

СВОЙСТВА МОДИФИЦИРОВАННОГО TGS В ИМПУЛЬСНЫХ ТЕПЛОВЫХ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОЛЯХ

С.А. Василевский, В.Ф. Гонтарев, Л.Н. Марголин, В.И. Януть
БГПУ г. Минск ул. Советская, 18

Модифицированный триглицинсульфат (TGS) наиболее перспективен для применения в качестве высокочувствительных элементов пирозлектрических приборов, работающих в далекой ИК области, за порогом чувствительности полупроводниковых фотодиодов. Это обусловлено возможностью наилучшего сочетания пирокоэффициента $\gamma = dP/dT$, диэлектрической проницаемости ϵ и теплоемкости c , которые входят в параметры качества пиродетекторов $M_1 = \gamma/c$ и $M_2 = \gamma/\epsilon\theta\epsilon c$.

Одним из путей улучшения характеристик пиродетекторов на основе TGS является поиск модификаторов и их оптимального сочетания для прогнозируемого управления величинами γ и ϵ кристаллов в процессе их выращивания [1]. Поскольку указанные параметры связаны с процессами поляризации и динамики доменной структуры кристалла, то объективная оценка его пирозлектрических свойств производится при импульсном воздействии поля в динамическом режиме, т.е. в условиях, наиболее близких к работе реальных пиродетекторов.

В данной работе экспериментально исследованы пирозлектрические и переключательные свойства модифицированных кристаллов LVTGS и LVTGSP при импульсных тепловых и электрических воздействиях с целью изучения влияния модификаторов сульфатной и глициновой групп ($[PO_4]^{3-}$ и L-валина) на стабилизацию структуры и процессы ее динамики. Пирозлектрические свойства изучались импульсным динамическим методом по схеме, предложенной в [2], а импульсная переполаризация по методике [3], усовершенствованной для области слабых полей.

Пирозлектрические свойства исследуемых кристаллов оценивались по характеру изменения пирокоэффициентов γ/ϵ и M_2 в режиме медленного нагрева от $20^\circ C$, до температуры исчезновения пиросигнала, т.е. выше температуры Кюри (T_c), а затем в режиме медленного охлаждения. Нагрев образцов производился со скоростью $0,5K$ в минуту, что во много раз меньше их тепловой постоянной. Этим обеспечивался равномерный прогрев образца. На рис.1 приведены типичные температурные зависимости γ/ϵ и M_2 кристаллов TGS, LVTGS и LVTGSP, имеющих естественную

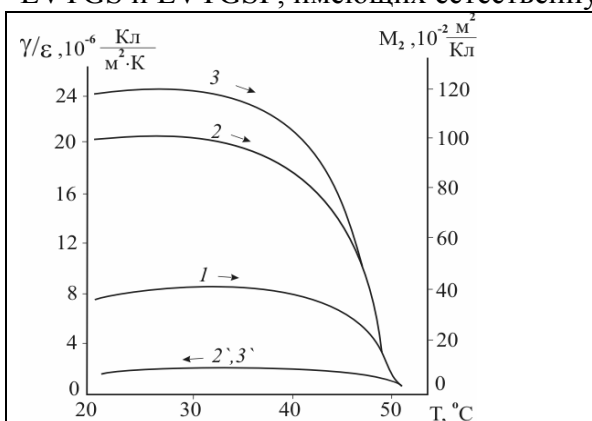


Рис.1. Температурные зависимости γ/ϵ и M_2 кристаллов: TGS (1); LVTGS (2); LVTGSP (3). Пирамида роста (110). Температура роста $30^\circ C$.

(обусловленную условиями роста и содержанием лигандов) поляризацию. Значения γ/ϵ практически слабо изменяются в интервале температур ($20-35^\circ C$), а затем резко уменьшаются вблизи температуры фазового перехода. Исследования показали, что в области комнатных температур пирозлектрические параметры кристаллов LVTGS и LVTGSP, выращенных в сегнетоэлектрической фазе, значительно превышают аналогичные параметры для «чистого» TGS, что обусловлено влиянием модификаторов как глициновой так и сульфатной групп (рис.1, кривые 2,3). Однако при охлаждении образцов после 3-5 минутного прогрева при $T > T_c$, их пироактивность не восстанавливается (рис.1, кривые 2',3'). При этом

значение γ/ε не превышает величины $2 \cdot 10^{-6}$ Кл/м²·К. После длительного промежутка времени (до нескольких суток) после измерений, величина γ/ε несколько увеличивается. Следует отметить, что при этом в кристаллах LVTGS и LVTGSP сохраняется первоначальное, т.е. обусловленное ростовыми условиями направление поляризации. Для полного восстановления пироактивности образцы при температуре 20°C помещались во внешнее электрическое поле (E_{\pm}), совпадающее с направлением естественной поляризации в образцах и выдерживались до прекращения заметного нарастания

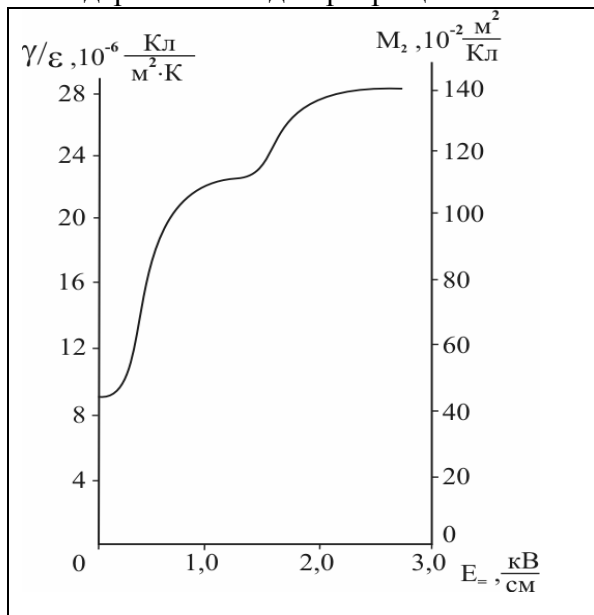


Рис.2. Зависимость γ/ε и M_2 кристаллов LVTGSP от величины подполяризующего поля при температуре 20°C.

поляризации. Как следует из полученных результатов (рис.2), для кристаллов LVTGS и LVTGSP отмечаются две области насыщения γ/ε : при $E_{\pm}=1,05$ кВ/см и $E_{\pm}=2,25$ кВ/см. В предельном заполяризованном состоянии значения пирокоэффициента M_2 достигали величины (130-140) 10^{-2} м²/Кл.

Таким образом, исследования пироэлектрических свойств кристаллов LVTGS и LVTGSP показали существенное влияние групп $[\text{PO}_4]^{3-}$ и L-валина на параметры γ/ε и M_2 , а также возможность их стабилизации и существенного увеличения при внешней подполяризации постоянным электрическим полем.

Для изучения влияния групп-модификаторов на процессы и механизмы импульсной переполаризации исследованы параметры переключения структуры кристаллов TGS, TGSP, LVTGS и LVTGSP в широком интервале полевых воздействий. Измерения проводились при длительности импульсов напряжения от 10 до 100 мкс, что превышает полное время t_s переполаризации. Время нарастания фронта импульса напряжения

составляло менее 10 нс, что значительно меньше всех остальных временных параметров, характеризующих исследуемые процессы.

Исследования показали, что сочетание модифицирующих лигандов существенно влияет на пороговое поле $E_{п.п.}$ начала переполаризации, форму и параметры импульсов тока. Переполаризация всех модифицированных кристаллов

(появление «классического» импульса) начинается в полях, величина $E_{п.п.}$ которых зависит от типа модификатора и возрастает при понижении температуры выращивания. Существенное влияние на величину $E_{п.п.}$ оказывает группа-модификатор $[\text{PO}_4]^{3-}$, в то время как влияние L-валина незначительно. Тип модификатора оказывает различное влияние на форму и длительность токов переполаризации кристаллов. Так, для всех исследованных кристаллов LVTGS, содержащих L-валин, наблюдается усложнение формы импульса тока на фронте его нарастания и уменьшение соответствующего времени t' , которое характеризует зарождение доменной структуры. Усложнение формы импульса в виде появления дополнительных максимумов свидетельствует о включении в процесс зарождения кластеров поляризации дополнительных механизмов, инициируемых переключаемой частью молекул L-валина. На этот процесс оказывает влияние величина внешнего поля. Так в слабом поле наблюдается появление дополнительного максимума на начальной стадии зарождения. По мере увеличения напряженности поля время появления дополнительного максимума увеличивается и при некотором значении поля он сливается с «классическим». При одновременной модификации TGS группами $[\text{PO}_4]^{3-}$ и L-валина дополнительный максимум

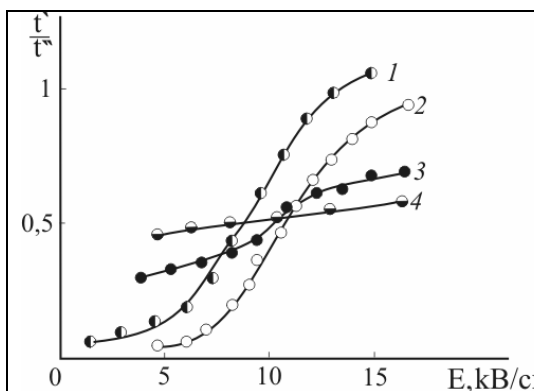


Рис.3. Зависимости t'/t'' от напряженности электрического поля кристаллов: TGS (1); LVTGS (2); LVTGSP (3); TGSP (4) при температуре 20°C .

появляется в области более сильного поля. Время t' при этом увеличивается, что сказывается на значениях критерия симметрии импульса (рис.2) и свидетельствует о конкурирующем влиянии модификаторов на процесс зарождения доменной структуры.

Для исследования устойчивости поляризованного состояния на образцы кристаллов подавали серии униполярных прямоугольных импульсов, т. е. импульс напряжения разбивался на пять (десять) равноотстоящих униполярных импульсов. Длительность каждого импульса серии могла изменяться от 0,5 мкс до 2,5 мс.

При длительности импульса серии $\tau > t_s$, для всех кристаллов наблюдается “нормальный” импульс тока, форма которого определяется структурой кристалла, а также величиной и

направлением приложенного поля. При $\tau < t_s$ происходит частичная переполаризация, устойчивость которой проявляется вплоть до значений

$\tau \approx \tau_{кр} \ll t_s$. Огибающая отдельных участков в пределах всей серии импульсов, соединенных вместе, совпадает с “нормальным” импульсом тока. Дальнейшее уменьшение длительности импульса серии до значений $\tau \leq \tau_{кр}$ приводит к срыву устойчивости поляризованного состояния. Исследования показали, что группа $[\text{PO}_4]^{3-}$ повышает устойчивость поляризованного состояния, т.е оказывает стабилизирующее влияние на доменную структуру кристалла.

Результаты проведенных исследований в сопоставлении с ранее опубликованными данными [4] позволяют судить о некоторых механизмах влияния групп-модификаторов на процессы возникновения униполярности кристаллов и изменения их переполаризационных характеристик.

Литература

1. Цедрик М.С. Физические свойства кристаллов семейства триглицинсульфата в зависимости от условий выращивания. – Мн.: Наука и техника, 1986.- 216 с.
2. Цедрик М.С., Заборовский Г.А., Готарев В.Ф. Измерение параметров качества пьезоэлектрических материалов импульсным динамическим методом// Сегнетоэлектрики. Сб. научн. трудов. Мн., 1986. С.101-111.
3. Цедрик М.С., Заборовский Г.А., Януть В.И. Импульсная переполаризация высоколегированных кристаллов TGS// Сегнетоэлектрики и пьезоэлектрики. Калинин. 1989. С. 21-27.
4. Януть В.И., Марголин Л.Н., Василевский С.А. Импульсная переполаризация в кристаллах LVTGS и TGS,Rb // Весці БДПУ. Мінск, 1999. № 1 С. 100–106.