

УДК 548.5:537.226

ВАРИКАШ В. М., РОДИН С. В.

### ВЫРАЩИВАНИЕ КРИСТАЛЛОВ ДИГЛИЦИННИТРАТА И ИХ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРОМЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Сегнетоэлектрические свойства кристалла диглициннитрата  $(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_2\text{HNO}_3$  (ДГН) были открыты Пепинским с сотрудниками [1] в 1958 г. Позднее Хошино [2], Сато [3] и Блинц [4] исследовали структуру этого кристалла и показали, что фазовый переход в сегнетоэлектрическое состояние относится к переходу типа порядок – беспорядок. Сегнетоэлектрическая активность проявляется вдоль направления [101]. Из семейства кристаллов группы ТГС кристаллы диглициннитрата менее всего изучены. Из физических свойств изучена лишь теплоемкость в интервале температуры Кюри, а также исследовано влияние высоких давлений на диэлектрические свойства [1, 5]. Пьезоэлектрические и упругие свойства ДГН пока никем не исследовались.

Цель настоящей работы – разработка методики выращивания крупных кристаллов диглициннитрата и исследование их диэлектрических и электромеханических свойств. Крупные кристаллы ДГН могут быть без больших трудностей получены из водного раствора как методом снижения температуры, так и испарением растворителя.

Измерения диэлектрических свойств кристалла проводились с помощью моста переменного тока Р-571 на частоте 1 кГц, пьезоэлектрические и упругие свойства исследовались методом резонанса-антирезонанса. Охлаждение образцов осуществлялось жидким азотом, термостатирование проводилось с точностью  $\pm 0,05^\circ$ .

Исследования петель диэлектрического и пьезоэлектрического гистерезиса показали, что образцы ДГН обладают значительной униполярностью. Величина внутреннего смещающего поля составляла около 500 в/см.

Измерения показали, что диэлектрическая проницаемость диглициннитрата вдоль направления [101] обладает резко выраженным максимумом в точке Кюри (рис. 1), причем максимальное значение  $\epsilon_{[101]}$  значительно выше приводимого ранее в [1]. Выше температуры Кюри для  $\epsilon_{[101]}$  выполняется закон Кюри – Вейсса с постоянной Кюри  $C$ , равной примерно 1000°. Температура Кюри – Вейсса примерно на  $0,5^\circ$  отличается от температуры Кюри. Отношение наклонов обратных диэлектрических проницаемостей ниже и выше  $T_C$  не удовлетворяет закону «двойки». Аномальные изменения в точке Кюри испытывают также диэлектрические проницаемости  $\epsilon_{11}$ ,  $\epsilon_{33}$  и  $\epsilon_{13}$ . Небольшое возрастание  $\epsilon_{22}$  в области фазового перехода, по-видимому, связано с неточностью ориентации образца.

Как известно [6], кристалл диглициннитрата в параэлектрической фазе не проявляет пьезоэлектрических свойств. Ниже точки Кюри ДГН принадлежит к пространственной группе симметрии  $Ra$  (точечная группа  $m$ ). В соответствии с симметрией ниже фазового перехода, тензор пьезоэлектрических модулей содержит десять отличных от нуля пьезомодулей. В настоящей работе определены пьезоэлектрические модули  $d_{12}$ ,  $d_{13}$ ,  $d_{31}$  и  $d_{32}$ . Для определения этих модулей использовались следующие образцы.

1. Пластинка Z-среза (ось Z направлена вдоль толщины образца) с длиной образцов вдоль оси X. Электроды наносились на большие грани образца. В образце возбуждались продольные колебания сжатия – растяжения. На пластинке этого среза определялся пьезоэлектрический модуль  $d_{31}$ , коэффициент упругой податливости  $S_{11}^E$ .

2. Пластинка Z-среза с длиной образца вдоль оси Y. Электроды наносились перпендикулярно оси Z. Определялся пьезоэлектрический модуль  $d_{32}$  и упругая податливость  $S_{22}^E$ .

3. Пластинка X-среза с длиной образцов вдоль оси Y и вдоль оси Z. Из результатов этих измерений определялись соответственно пьезоэлектрические модули  $d_{12}$  и  $d_{13}$  и упругие податливости  $S_{22}^E$  и  $S_{33}^E$ .

Расчет пьезоэлектрических модулей и упругих постоянных проводился по формулам:  $S_{11}^E = (4\rho l^2 f_r^2)^{-1}$ ;  $\frac{k_{31}^2}{1 - k_{31}^2} = \frac{\pi^2}{4} \frac{f_a - f_r}{f_r}$ ;  $d_{31}^E = k_{31}^E \left( \frac{\epsilon_{ii}}{4\pi} S_{11}^E \right)^{1/2}$ ,  $i = 1, 2, 3$ ,

где  $f_r$  – резонансная частота образца,  $f_a$  – антирезонансная частота,  $l$  – длина образца,  $k$  – коэффициент электромеханической связи,  $\rho$  – плотность кристалла, равная

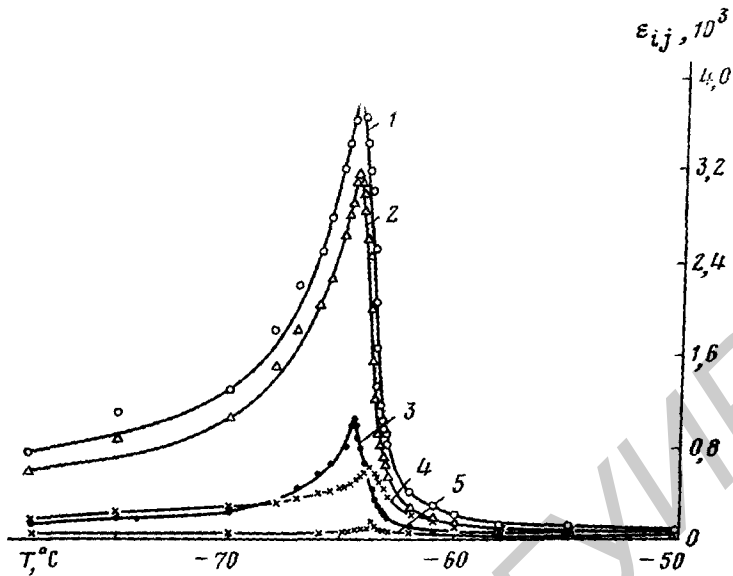


Рис. 1. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости кристалла диглициннитрата  
 1 —  $\epsilon_{101}$ ; 2 —  $\epsilon_{12}$ ; 3 —  $\epsilon_{11}$ ; 4 —  $\epsilon_{23}$ ; 5 —  $\epsilon_{22}$

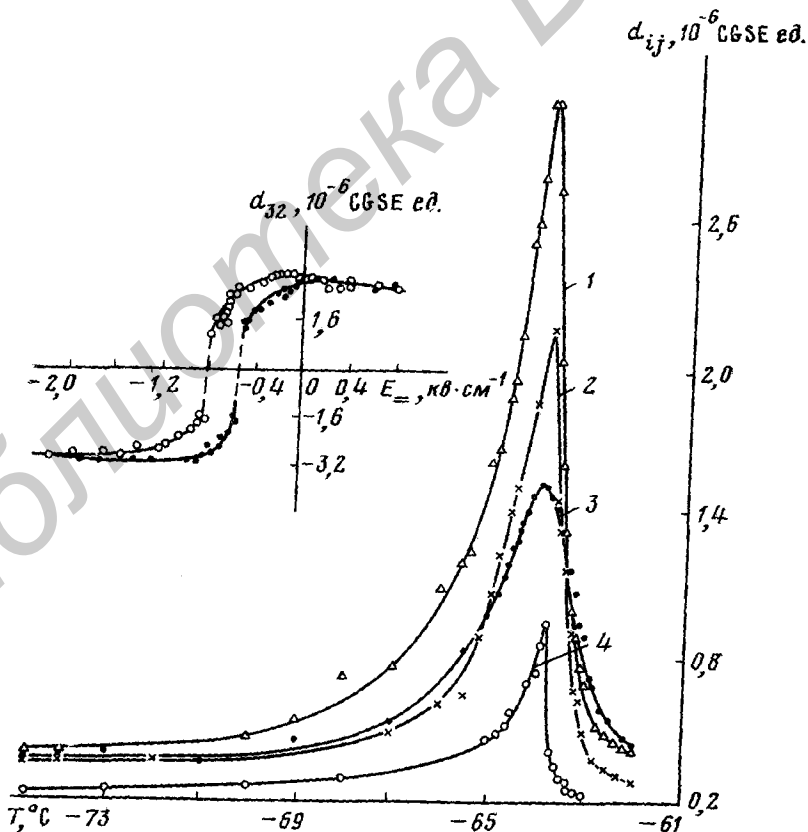


Рис. 2. Температурная зависимость пьезоэлектрических модулей кристалла диглициннитрата  
 1 —  $d_{32}$ ; 2 —  $d_{12}$ ; 3 —  $d_{31}$ ; 4 —  $d_{13}$ . На вставке — гистерезисная зависимость пьезоэлектрического модуля  $d_{32}$  кристалла ДГН от напряженности внешнего поляризующего поля

1,615 г/см<sup>3</sup>. Температурная зависимость пьезоэлектрических модулей кристалла ДГН, измеренная в интервале фазового перехода, приведена на рис. 2. Из всех измеренных пьезомодулей наибольшее значение имеет пьезоэлектрический модуль  $d_{32}$ . Прохождение пьезоэлектрических модулей через максимум вблизи температуры Кюри является следствием диэлектрических аномалий. По величине пьезоэлектрические модули кристалла ДГН значительно меньше пьезомодулей не только кристалла ТГСел, пьезомодули которого достаточно велики в связи с высокой подвижностью доменной структуры вблизи фазового перехода, но и пьезомодулей наиболее жесткого кристалла этой группы — ТГФБ [7]. В достаточно широком интервале возле температуры Кюри температурная зависимость пьезомодулей описывается законом Кюри — Вейсса. Как и у других кристаллов группы ТГС, наложение постоянного электрического поля приводит к уменьшению максимального значения пьезомодулей. Особенно сильное влияние постоянное электрическое поле оказывает на значения пьезомодулей в момент переполаризации образца. При полном изменении напряженности электрического поля по циклу  $(-E \rightarrow 0 \rightarrow E \rightarrow 0)$  значения пьезоэлектрического модуля описывают замкнутую кривую, подобную петле диэлектрического гистерезиса (вставка к рис. 2). Из петли пьезоэлектрической переполаризации видно, что в исследуемом образце собственное смещающее поле составляет около 0,6 кВ/см т. е. образец проявляет четко выраженные униполярные свойства. Выдержка образцов в течение 10 час при температуре  $-80^\circ\text{C}$  лишь частично уменьшает униполярность образца. Упругие податливости  $S_{11}^E S_{22}^E$  и  $S_{33}^E$  кристалла диглициннитрата в области фазового перехода проходят также через четко выраженные максимумы (рис. 3), которые указывают на то, что в точке Кюри резко уменьшается жесткость кристалла. Наибольшую аномалию в области фазового перехода испытывает упругая податливость  $S_{22}^E$ . Максимумы упругих податливостей и пьезоэлектрических модулей смещены в область более низких температур по сравнению с максимумом диэлектрической проницаемости, что является результатом действия внутреннего смещающего поля. Эксперимент показывает, что если внутреннее смещающее поле полностью скомпенсировать внешним полем, то максимумы диэлектрической проницаемости, упругой податливости и пьезоэлектрического модуля совпадают. Как в кристаллах ТГС [8], постоянное электрическое поле приводит к уменьшению упругих податливостей в сегнетоэлектрической фазе и к их возрастанию в парафазе. Максимумы  $S_{ii}^E$  с ростом поляризующего поля, если его направление совпадает с направлением внутреннего поля, незначительно смещаются в сторону более высоких температур. Так, в поле  $E = 2$  кВ/см максимум  $S_{22}^E$  смещается на  $0,4^\circ$ . За счет действия внутреннего поля максимумы кривых  $S_{ii}^E(T)$  несколько занижены.

Приведенные результаты показывают, что у кристаллов диглициннитрата наблюдаются не только количественные отличия в диэлектрических, пьезоэлектрических и упругих свойствах по сравнению с кристаллами ТГС, но и качественные особенности, обусловленные направлением вектора спонтанной поляризации.

#### Литература

1. R. Pepinsky, K. Vedam, S. Hoshino, Y. Okaya. Phys. Rev., 114, 430, 1958.
2. S. Hoshino, S. Sato, K. Toyoda. Japan. J. Appl. Phys., 2, 519, 1963.
3. S. Sato. J. Phys. Soc. Japan, 25, 125, 1968.
4. R. Blinc, M. Jamšek-Vilfan, G. Lahanjar, G. Hajdukovic. J. Chem. Phys., 52, 6407, 1970.
5. K. Gesi, K. Ozawa. Japan. J. Appl. Phys., 12, 954, 1973.
6. И. С. Желудев. Физика кристаллических диэлектриков. «Наука», М., 1968.
7. В. М. Варикаш, Т. А. Зарембовская. Математика. Физика. Материалы науч. конф. Минского госуд. пед. ин-та. Минск, 1972.
8. Л. А. Шувалов, К. А. Плужников. Кристаллография, 6, 692, 1961.

Поступила в редакцию  
18.II.1978

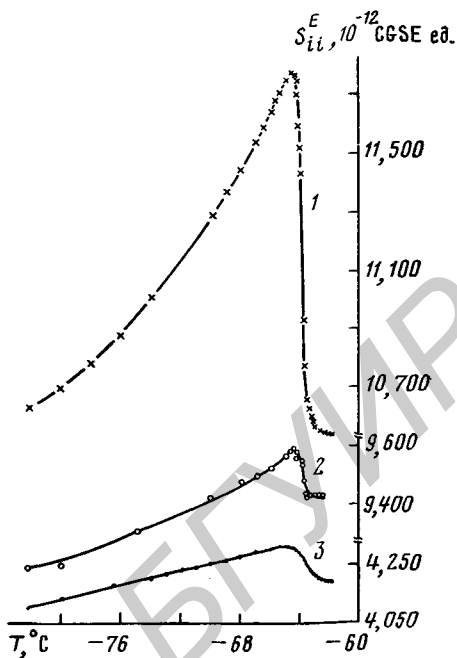


Рис. 3. Температурная зависимость упругих податливостей кристалла диглициннитрата  
 $1 - S_{22}^E$ ;  $2 - S_{33}^E$ ;  $3 - S_{11}^E$