

Dielektryczne własności monokryształów roztworów stałych TGS-TGS-e

WSTĘP

Monokryształy roztworów stałych siarczanu i selenianu trójglicyny zostały po raz pierwszy wyhodowane i zbadane przez Fatuzzo i Nitsche'go [1]. Kryształy te otrzymali oni z nasyconych roztworów wodnych. Analiza chemiczna składu kryształów wykazała niższą zawartość selenianu trójglicyny w kryształach w porównaniu z zawartością w przygotowywanym do hodowli roztworze. Zależność ta została potwierdzona również w pracy Stankowskiej i Gruszczyńskiej [2].

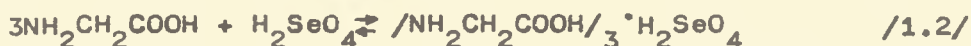
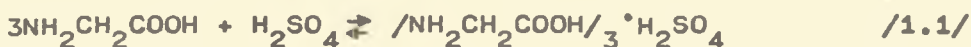
Badania podstawowych własności dielektrycznych ϵ/T , P_g/T przeprowadzone przez autorów prac [1], [2] wykazały liniową zależność temperatury Curie od zawartości siarczanu w kryształach roztworów stałych TGS-TGS-e oraz zmianę własności dielektrycznych tych kryształów w czasie.

Przeprowadzone zostały również badania szerokości przerwy energetycznej oraz współczynnika refrakcji. Według autorów pracy [3] szerokość przerwy energetycznej zmienia się od 5,243 eV - dla TGS do 5,21 eV - dla TGS-e, wykazując minimum dla składu około 30% molowych TGS i 70 % mol TGS-e w kryształach roztworu stałego, a współczynnik refrakcji jest funkcją liniową składu kryształu.

Celem niniejszej pracy było otrzymanie monokryształów roztworów stałych TGS-TGSe o różnych składach procentowych, zbadanie ich podstawowych własności dielektrycznych oraz zmian tych własności w procesie starzenia.

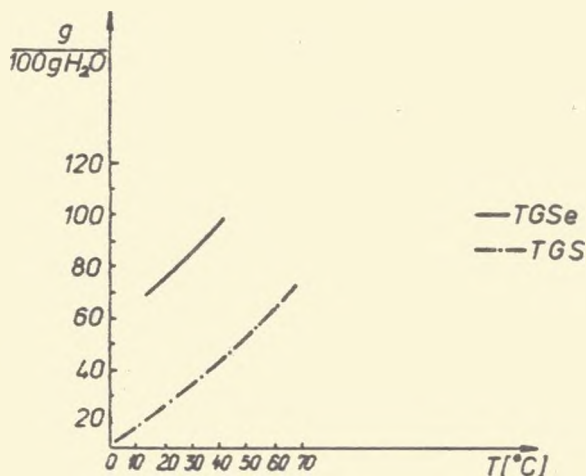
OTRZYMYWANIE KRYSZTAŁÓW ROZTWORÓW STAŁYCH TGS-TGSe

Kryształy roztworów stałych TGS-TGSe otrzymano z nasyconych roztworów wodnych, które sporządzano z odpowiedniej, wynikającej z równań stechiometrycznych 1.1 i 1.2 ilości kwasu aminooctowego



kwasu siarkowego i kwasu selenowego uwzględniając również zależności procentowe między TGS i TGSe w przygotowywanym roztworze.

Ilość wody destylowanej dolewanej do substratów dobierano w oparciu o podany przez Nitsche'go /rys.1/ wykres rozpuszczalności TGS i TGSe w wodzie w zależności od temperatury.



Rys.1. Wykres rozpuszczalności TGS i TGSe w wodzie od temperatury /wg Nitsche'go/.

Kryształy otrzymano z roztworów zawierających 100% TGS, 75% TGS i 25% TGSe, 50% TGS i 50% TGSe, 25% TGS i 75% TGSe, 15% TGS i 85% TGSe, 5% TGS i 95% TGSe oraz 100% TGSe przez powolne odparowywanie roztworu.

Kryształy roztworów stałych TGS-TGSe wyrastały o nieco odmiennym kształcie aniżeli kryształy czystego siarczanu trójglicyny. Odmienność ta polegała na wydłużeniu kryształów roztworów stałych TGS-TGSe w kierunku ferroelektrycznej osi b. Na modyfikację tę zwrócili uwagę także autorzy pracy [3].

PRZYGOTOWANIE PRÓBEK I TECHNIKA EKSPERYMENTU

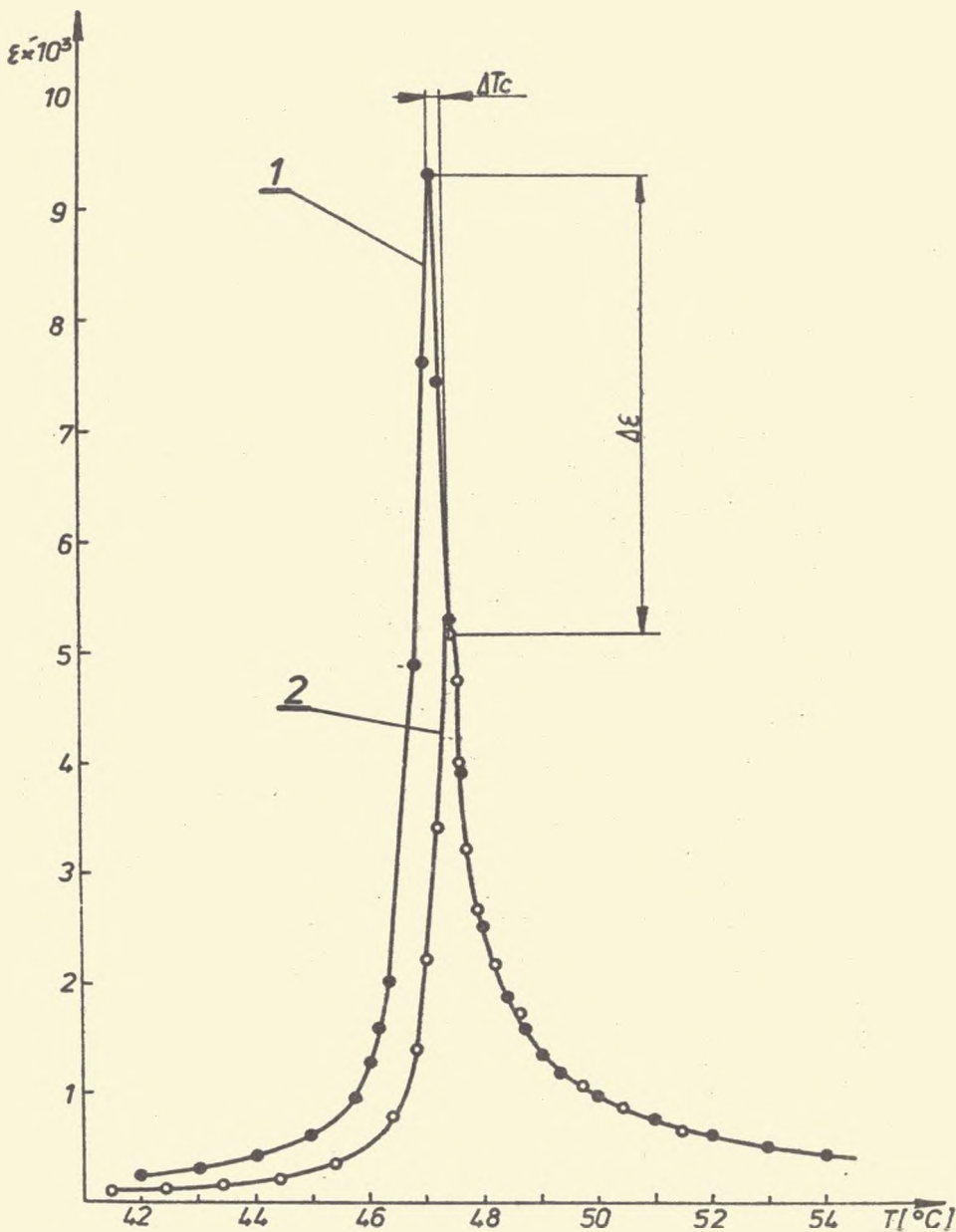
Wyhodowane monokryształy łupano wzdłuż płaszczyzny łupliwości na cienkie płaskorównoległe płytki, szlifowano papierem ściernym, przemywano alkoholem i pokrywano pastą srebrną schnącą w temperaturze pokojowej. Próbki umocowywano w uchwycie i umieszczano w termostacie zapewniającym stabilizację temperatury z dokładnością $0,1^{\circ}\text{C}$.

Pomiarów temperatury dokonywano za pomocą termopary miedź-konstantan w układzie kompensacyjnym.

Przenikalność elektryczną mierzono za pomocą mostka rezonansowego przy częstotliwości pola pomiarowego 1 MHz. Zmiany ϵ z temperaturą badano w procesie chłodzenia i ogrzewania, przy czym pierwszy pomiar w procesie chłodzenia przeprowadzano bezpośrednio po odmłodzeniu próbki w temperaturze 70°C przez 20 godzin.

Czasowe zmiany przenikalności elektrycznej mierzono w temperaturach o 15°C niższych od temperatur Curie dla danych kryształów, po ich uprzednim odmłodzeniu w temperaturze 70°C i obniżaniu temperatury z prędkością $2^{\circ}/\text{min}$.

Pomiary polaryzacji spontanicznej wykonano na podstawie pętli histerezy elektrycznej uzyskanej na zmodyfikowanym układzie Sawyer'a-Towera przy częstotliwości pola pomiarowego 50Hz i natężeniu pola $1,2\text{kV}/\text{cm}$.



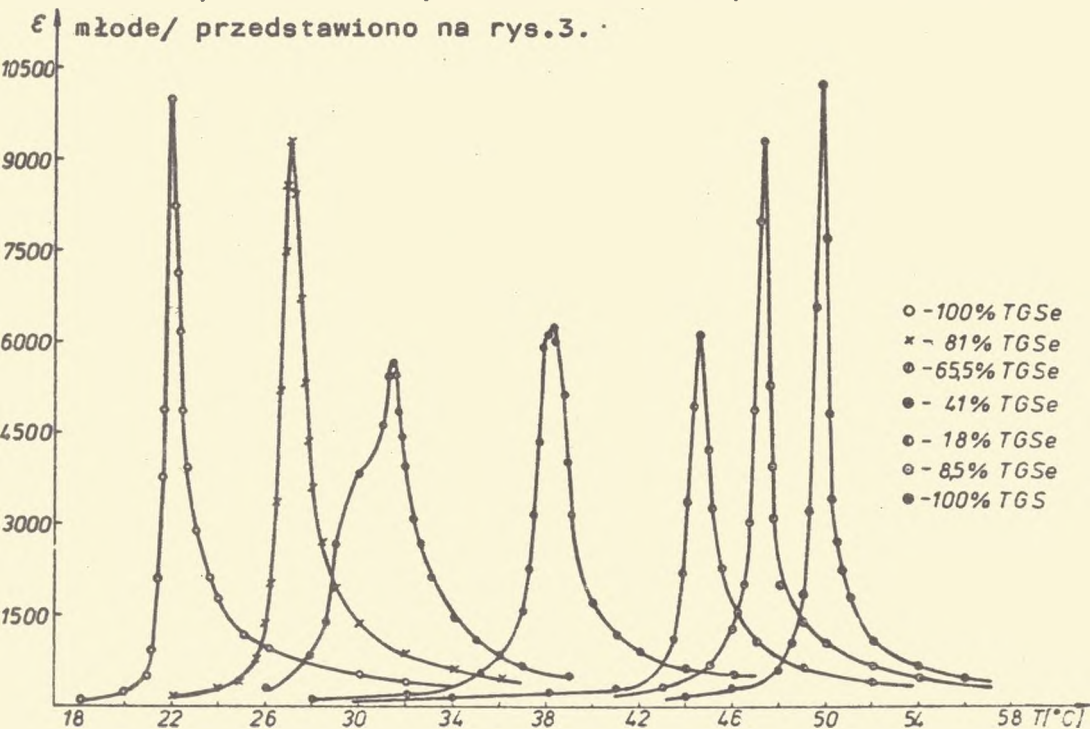
Rys.2. Zależność przenikalności elektrycznej od temperatury dla kryształu wyhodowanego z roztworu o zawartości 75% TGS i 25% TGSe /Krzywa 1 - proces chłodzenia, krzywa 2 - proces grzania/

WYNIKI POMIARÓW I ICH INTERPRETACJA

Na rysunku 2 przedstawiono charakterystykę temperaturową $\epsilon = \epsilon(T)$ otrzymaną dla kryształu wyhodowanego z roztworu o zawartości 75% TGS i 25% TGSe. Krzywą 1 otrzymano przy obniżaniu temperatury, odpowiada ona próbce odmłodzonej, natomiast krzywą 2 uzyskano w procesie grzania i odpowiada ona próbce częściowo zestarzałej.

Analogiczne charakterystyki w procesie chłodzenia i grzania otrzymano dla pozostałych kryształów. Stwierdzono, że we wszystkich badanych kryształach roztworów stałych TGS-TGSe występuje zjawisko histerezy temperaturowej.

Zależność przenikalności elektrycznej od temperatury dla wszystkich badanych roztworów stałych TGS-TGSe /próbki młode/ przedstawiono na rys.3.



Rys.3. Charakterystyki temperaturowe przenikalności elektrycznej otrzymane w procesie chłodzenia

Temperatury Curie dla każdej próbki wyznaczono z minimum funkcji $1/\epsilon(T)$ i podano w tabeli 1.

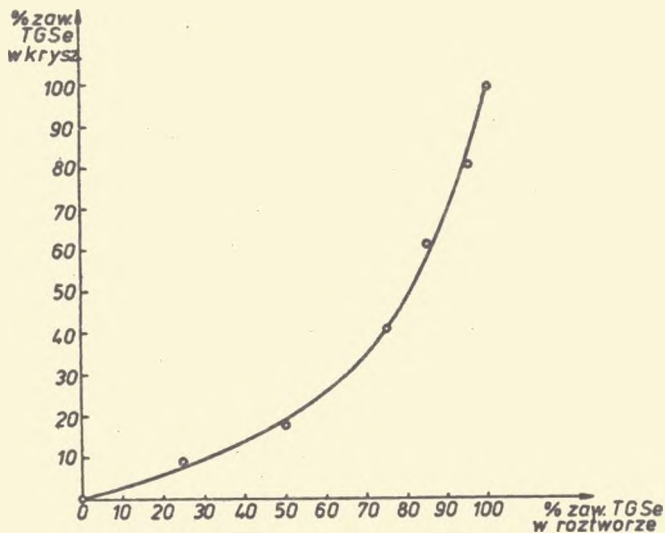
Korzystając z wykazanej w pracach [1,2] liniowej zależności temperatury Curie T_c dla kryształów roztworów stałych TGS-TGSe od zawartości TGS w kryształach określono zawartość składników w badanych kryształach za pomocą interpolacji powyższej zależności. Otrzymane wartości p. przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1

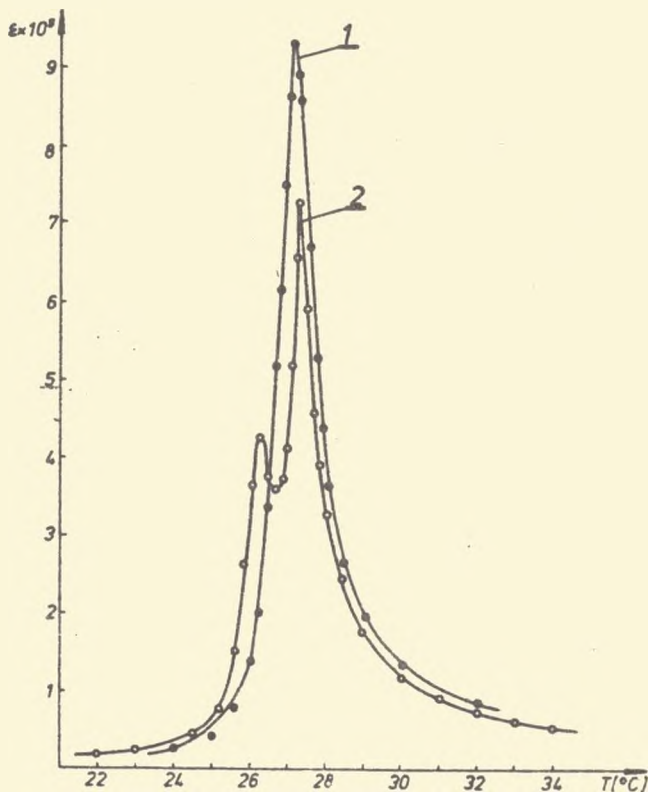
Lp.	% Zawartość w roztworze		T_c [°C] próbka młoda	% Zawartość w kryształach	
	TGS	TGSe		TGS	TGSe
1	100	0	49,6	100	0
2	75	25	47,1	91,5	8,5
3	50	50	44,5	82,0	18,0
4	25	75	38,1	59,0	41,0
5	15	85	31,3	34,5	65,5
6	5	95	27,0	19,0	81,0
7	0	100	21,9	0	100

Zależność zawartości selenianu w kryształach od zawartości w roztworze przedstawiono na rys. 4. Zawartość selenianu w kryształach jest niższa niż w roztworze, z którego on wyrastał.

Różnica pomiędzy zawartością składników w kryształach w porównaniu z zadaną zawartością w roztworze nasunęła przypuszczenie o nierównomiernym stechiometrycznie wzroście kryształów. Aby potwierdzić to przypuszczenie przebadano różne próbki z monokryształu wyhodowanego z roztworu o zawartości 5% TGS - 95% TGSe. Wykres zależności ϵ/T w procesie chłodzenia dla dwóch wybranych próbek przedstawiono na rys.5.



Rys. 4. Zależność zawartości TGSe w kryształach od zawartości TGSe w roztworze

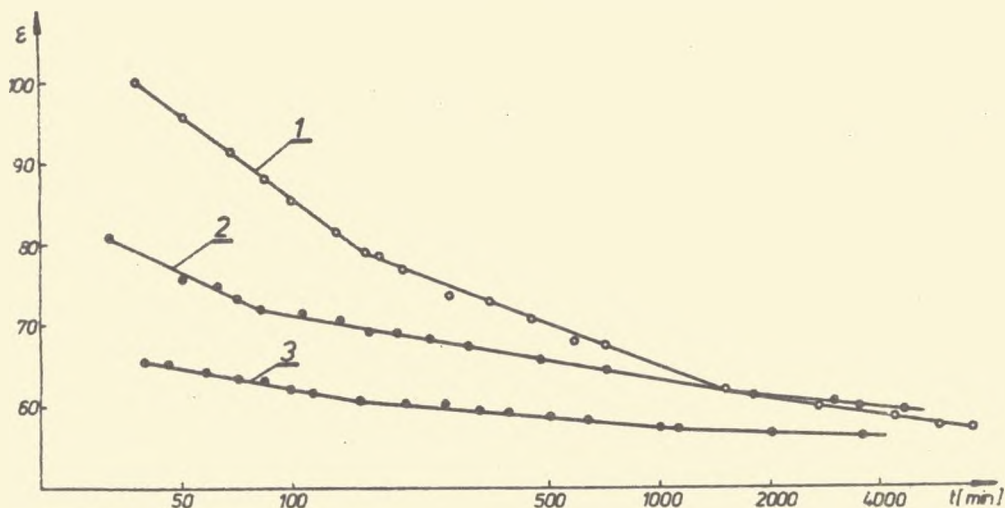


Rys. 5. Zależność przenikalności elektrycznej od temperatury dla dwóch wybranych próbek kryształu wyhodowanego z roztworu o zawartości 5% TGS i 95% TGSe /proces chłodzenia/

Rysunek przedstawia dwa różne przebiegi - jeden /krzywa 1/ dla małej próbki wyciętej ze środka kryształu z pojedynczym maksimum /w temperaturze 27°C /, drugi - /krzywa 2/ o dwóch maksimach/w temperaturach $26,2^{\circ}\text{C}$ i $27,2^{\circ}\text{C}$ / dla próbki większej, obejmującej środek i zewnętrzne warstwy kryształu. Zbadano również zależność przenikalności elektrycznej od temperatury dla małych próbek wyciętych ze środka dwóch różnych kryształów wyhodowanych kolejno z tego samego roztworu. Otrzymano podobne przebiegi o pojedynczych maksimach, z przesuniętym o 2°C punktem Curie w stronę niższych temperatur dla drugiego kryształu.

Uzyskane rezultaty oraz znana zależność temperatury Curie od zawartości TGS w kryształach wskazują na systematyczną zmianę składu procentowego kryształów roztworów stałych TGS-TGSe w procesie ich narastania.

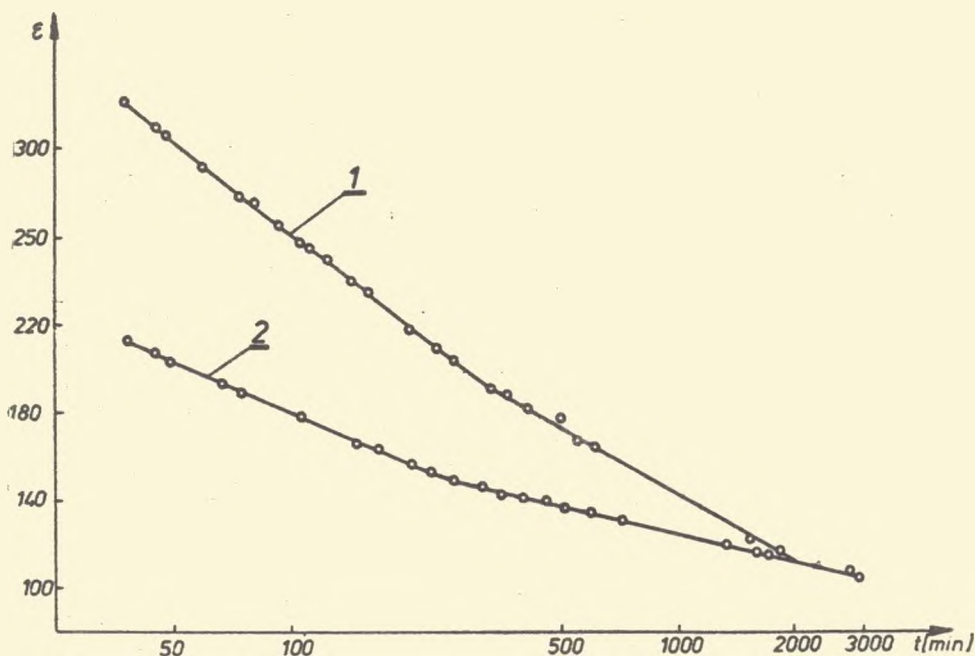
Czasowe zmiany przenikalności elektrycznej zmierzono dla kryształów wyhodowanych z roztworów o zawartości 100% TGS, 75% TGS i 25% TGSe, 25% TGS i 75% TGSe i przedstawiono na rys.6.



Rys.6. Zależność przenikalności elektrycznej od czasu w temperaturach o 15°C niższych od odpowiednich temperatur Curie dla kryształów wyhodowanych z roztworów o zawartości 100% TGS /krzywa 3/, 75% TGS i 25% TGSe /krzywa 2/, 25% TGS i 75% TGSe /krzywa 1/

Szybkość procesu starzenia jest zależna od składu i jest tym większa im zawartość składników w kryształach jest bliższa wartości 50% TGS - 50% TGSe. Przy przygotowaniu próbek, w których zależności $\epsilon(t)$ przedstawiono na rys.6 nie uwzględniono problemu piramid wzrostu.

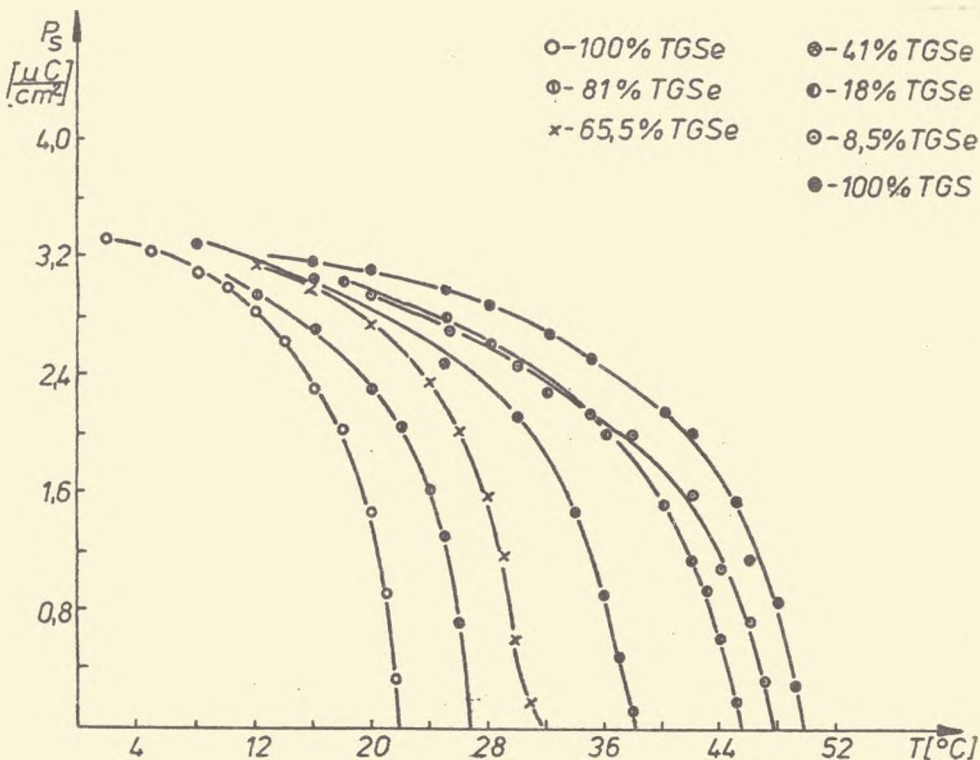
Wpływ wyboru próbki z określonego obszaru kryształu przedstawiono dla kryształu wyhodowanego z roztworu o zawartości 5% TGS i 95% TGSe. Badanie zmian przenikalności elektrycznej w czasie w zależności od piramid wzrostu (001) i (110) obrazuje rys.7.



Rys.7. Zależność przenikalności elektrycznej od czasu dla kryształu wyhodowanego z roztworu o zawartości 5% TGS i 95% TGSe/krzywa 1 - piramida wzrostu (110), krzywa 2 - piramida wzrostu (001)/.

Dla obszaru piramidy wzrostu (110) proces starzenia zachodzi szybciej /krzywa 1/.

Zmiany temperaturowe polaryzacji spontanicznej dla badanych kryształów przedstawiono na rys. 8.

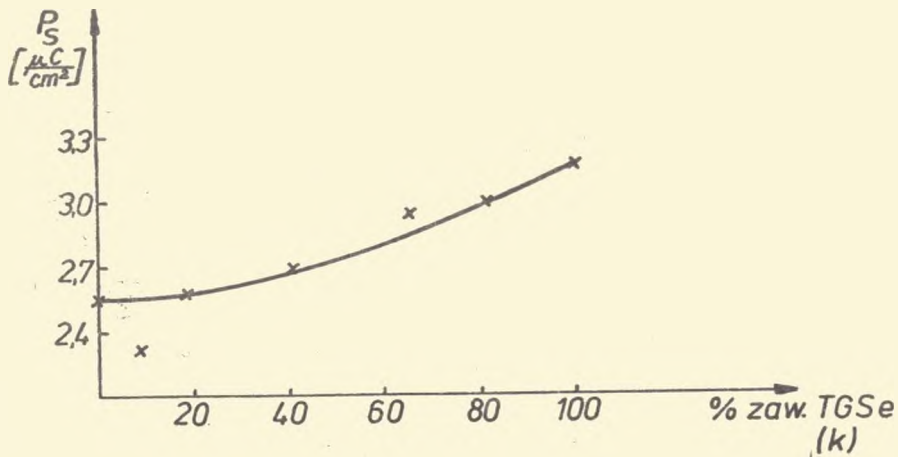


Rys.8. Zależność polaryzacji spontanicznej P_s od temperatury /proces chłodzenia/

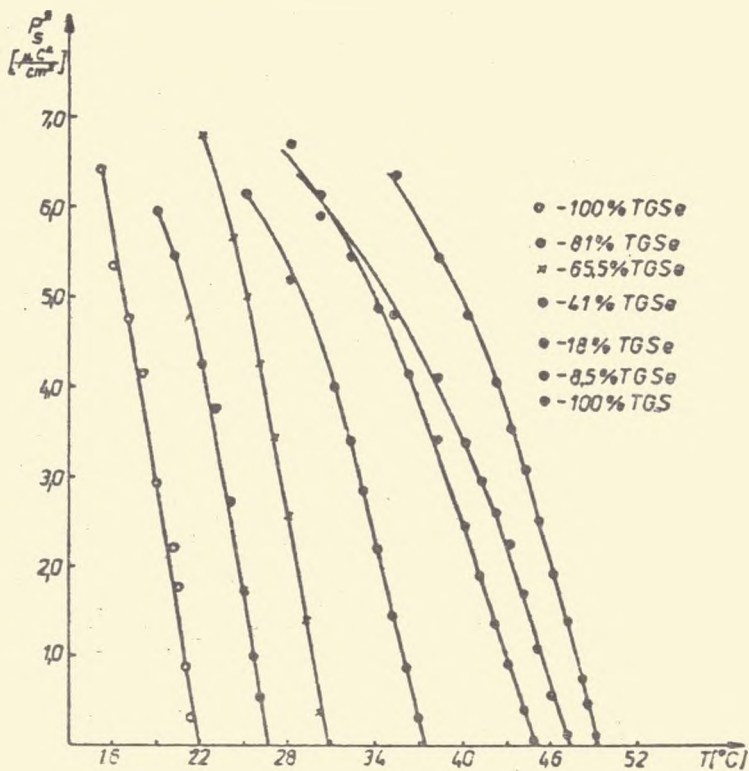
Krzywa odpowiadająca próbce z kryształu zawierającego 8,5% TGSe ma obniżone wartości P_s , spowodowane zwiększoną liczbą defektów.

Otrzymane wartości polaryzacji spontanicznej dla czystego TGS i TGSe są zgodne z danymi bibliograficznymi [4,5,6].

Zależność wartości polaryzacji spontanicznej od procentowej zawartości TGSe w kryształach w temperaturach o $15^\circ C$ niższych od odpowiednich temperatur Curie przedstawiono na rys.9. Z wykresu tego wynika, że wartość polaryzacji spontanicznej wzrasta wraz ze wzrostem zawartości TGSe w kryształach.



Rys.9. Zależność polaryzacji spontanicznej od procentowej zawartości TGSe w kryształach w temperaturach o 15°C niższych od odpowiednich temperatur Curie



Rys.10. Zależność $(P_s)^2$ od temperatury

Na rys.10 przedstawiono przebiegi P_s^2 / T dla badanych kryształów. W zakresie do około 5 stopni poniżej poszczególnych temperatur Curie P_s^2 / T jest liniową funkcją temperatury. W tym przedziale temperatur można stosować termodynamiczną teorię Devonshirea. Wartości stałych A, B w wyrażeniu na energię swobodną $G = A/T - T_0/P^2 + BP^4 + CP^6 + \dots$, obliczone na podstawie liniowych zależności $1/\epsilon / T$ i P_s^2 / T , przedstawiono w tabeli 2.

Tabela 2

Zawartość TGSe w kryształach %	$A \times 10^{-3}$ [$^{\circ}\text{C}^{-1}$]	$B \times 10^{-10}$ [$\text{cm}^4 / (\text{j.ESq})^2$]
0,0	2,05	2,06
8,5	1,93	2,00
18,0	1,88	2,27
41,0	1,63	1,68
65,5	1,58	1,11
81,0	1,42	0,89
100,0	1,45	0,80

PODSUMOWANIE

Otrzymano kryształy roztworów stałych o zawartości 91,5% TGS - 8,5% TGSe, 82% TGS - 18% TGSe, 59% TGS - 41% TGSe, 34,5% TGS - 65,5% TGSe, 19% TGS - 81% TGSe.

Ogólny charakter zmian przenikalności elektrycznej od temperatury i polaryzacji spontanicznej od temperatury kryształów jest zgodny z danymi literaturowymi.

Przeprowadzone badania przenikalności elektrycznej od czasu wykazują, że kryształy te podlegają procesom starzenia. Szybkość starzenia jest zależna od składu kryształów i od piramid wzrostu.

Korzystając z liniowej zależności temperatury Curie od składu kryształów TGS-TGSe i badając zmiany temperatury

Curie w różnych warstwach narastającego kryształu stwierdzono systematyczną zmianę składu procentowego kryształów roztworów stałych TGS-TGSe w procesie wzrostu.

Intensywność zmian składu stechiometrycznego w procesie wzrostu zależy od ilości roztworu użytego do hodowli kryształów.

BIBLIOGRAFIA

1. F a t u z z o E., N i t s c h e R., Z. Elektrochem. 63, 970 /1959/.
2. S t a n k o w s k a J., G r u s z c z y ń s k a U., Fiz. Diel. i Rad., IV, 151 /1968/.
3. H o n e y m a n W., L e e M., P h y s J D.:Appl.Phys. 5, No 1, 188 /1972/.
4. M a t t h i a s B., M i l l e r C., R e m e i k a J., Phys. Rev. 104, 849 /1956/.
5. S t a n k o w s k a J., Fiz. diel. i Rad. 3, 169 /1966/.
6. S t a n k o w s k a J., J a c k o w i a k I., Fiz.diel. i Rad. V/1, 47 /1969/.

Julian Dudek, Krystyna Stawowy

ELECTRICAL PROPERTIES

OF SOLID SOLUTION MONOCRYSTALS OF TGS- TGSe ARE DISCUSSED

Temperature dependence of the electric permeability and of the spontaneous polarization were studied.

A systematic change in chemical composition was observed during the growth process.

The ageing process dependence on the chemical composition was also measured.

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОНОКРИСТАЛЛОВ
ТВЁРДЫХ РАСТВОРОВ TGS-TGSe

В работе представлены некоторые диэлектрические свойства полученных нами монокристаллов твёрдых растворов TGS-TGSe.

Исследованы температурные зависимости диэлектрической проницаемости и спонтанной поляризации. Обнаружено процентное изменение состава кристаллов в процессе их роста.

Проведены тоже исследования процессов старения в зависимости от процентного состава выращенных монокристаллов и их пирамид роста.