения и коэффициент униполярности определяли по петле гистерезиса [11]. Пироэлектрические измерения проводили динамическим методом на частоте 20 Гц. Полученные данные сравнивали с пирокоэффициентом γ_0 эталонного пироприемника, в качестве которого использовали пластинки монокристаллического ТГС с примесью L - α -аланина с известными свойствами.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

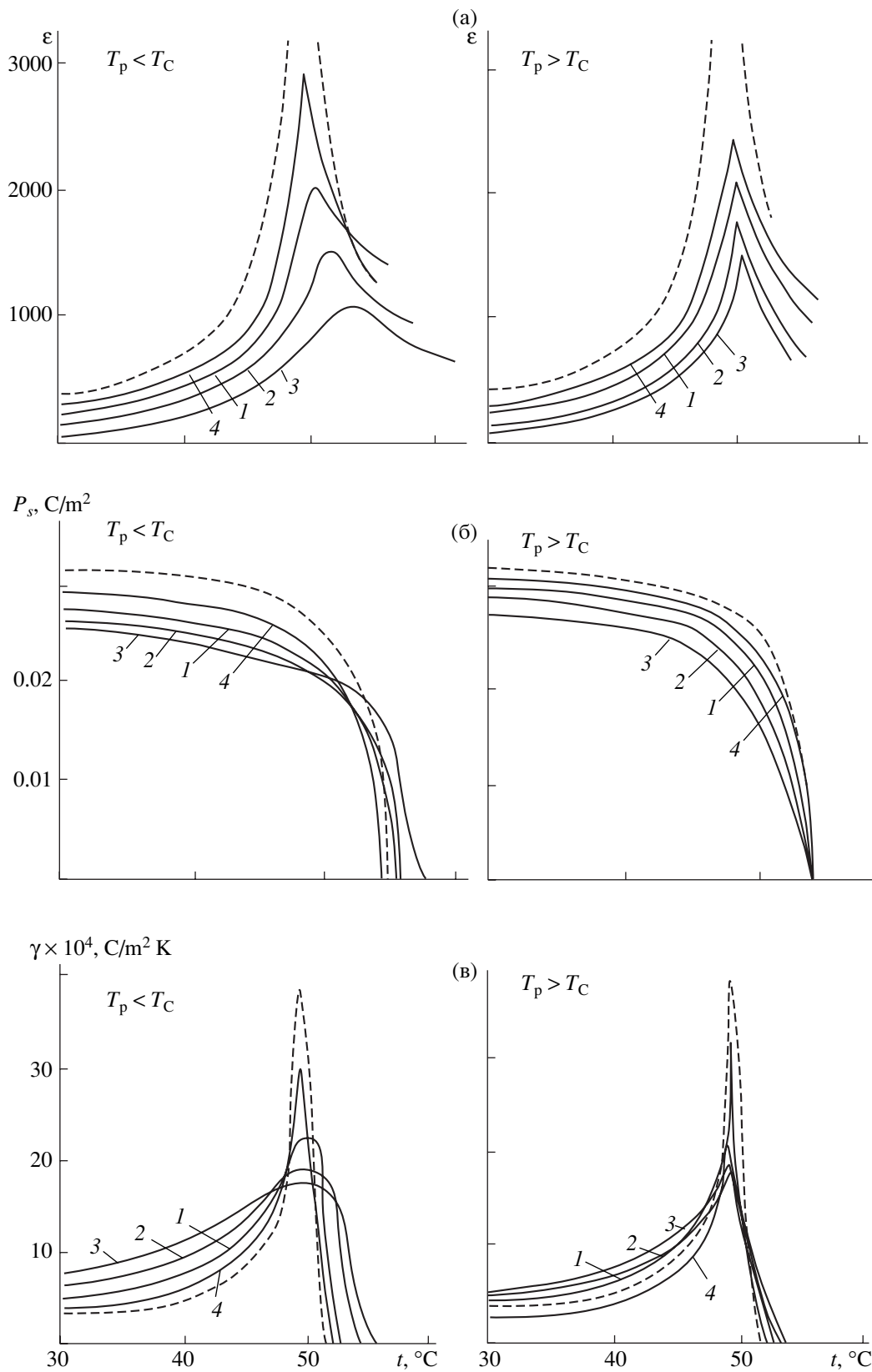
На рисунке (а) приведен характерный ход кривых $\epsilon(T)$, выращенных ниже и выше T_C , для однородных и неоднородных кристаллов (все графики строились по экспериментальным точкам, которые представляли собой среднее арифметическое по крайней мере пяти значений). Видно, что характер температурных зависимостей $\epsilon(T)$ кристаллов ТГС, выращенных в парафазе, с однородным и неоднородным распределением примеси отличается лишь значением ϵ_{max} . Для неоднородных кристаллов, выращенных в сегнетофазе, наблюдается значительное снижение ϵ_{max} (особенно для кристаллов III типа), а точка Кюри сдвигается в сторону высоких температур. Наблюдается размытие зависимости $\epsilon(T)$ в области фазового перехода. В кристаллах, выращенных в парафазе, такого размытия нет (рисунок (а), правый график). У контрольных кристаллов, выращенных при $T_p < T_C$ (рисунок (а), левый график, кривая 4), значения $T_{\epsilon_{\text{max}}}$ по сравнению с такими значениями неоднородных и чистых кристаллов смещаются в сторону низких температур.

Различное направление смещения точки Кюри у неоднородных и контрольных кристаллов (рис. 1а, левый график) можно, по-видимому, объяснить следующим образом. Смещение значения $T_{\epsilon_{\text{max}}}$ в сторону низких температур у кристаллов со статистическим образом распределенной примесью свидетельствует о больших структурных нарушениях, вызванных введением примеси. В то время как в неоднородных кристаллах существует некоторый регулярный градиент примеси, который формирует в кристалле значительные внутренние

поля. Этот фактор является, по-видимому, определяющим по сравнению со структурными нарушениями и поэтому значение ϵ_{max} для неоднородных кристаллов сдвигается в сторону высоких температур. На основании этого также можно объяснить и размытие фазового перехода, так как в сегнетоэлектрических системах размытие обычно связывают с неоднородностью структуры, а также с влиянием внутренних и внешних полей [12].

Исследования $P_s(T)$, E_b и k неоднородных кристаллов подтверждают факт существования значительных внутренних полей в неоднородных кристаллах, выращенных в сегнетофазе. При исследовании зависимости $P_s(T)$ (рисунок (б)) установлено, что неоднородное распределение примеси по-разному влияет на величину и ход кривых $P_s(T)$ в кристаллах, выращенных при различных температурах. В кристаллах с $T_p < T_C$ наблюдалось довольно значительное уменьшение значения P_s , особенно при комнатной температуре. Для кристаллов с неоднородностью II и III типа P_s в точке Кюри была отлична от нуля. Для кристаллов с неоднородностью I типа такие различия с P_s контрольных кристаллов менее значительны, а для случая $T_p > T_C$ вообще несущественны. Уменьшение P_s и существование сегнетоэлектрического состояния выше T_C связаны с тем, что наличие градиента примеси в кристалле I типа приводит к созданию больших механических и электрических напряжений, направленных вдоль градиента. Эти напряжения оказывают поляризующее действие на формирующуюся доменную структуру подобно действию внешних механических и электрических полей [13, 14]. Значительные внутренние поля, возникающие в кристаллах с градиентом примеси (см. таблицу), превышают эквивалентные поля, обусловленные внешним воздействием, и доля переполяризуемого объема кристалла уменьшается, т.е. уменьшается реверсивная часть P_s .

При создании градиента в микрослое кристаллической пластинки (неоднородные кристаллы III типа) этот эффект усиливается за счет роста величины градиента примеси в микрослое по сравнению с протяженным градиентом. Указанные причины также приводят и к увеличению коэффициента униполярности неоднородных кристаллов.



Температурная зависимость ϵ (а), P_s (б) и γ (в) кристаллов ТГС, выращенных ниже и выше точки Кюри, с разным характером распределения примеси Cr^{3+} : кривые 1, 2, 3 – с неоднородным распределением I, II и III типа соответственно, 4 – с однородным распределением (штриховая линия соответствует нелегированному кристаллу).

таллов и, следовательно, возрастанию пирокоэффициента (см. рисунок (в)).

Поскольку выращенные неоднородные кристаллы отличались лишь температурой роста, то, по-видимому, эффекты, возникающие в таких кристаллах, связаны с тем, что образующиеся дефекты взаимодействуют с формирующейся доменной структурой кристаллов и оказывают на нее поляризующее действие. Кроме того, о стабильном униполярном состоянии, возникающем при неоднородном введении примеси, свидетельствует и тот факт, что серия нагреваний и охлаждений с переходом через точку T_C практически не изменяла коэффициент униполярности неоднородных кристаллов. В то же время k кристаллов, легированных обычным образом, уменьшались при отжиге образцов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При создании в кристалле закономерно-неоднородного распределения примесей можно получать униполярные сегнетоэлектрические монокристаллы с большим внутренним полем смещения, стабилизирующим доменную структуру и, следовательно, спонтанную поляризацию.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Барфут Дж., Тейлор Дж. Полярные диэлектрики и их применения. М.: Изд-во АН СССР, 1981. 520 с.
2. Brezina V., Havrankova M. // *Ferroelectrics Lett.* 1985. V. 4. P. 81.
3. Галстян Г.Т., Рез И.С., Рейзер М.Ю. // *ФТТ.* 1982. Т. 24. № 7. С. 2186.
4. Гаврилова Н.Д., Новик В.К., Сорокина Е.А. и др. // *ФТТ.* 1981. Т. 23. С. 1775.
5. Павлячик Ч., Павловски А., Хильчер Б. // *Кристаллография.* 1979. Т. 24. Вып. 5. С. 1076.
6. Кудин А.Ю., Юдин С.П., Панченко Т.В. // *ФТТ.* 1977. Т. 19. С. 1218.
7. Naumova I.I., Evlanova N.F., Blokhin S.A. // *J. Cryst. Growth.* 1998. V. 187. P. 102.
8. Гаврилова Н.Д., Дербенева Т.А., Колдобская М.Ф. // *Кристаллография.* 1981. Т. 26. Вып. 2. С. 413.
9. Михневич В.В., Кашевич И.Ф., Минаков Д.Н. // *Сб. Научно-технические достижения. ВИМИ,* 1991. № 1. С. 43.
10. Михневич В.В., Кашевич И.Ф. // *ФТТ.* 1992. Т. 34. С. 24.
11. Цедрик М.С. // *Физические свойства кристаллов ТГС.* Минск: Наука и техника, 1986. 214 с.
12. Лоренц Ю.Э., Ролов Б.Н., Пантелеев А.Б. // *Изв. АН ЛССР.* 1988. № 3. С. 56.
13. Tsedrik M.S., Zaborowski G.A. // *Kristall und Technik.* 1976. V. 11. № 4. P. 373.
14. Сердюк О.М., Камышева Л.Н., Дрождин С.Н. и др. // *ФТТ.* 1988. Т. 30. С. 540.