Министерство науки и высшего образования
Российской Федерации
Федеральное государственное
бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Тверской государственный университет»

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ
ИЗУЧЕНИЯ КЛАСТЕРОВ,
НАНОСТРУКТУР
И НАНОМАТЕРИАЛОВ**

**PHYSICAL AND CHEMICAL ASPECTS
OF THE STUDY OF CLUSTERS,
NANOSTRUCTURES AND
NANOMATERIALS**

**FIZIKO-HIMIČESKIE ASPEKTY
IZUČENIÂ KLASTEROV,
NANOSTRUKTUR I NANOMATERIALOV**

МЕЖВУЗОВСКИЙ СБОРНИК НАУЧНЫХ ТРУДОВ

выпуск 11

ТВЕРЬ 2019

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

Ф50

Рецензирование статей осуществляется на основании Положения о рецензировании статей и материалов для опубликования в Межвузовском сборнике научных трудов «Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов».

Официальный сайт издания в сети Интернет:

<https://www.physchemaspects.ru>

Ф50 Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов [Текст]. – Тверь: Твер. гос. ун-т, 2019. – Вып. 11. – 680 с.

Зарегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций, свидетельство о регистрации СМИ ПИ № ФС 7747789 от 13.12.2011.

Издание составлено из оригинальных статей, кратких сообщений и обзоров теоретического и экспериментального характера, отражающих результаты исследований в области изучения физико-химических процессов с участием кластеров, наноструктур и наноматериалов физики, включая межфазные явления и нанотермодинамику. Сборник предназначен для научных и инженерно-технических работников, преподавателей ВУЗов, студентов и аспирантов. Издание подготовлено на кафедре общей физики Тверского государственного университета.

Переводное название: Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials

Транслитерация названия: Fiziko-himičeskie aspekty izučeniâ klasterov, nanostruktur i nanomaterialov

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

Print ISSN 2226-4442

Online ISSN 2658-4360

© Коллектив авторов, 2019

© Тверской государственнй университет, 2019

УДК 537.226

Оригинальная статья

ПРОЦЕССЫ ПЕРЕКЛЮЧЕНИЯ ДЕЙТЕРИРОВАННЫХ КРИСТАЛЛОВ ТРИГЛИЦИНСУЛЬФАТА

И.С. Багрышева¹, Н.Н. Большакова¹, А.И. Иванова¹, В.С. Румянцев², Е.М. Семенова¹

¹ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»,

170100, Россия, Тверь, ул. Желябова, 33

²ФГБОУ ВО «Орловский государственный университет» им. И.С. Тургенева

302026, Россия, Орёл, ул. Комсомольская, 95

semenova.em@tversu.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2019.11.040

Аннотация: Представлены результаты исследования динамических процессов переполаризации кристаллов чистого и дейтерированного триглицинсульфата. Установлено, что дейтерирование и увеличение концентрации примеси $L-\alpha$ – аланина в дейтерированных кристаллах приводят к уменьшению величин относительной и эффективной диэлектрических проницаемостей, переключаемой поляризации и росту коэрцитивного поля и поля смещения. Дейтерирование и замещение части молекул глицина на аланин позволяет получить в кристаллах устойчивое униполярное состояние.

Ключевые слова: процессы переключения, доменная структура, триглицинсульфат, дейтерирование, униполярное состояние, растровая электронная микроскопия.

1. Введение

Среди различных задач, относящихся к физике конденсированного состояния вещества, значительное внимание уделяется процессам переполаризации сегнетоэлектрических кристаллов, наиболее распространенные представители которых принадлежат группе триглицинсульфата (ТГС). Хорошие технические характеристики в сочетании с отсутствием селективности по широкому диапазону детектируемых частот обеспечивают большие возможности использования ТГС в качестве преобразователей инфракрасного излучения, в которых используются монокристаллы сегнетоэлектрических пластины [1, 2].

Легирование и облучение кристаллов ТГС проводится с целью стабилизации их поляризации. Физические свойства кристаллов в значительной степени определяются концентрацией и типом дефектов и примесей, их расположением в кристаллической решетке и характером взаимодействия между собой. Вводимые при росте кристаллов лиганды, могут целенаправленно изменять их характеристики, создавая как точечные дефекты, так и объемные комплексы. Процессы переключения чистых кристаллов ТГС изучены достаточно подробно [1-6]. Значительно меньше работ посвящено результатам исследования физических свойств примесных кристаллов [7, 8]. Целью настоящей работы является получение информации о влиянии дейтерирования и легирования дейтерированных кристаллов триглицинсульфата $L-\alpha$ – аланином на их диэлектрические свойства и процессы переполаризации.

2. Объекты и методы исследования

Исследования выполнены на образцах монокристаллов беспримесного триглицульфата, его дейтерированного аналога (ДТГС) и ДТГС, легированных $L-\alpha$ -аланином (АДТГС) различных концентраций. Содержание примесей определялось в растворе. Образцы представляли собой плоскопараллельные пластины полярного среза, на которые методом вакуумного напыления наносились серебряные электроды. В Таблице 1 приведены сведения об исследованных образцах.

Таблица 1. Характеристики объектов исследования

№	Образцы	Толщина, мм	Площадь поверхности, мм ²
1	ТГС	2,0	110
2	ДТГС	1,4	74
3	АДТГС (8 мол.% $L-\alpha$ -аланина)	0,7	50
4	АДТГС (20 мол.% $L-\alpha$ -аланина)	1,0	102

Диэлектрическая проницаемость образцов определена с помощью моста Е7-4. Петли диэлектрического гистерезиса получены методом Сойера-Тауэра [3, 4]. Изучение доменной структуры кристаллов ДТГС выполнено с помощью растрового электронного микроскопа JEOL JSM6610LV (РЭМ) в режиме вторичных электронов [5]. Наблюдение осуществлялось на свежих сколах полярной поверхности.

3. Экспериментальные результаты и обсуждение

На рис. 1 представлены осциллограммы петель диэлектрического гистерезиса для кристаллов группы ТГС при температуре 20 °С.

Рис. 1. Осциллограммы петель диэлектрического гистерезиса: а – ТГС (кривая 1), ДТГС (кривая 2); б – АДТГС (кривая 1 – 8 мол.% $L-\alpha$ -аланина), АДТГС (кривая 2 – 20 мол.% $L-\alpha$ -аланина).

Видно, что для образцов ТГС и ДТГС петли диэлектрического гистерезиса прямоугольны и практически не искажены (см. рис. 1 а). Их сдвиг по оси

ординат свидетельствует об униполярном состоянии, а по оси абсцисс – о наличии полей смещения. Для кристаллов АДТГС симметрия петель нарушается. В случае образца АДТГС ($C=0,8$ мол.% $L-\alpha$ -аланина) она смещена по обеим координатным осям (см. рис. 1 б), что свидетельствует о преимущественной ориентации доменов одного из направлений вектора спонтанной поляризации и наличии полей смещения. Кривая $P(E)$ для образца АДТГС ($C=20$ мол.% $L-\alpha$ -аланина) практически полностью лежит в III квадранте координатной сетки, что свидетельствует об устойчивом поляризованном состоянии (см. рис. 1 б).

На рис. 2 представлены диаграммы величин диэлектрических проницаемостей (см. рис. 2 а), переключаемой поляризации P и коэрцитивного поля E_c (см. рис. 2 б) для исследованных кристаллов. Видно, что дейтерирование и легирование кристаллов ДТГС $L-\alpha$ -аланином приводят к уменьшению значений относительной и эффективной диэлектрических проницаемостей, переключаемой поляризации и увеличению коэрцитивных полей.

Рис. 2. Диаграммы величин: а – относительной ϵ (кривая 1) и эффективной ϵ_{eff} (кривая 2) диэлектрических проницаемостей; б – переключаемой поляризации P (кривая 1) и коэрцитивного поля E_c (кривая 2) для кристаллов ТГС, ДТГС и АДТГС.

На рис. 3 приведены диаграммы величин тангенса угла диэлектрических потерь $tg\delta$ и коэффициента униполярности η для кристаллов группы ТГС. Видно, что дейтерирование существенно не изменяет значений $tg\delta$. Легирование кристаллов ДТГС $L-\alpha$ -аланином приводит к росту величины $tg\delta$ для концентрации примеси $C=8$ мол.% и ее уменьшению для $C=20$ мол.%, что связано с неизменным направлением вектора поляризации. Это согласуется и с поведением коэффициента униполярности η .

Рис. 3. Диаграммы величин тангенса угла диэлектрических потерь и коэффициента униполярности для кристаллов группы ТГС.

На рис. 4 а приведены полевые зависимости переключаемой поляризации, полученные для кристаллов беспримесного ТГС и ДТГС. В интервалах полей $(0-4 \cdot 10^4)$ В/м и $(0-5 \cdot 10^4)$ В/м, для ТГС и ДТГС соответственно, кривые $P(E)$ монотонно возрастают. Это свидетельствует о включении в процесс переполаризации всё новых доменов. В более высоких полях зависимости $P(E)$ выходят на насыщение. При этом соответствующие кривые $\varepsilon_{eff}(E)$ имеют экстремумы (см. рис. 4 б). Кривые $P(E)$ для кристаллов ДТГС, легированных $L-\alpha$ -аланином, в интервале полей $(0-30) \cdot 10^4$ В/м монотонно возрастают, а в более высоких полях наблюдается пробы образцов.

Рис. 4. Полевые зависимости переключаемой поляризации (а) и эффективной диэлектрической проницаемости (б), полученные для образцов ТГС (кривая 1) и ДТГС (кривая 2).

зарядка поверхности образца, и визуализация доменной структуры затрудняется.

4. Заключение

Широкое использование кристаллов триглицинсульфата в пироэлектрических приемниках и преобразователях инфракрасного излучения требуют создания в них устойчивого монокристаллического состояния. Известно [1], что в большинстве случаев беспримесный ТГС не обладает заметной ростовой униполярностью. Поляризация, созданная в нем внешним электрическим полем, не является устойчивой и распадается при нагревании образца с переходом через точку Кюри. Для выращивания монокристаллических кристаллов ТГС в них вводятся различные примеси типов внедрения и замещения. Поведение характеристик переключения и диэлектрических свойств кристаллов группы ДТГС связаны с особенностями вхождения дейтерия и L - α -аланина в кристаллическую решетку кристаллов ТГС. Уменьшение значений переключаемой поляризации и увеличение напряженностей коэрцитивного и поля смещения, а также величин коэффициента униполярности кристаллов ДТГС связано с ролями этих примесей. Кроме того, известно [6, 7, 8], что кристаллы дейтерированного триглицинсульфата представляют собой систему со смешанными дейтронно-протонными связями, в которых происходит замещение протонов дейтронами. В кристалле присутствуют как быстрые, динамично реагирующие на внешнее поле водородные связи с протонами, так и менее динамичные дейтронные связи. Глициновые комплексы с незамещенными протонами можно рассматривать как дефекты, которые создают в кристалле внутреннее поле смещения, оказывающее определенное влияние на его свойства. Предполагается, что наибольшему влиянию со стороны внешнего электрического поля подвергаются связи с наиболее легкими посредниками – протонами. Это приводит к тому, что в кристаллах ДТГС глициновые комплексы с незамещенными протонами играют роль низкоэнергетических центров зародышеобразования, на которых в первую очередь и начинается зарождение новых доменов в процессе реполяризации.

L - α -аланин является наиболее эффективной органической примесью замещения. Молекулы глицина и L - α -аланина имеют сходную структуру. При изоморфном замещении части молекул глицина молекулами L - α -аланина в решетке ТГС появляется большое число необратимых диполей, что приводит к выключению части доменов из процесса реполяризации, уменьшению переключаемой поляризации и увеличению коэрцитивного поля [9].

Библиографический список:

1. **Nakatani, N.** Observation of ferroelectric domain structure in TGS / N. Nakatani // *Ferroelectrics*. – 2011. – V. 413. – I. 1. – P. 238-265.
2. **Шильников, А.В.** Диэлектрические свойства монокристаллов дейтерированного триглицинсульфата (DTGS) в ультраслабых, низко- и инфранизкочастотных полях / А.В. Шильников, Л.А. Шувалов, В.А. Федорихин, А.П. Поздняков, А.В. Сопит // *Физика твердого тела*. – 1999. – Т. 41. – Вып. 6. – С. 1073-1075.
3. **Рудяк, В.М.** Процессы переключения в нелинейных кристаллах / В.М. Рудяк. – М: Наука, 1986. – 244 с.
4. **Богомолов, А.А.** Физика сегнетоэлектрических явлений / А.А. Богомолов, В.В. Иванов. – Тверь: ТвГУ, 2014. – 160 с.
5. **Иванова, А.И.** Температурные наблюдения эволюции доменной структуры триглицинсульфата методом РЭМ / А.И. Иванова, Р.М. Гречишкин, Н.Н. Большакова, В.А. Беляков // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*. – 2015. – № 9. – С. 49-53.
6. **Дрождин, С.Н.** Диэлектрическая релаксация в кристаллах дейтерированного триглицинсульфата / С.Н. Дрождин, М.А. Куянцеv // *Физика твердого тела*. – 1998. – Т. 40. – № 8. – С. 1542-1545.
7. **Drozhdin, S.N.** Relaxation of the domain structure in triglycine sulfate and deuterated triglycine sulfate crystals in the course of polarization switching / S.N. Drozhdin, O.M. Golitsyna, A.I. Nikishina, F.A. Tuma, D.P. Tarasov // *Physics of the Solid State*. – 2006. – V. 48. – I. 3. – P. 532-536.
8. **Batra, A.K.** Growth and characterization of doped DTGS crystals for infrared sensing devices / A.K. Batra, M.D. Aggarwal, R.B. Lal // *Materials Letters*. – 2003. – V. 57. – I. 24-25. – P. 3943-3948.
9. **Цедрик, М.С.** Физические свойства кристаллов семейства триглицинсульфата (в зависимости от условий выращивания) / М.С. Цедрик. – Минск: Наука и техника, 1986. – 216 с.

References:

1. **Nakatani, N.** Observation of ferroelectric domain structure in TGS / N. Nakatani // *Ferroelectrics*. – 2011. – V. 413. – I. 1. – P. 238-265.
2. **Shil'nikov, A.V.** Dielectric properties of single-crystal deuterated triglycine sulfate (DTGS) in ultra-weak low- and infra-low-frequency electric fields A.V. Shil'nikov, V.A. Fedorikhin, A.P. Pozdnyakov, A.V. Sopit, L.A. Shuvalov // *Physics of the Solid State*. 1999. – V. 41. – I. 6. – P. 977-979.
3. **Rudyak, V.M.** Switching processes in nonlinear crystals / V.M. Rudyak. – M: Nauka, 1986. – 244 p. (In Russian).
4. **Bogomolov, A.A.** Fizika segnetoelektricheskikh yavlenij / A.A. Bogomolov, V.V. Ivanov. – Tver': TvGU, 2014. – 160 p.
5. **Ivanova, A.I.** Temperature observation of the evolution of the domain structure of triglycine sulphate by SEM / A.I. Ivanova, R.M. Grechishkin, N.N. Bolshakova, V.A. Belyakov // *Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques*. – 2015. – V. 9. – I. 5. – P. 908-912.
6. **Drozhdin, S.N.** Dielectric relaxation in deuterated triglycine sulfate crystals / S.N. Drozhdin, M.A. Kuyantsev // *Physics of the Solid State*. – 1998. – V. 40. – I. 8.

– P. 1398-1401.

7. **Drozhdin, S.N.** Relaxation of the domain structure in triglycine sulfate and deuterated triglycine sulfate crystals in the course of polarization switching / S.N. Drozhdin, O.M. Golitsyna, A.I. Nikishina, F.A. Tuma, D.P. Tarasov // *Physics of the Solid State*. – 2006. – V. 48. – I. 3. – P. 532-536.

8. **Batra, A.K.** Growth and characterization of doped DTGS crystals for infrared sensing devices / A.K. Batra, M.D. Aggarwal, R.B. Lal // *Materials Letters*. – 2003. – V. 57. – I. 24-25. – P. 3943-3948.

9. **Tsedrik, M.S.** Physical properties of triglycine sulfate crystals (depending on growing conditions) / M.S. Tsedrik. – Minsk: Nauka i tehnika, 1986. – 216 p. (In Russian).

Original paper

DEUTERATED TRIGLICINE SULFATE CRYSTALS SWITCHING PROCESSES

I.S. Bagrysheva¹, N.N. Bolshakova¹, A.I. Ivanova¹, V.S. Rumyancev², E.M. Semenova¹

¹*Tver State University, Tver, Russia*

²*Orel State University named after I.S. Turgenev, Orel, Russia*

DOI: 10.26456/pcascnn/2019.11.040

Abstract: The results of the study of dynamic processes of repolarization of crystals of pure and deuterated triglycine sulfate are presented. It is established that deuteration and an increase in the concentration of the *L*- α -alanine impurity in deuterated crystals lead to a decrease in the relative and effective dielectric constants, switchable polarization and an increase in the coercive field and the displacement field. Deuteration and substitution of a part of glycine molecules into alanine allows obtaining a stable unipolar state in crystals.

Keywords: *processes of switching, domain structure, triglicinsulfate, deuteration, scanning electron microscopy.*

Багрышева Ирина Сергеевна – магистрант, кафедра физики конденсированного состояния ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»

Большакова Наталья Николаевна – к.ф.-м.н., доцент, доцент кафедры физики конденсированного состояния ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»

Иванова Александра Ивановна – к.ф.-м.н., доцент кафедры прикладной физики ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»

Румянцев Валентин Сергеевич – к.ф.-м.н., доцент кафедры экспериментальной и теоретической физики ФГБОУ ВО «Орловский государственный университет» им. И.С. Тургенева

Семенова Елена Михайловна – к.ф.-м.н., доцент кафедры физики конденсированного состояния ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»

Irina S. Bagrysheva – undergraduate student, Condensed Matter Physics Department, Tver State University

Nataly N. Bolshakova – Ph. D., Docent, Docent of the Condensed Matter Physics Department, Tver State University

Alexandra I. Ivanova – Ph. D., Docent of the Applied Physics Department, Tver State University

Valentin S. Rumyancev – Ph. D., Docent of the Experimental and Theoretical Physics Department, Orel State University

Elena M. Semenova – Ph. D., Docent of the Condensed Matter Physics Department, Tver State University

Поступила в редакцию/received: 25.08.2019; после рецензирования/revised: 26.09.2019; принята/accepted 08.10.2019.