

ФОРМИРОВАНИЕ УНИПОЛЯРНОГО СОСТОЯНИЯ В ВОДОРОДСОДЕРЖАЩИХ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛАХ

Шут В.Н., Кашевич И.Ф.
Институт технической акустики НАН Беларуси
210023, г. Витебск, пр-т Людникова,13

Одним из условий эффективной работы пьезодатчиков и пироприемников на основе сегнетоэлектрических кристаллов является формирование в них устойчивого униполярного состояния. Поэтому представляет интерес развитие методов управления униполярностью, установление факторов, ответственных за униполярность и стабилизацию спонтанной поляризации.

На данный момент униполярность (несимметрию диэлектрических характеристик образцов по отношению к знаку приложенного поля) в водородсодержащих сегнетоэлектрических кристаллах рассматривают как результат влияния внутренних электрических полей и механических напряжений, создающихся примесными дефектами (специально вводимыми в процессе роста или полученными послеростовым облучением). Униполярное состояние проявляется в смещении характеристик переключения кристаллов в периодически изменяющемся внешнем поле как вдоль оси напряженности электрического поля E , так и вдоль оси поляризации P . Величина поля, оцениваемая по смещению петли диэлектрического гистерезиса вдоль оси E (одной из наиболее распространенных методик), в этом случае называется внутренним полем смещения E_b . Исследования E_b и его изменений позволяют судить о степени монодоменизации и процессах стабилизации (и дестабилизации) доменной структуры и спонтанной поляризации [1]. Вопрос о характере, причине и проявлении E_b и связанной с ним униполярности остается не решенным окончательно. Анализ некоторых работ, показал, что формирование внутреннего поля и возникновение униполярного состояния во многом определяются не только количеством и качеством примеси, но и могут быть результатом неоднородного (несимметричного) распределения примеси в объеме кристалла [2,3]. С целью экспериментальной проверки этого утверждения и изучения возможности создания высокостабильного униполярного состояния путем закономерно-неоднородного распределения примеси в сегнетоэлектрических кристаллах были оценены внутренние поля смещения и коэффициенты (степень) униполярности в кристаллах триглицинсульфата (TGS) и сегнетовой соли (RS) с плавным градиентом концентрации примеси в объеме кристалла.

По специально разработанной методике [4] были выращены выше (в парафазе) и ниже T_c (в сегнетофазе) группы неоднородных кристаллов TGS и RS с различным по величине градиентом концентрации примеси ионов хрома Cr^{3+} и меди Cu^{2+} соответственно и аналогичные однородные кристаллы со «случайным образом» распределенной примесью для сопоставления результатов. В неоднородных кристаллах концентрация примеси постепенно увеличивалась в процессе выращивания от нуля до некоторой заданной конечной величины. Однородные кристаллы были получены в таких же термодинамических условиях с концентрацией примеси в растворе равной конечной концентрации примеси при выращивании неоднородных кристаллах. Исследуемые кристаллы TGS и RS, выращенные в сегнетофазе и парафазе, с различной концентрацией и характером распределения примеси имели в большей или меньшей степени искаженные, двойные (как правило несимметричные) и смещенные как по оси E так и по оси P петли гистерезиса (униполярные петли) и отличались величиной E_b даже в пределах одной группы кристаллов. Эти изменения петель гистерезиса возрастали по мере увеличения концентрации и неоднородности распределения

примеси. На рис.1 приведены характерные кривые $E_b=f(T)$, полученные по усредненным данным (не менее, чем для 5 образцов каждой группы кристаллов), для RS и TGS, выращенных при температурах $T_p < T_c$ (рис.1а) и $T_p > T_c$ (рис.1б), с различным характером распределения примеси. Отметим, что точно определить величину внутреннего поля в окрестности фазового перехода сложно, т.к. в этой области петля гистерезиса не устойчива.

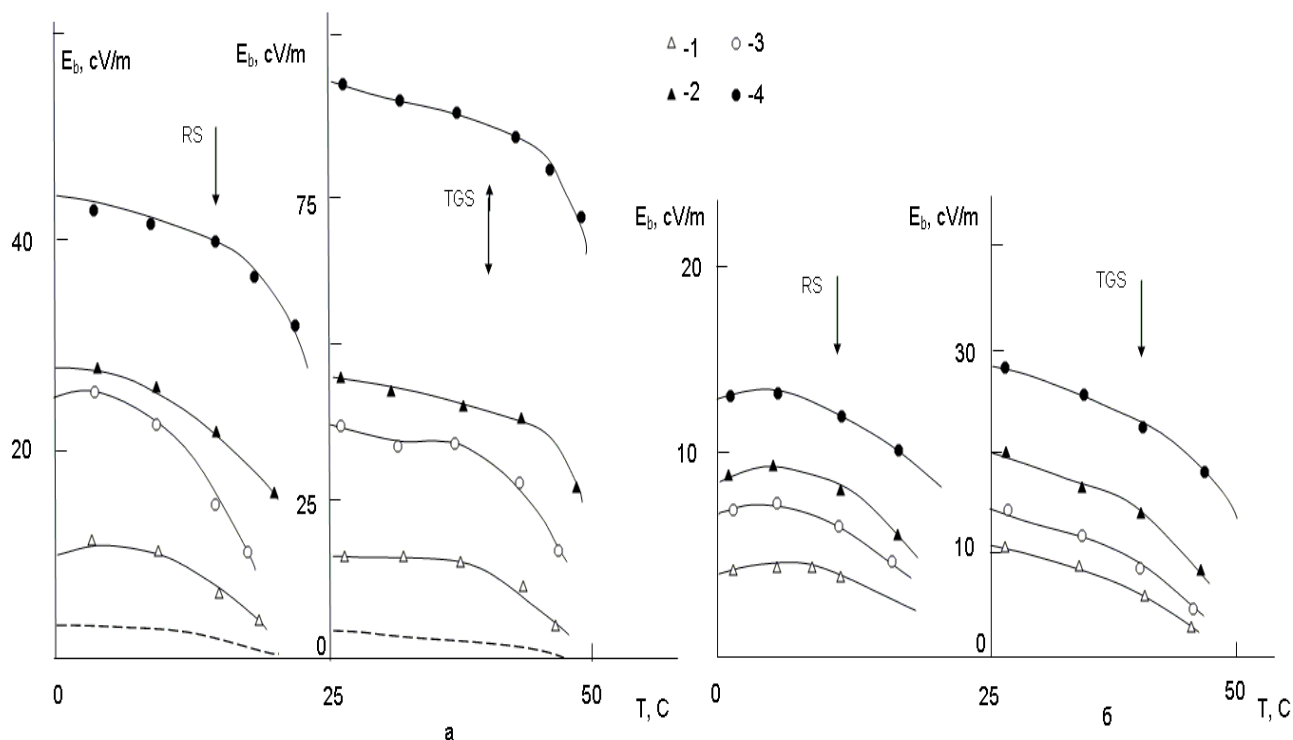


Рис.1. Температурные зависимости E_b кристаллов TGS и RS с различным характером распределения примеси ионов Cr^{3+} и Cu^{2+} соответственно, выращенных в сегнетофазе (а) и парафазе (б): 2 – неоднородные кристаллы с небольшой величиной градиента концентрации примеси (1 – соответствующие им однородные кристаллы); 4 – неоднородные кристаллы со значительным градиентом концентрации примеси (3 – соответствующие им однородные кристаллы).

Общие наблюдаемые закономерности для исследованных кристаллов RS и TGS были следующими. Значения E_b для кристаллов с неоднородным распределением примеси, выращенных в сегнетофазе, были в 2-4 раза выше в зависимости от величины градиента по сравнению с внутренним полем однородных кристаллов, и практически не изменялись в исследуемом температурном диапазоне, кроме области T_c , где для E_b было характерно плавное уменьшение его значения. Для однородных образцов RS и TGS уменьшение внутреннего поля по мере увеличения температуры было более заметно. Поля E_b кристаллов, выращенных в парафазе, были невелики как для однородных, так и для неоднородных образцов и кривые $E_b=f(T)$ не имели существенных отличий как по величине E_b , так и по поведению при изменении температуры.

Оценка динамических коэффициентов униполярности k' в соответствии с методикой, приведенной в [5], показала, что наибольшее значение k' имели кристаллы с закономерно-неоднородным распределением примеси, выращенные в сегнетофазе. Отметим, что величины E_b и k' кристаллов с градиентом примеси не изменялись после 3 – 4-х кратного кратковременного отжига (для кристаллов TGS - при $T=80$ °C в течение часа, для RS - при T

= 30 °С), которому были подвергнуты образцы для исследования стабильности их униполярного состояния. В то же время униполярность контрольных кристаллов постепенно уменьшалась при каждом нагреве. Более длительный отжиг (5 – 7 часов) исследованных кристаллов при более высоких температурах (для TGS - 100 °С, для RS – 45 °С) приводил к тому, что униполярное состояние сохранялось или могло быстро восстанавливаться только для кристаллов со значительным по величине градиентом концентрации примеси, выращенных при низких температурах. Для однородных кристаллов TGS и RS $k' \rightarrow 0$ после длительного отжига, вид петель гистерезиса изменялся от смещенных к двойным или симметричным суженным посередине. Униполярное состояние для таких кристаллов восстанавливалось лишь частично в течение довольно длительного времени при невысоких температурах хранения кристаллов.

Наличие заметного поля смещения, слабо зависящего от температуры, и высокой степени униполярности у неоднородных кристаллов, выращенных при $T_p < T_c$ можно, по-видимому, объяснить поляризующим действие градиента концентрации примеси $\text{grad}(\sigma_c)$ (σ_c – вариация концентрации примеси) на формирование униполярной доменной структуры и стабилизацию спонтанной поляризации подобно процессам, которые наблюдались у высокотемпературных сегнетоэлектрических кристаллов с коэффициентом распределения примеси $K < 1$ [6].

Действительно, при выращивании кристаллов с градиентом примеси будет существовать симметричный аспект возникновения униполярного состояния в кристалле. Согласно принципу симметрии Кюри, при условии отсутствия униполярного воздействия сегнетоэлектрик должен разбиваться на домены таким образом, чтобы по своим макроскопическим свойствам возвратиться к исходной несегнетоэлектрической фазе (суммарная $P_s = 0$, пьезокоэффициент $\gamma = 0$ и т.п.), т.к. сегнетоэлектрическая фаза возникает в результате скалярного воздействия – температуры. Т.е. в этом случае кристалл должен быть полидоменным с коэффициентом статической униполярности равным нулю. Поскольку $\text{grad}(\delta_c)$ – это векторная величина с симметрией вектора $\propto m$ (та же симметрия, что и у вектора электрического поля), то его воздействие можно рассматривать как униполярное. В кристаллах с градиентом примеси должно отсутствовать статистическое равновесие доменов обоих знаков, симметрия кристаллов понижается до 2 (для TGS и RS), и возникает униполярность (кристалл будет обладать макроскопической поляризацией, пьезо – и пьезосвойствами и т.д.). Иными словами, в силу принципа симметрии Кюри вектор $\text{grad}(\delta_c)$, рассматриваемый как униполярное воздействие, может вызывать поляризацию соответствующего участка кристалла.

Список литературы

1. Бородин В.З., Гах С.Г. Изв. АН СССР. Сер. физ. **46**, 6, 1081 (1984).
2. Darinskii В.М., Sidorkin А.С., Milovodova S.D. Ferroelectrics **142**, 45 (1993).
3. Миловидова С.Д., Сидоркин А.С., Рогазинская О.В. Кристаллография **47**, 5, 876 (2002).
4. Михневич В.В., Кашевич И.Ф. Письма в ЖТФ **18**, 2, 47 (1992).
5. Мелешина В.А., Рез И.С. Изв. АН СССР. Сер. физ. **28**, 4, 735 (1964).
6. Ya-lin lu, Yan-qing Lu, Xiang-fei Cheng. Appl. Phys. Lett. **68**, 5, 2642 (1996).