

Процессы переключения аланинсодержащих кристаллов триглицинсульфата

Н.Н. Большакова¹, А.И. Иванова¹, Н.Ю. Дружинина², Е.М. Семенова¹, С.С. Шипилов¹

ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»

170100, Россия, Тверская область, Тверь, ул. Желябова, 33

ФГКВОВ «Военная академия воздушно-космической обороны

им. Маршала Советского Союза Г.К. Жукова» Минобороны РФ

170022, Россия, Тверская область, Тверь, ул. Жигарева, 50

semenova_e_m@mail.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.072

Аннотация: В работе представлены результаты экспериментального исследования диэлектрических и переключательных характеристик исходных и отоженных аланинсодержащих кристаллов группы триглицинсульфатов при комнатной температуре. Приведены результаты измерений и расчета эффективной диэлектрической проницаемости, переключаемой поляризации, коэрцитивного поля и поля смещения, коэффициента униполярности и тангенса угла диэлектрических потерь. Установлено, что для большинства образцов до и после отжига петли диэлектрического гистерезиса униполярны и смещены по оси абсцисс, что свидетельствует о преимущественной ориентации доменов и наличии полей смещения. В результате отжига величины коэрцитивного поля и коэффициента униполярности кристаллов уменьшаются, а переключаемой поляризации возрастают. Показано, что полевые зависимости эффективной диэлектрической проницаемости кристаллов до отжига имеют экстремумы, лежащие в интервале полей $(5-7,5) \cdot 10^4 \text{ В} \cdot \text{м}^{-1}$, а после их отжига – $(5-12) \cdot 10^4 \text{ В} \cdot \text{м}^{-1}$.

Ключевые слова: триглицинсульфат, гистерезисные свойства, переключаемая поляризация, диэлектрическая проницаемость.

1. Введение

Пироэлектрики представляют собой широкий класс функциональных материалов, способных генерировать электрический отклик при изменении температуры или преобразовывать тепловую энергию в электрическую. Материалы этого типа обеспечивают хорошие характеристики при комнатной температуре благодаря своей высокой чувствительности и равномерному спектральному отклику в широком инфракрасном диапазоне. Этот эффект используется в ряде сенсорных устройств, в первую очередь в неохлаждаемых пироэлектрических инфракрасных датчиках, которые используются как в устройствах охранной сигнализации и газоанализаторах, так и в спектроскопических приборах и тепловизорах [1-6]. Авторами [7] методом испарения из водного раствора выращены монокристаллы триглицинсульфата, легированные ацетатом иттрия. Диэлектрические исследования показали, что эти кристаллы являются потенциальным материалом для ИК-детекторов.

В направленном поиске и формировании новых свойств сегнетоэлектриков особое место занимают работы по исследованию

кристаллов с контролируемым количеством дефектов, создаваемых введением примесей. Лиганды могут целенаправленно изменять свойства кристаллов, создавая как точечные дефекты, так и объемные комплексы, которые искажают кристаллическую решетку, изменяют доменную структуру и физические свойства материалов. Полезное действие примесей объясняется тем, что в конкретных условиях кристаллизации часть активных центров, расположенных в определенных кристаллографических направлениях, блокируется примесями. В результате только один их вид будет инициировать зародышеобразование, что обеспечивает появление монокристалльных слоев с высокой степенью ориентации.

Монокристаллы триглицинсульфата (ТГС) привлекают к себе большое внимание в связи с тем, что обладают сегнетоэлектрическими свойствами при температурах ниже точки Кюри. Несмотря на то, что ТГС состоит из глицина и серной кислоты, которые являются ахиральными молекулами, он образует хиральные кристаллы в сегнетоэлектрической фазе. Наблюдение за сегнетоэлектрическими доменами и исследование петель гистерезиса, а также процессов переключения кристаллов показали, что их полярность становится предпочтительной после легирования небольшим количеством энантиомерным аланином. Подтверждается, что полярность появляется, когда внутреннее электрическое поле смещения, вызванное легированием аланином, больше коэрцитивного поля.[8]

Настоящая работа поставлена с целью получения информации о диэлектрических свойствах, процессах переключения и доменной структуре аланинсодержащих исходных и отожжённых кристаллов триглицинсульфата, легированных марганцем и фосфором. Анализ проведен на основе экспериментальных измерений основных характеристик переключения с учетом данных о реальной доменной структуре образцов.

2. Объекты и методы исследования

Исследования проведены на образцах монокристаллов ТГС, легированных $L-\alpha$ -аланином (АТГС), марганцем (АТГС: Mn^{2+}) и фосфором (АТГСП). Монокристаллы выращивались из раствора, содержащего 10 мол.% $L-\alpha$ -аланина, а также марганец и фосфор. Образцы подвергались отжигу при температуре 363 К в течение 6 часов с последующим медленным охлаждением. Объекты исследования представляли собой плоскопараллельные конденсаторы. Полярные срезы образцов металлизировались серебром. Исследования проведены на естественно состаренных и отожженных образцах (см. Таблицу 1).

Электроёмкость образцов измерена с помощью измерителя иммитанса Е7-30. Петли диэлектрического гистерезиса получены методом

Сойера-Тауэра на частоте 50 Гц. Расчеты диэлектрических проницаемостей и параметров петель гистерезиса проведены по стандартным методикам [9, 10]. Погрешности при определении характеристик переключения кристаллов не превышали 10%. Изучение микроструктуры и поверхностной доменной структуры кристаллов осуществлено на свежих сколах методом растровой электронной микроскопии (РЭМ JEOL 6610LV) при ускоряющих напряжениях 10-15 кВ в режимах вторичных и отраженных электронов [11]. Скол осуществлялся по плоскости спайности.

Таблица 1. Сведения об объектах исследования.

№	Кристалл	Концентрации АТГС в растворе, мол. %	Толщина образца, d , мм	Площадь поверхности образца, S , мм ²
1	ТГС	0	1,2	59
2	АТГС	10	1,1	30
3	АТГС: Mn^{2+}	10	2,7	90
4	АТГС P	10	1,6	50

3. Экспериментальные результаты и обсуждение

На рис. 1 представлены осциллограммы петель диэлектрического гистерезиса, полученные для кристалла ТГС и группы АТГС при комнатной температуре. Видно, что для образца ТГС (см. рис. 1 а) петли диэлектрического гистерезиса прямоугольны и практически не искажены. По оси абсцисс наблюдаются существенные различия в величинах коэрцитивных полей, что свидетельствует о наличии полей смещения. По оси ординат петли гистерезиса незначительно смещены относительно нулевого уровня. Это соответствует униполярному состоянию образцов, т.е. преимущественной ориентации доменов одного из направлений вектора спонтанной поляризации. До отжига кристалла беспримесного ТГС наибольшее значение переключаемой поляризации составляет порядка $1,9 \cdot 10^{-2}$ Кл·м⁻². После отжига образца оно возрастает на 30%. Коэрцитивное поле при этом уменьшается на 20%.

Допирование кристаллов ТГС L - α -аланином существенно сказывается на величинах полей смещения. До отжига образца АТГС значение его поля смещения на полтора порядка превосходит аналогичное для беспримесного ТГС (см. рис. 1 б).

Введении примеси марганца в кристаллы АТГС существенно влияет на форму и параметры петли диэлектрического гистерезиса. Петли асимметричны, искажены и смещены по координатным осям. Величины полей смещения практически не отличаются от коэрцитивных, а коэффициент униполярности достигает значений порядка 0,8 (см. рис. 1 в).

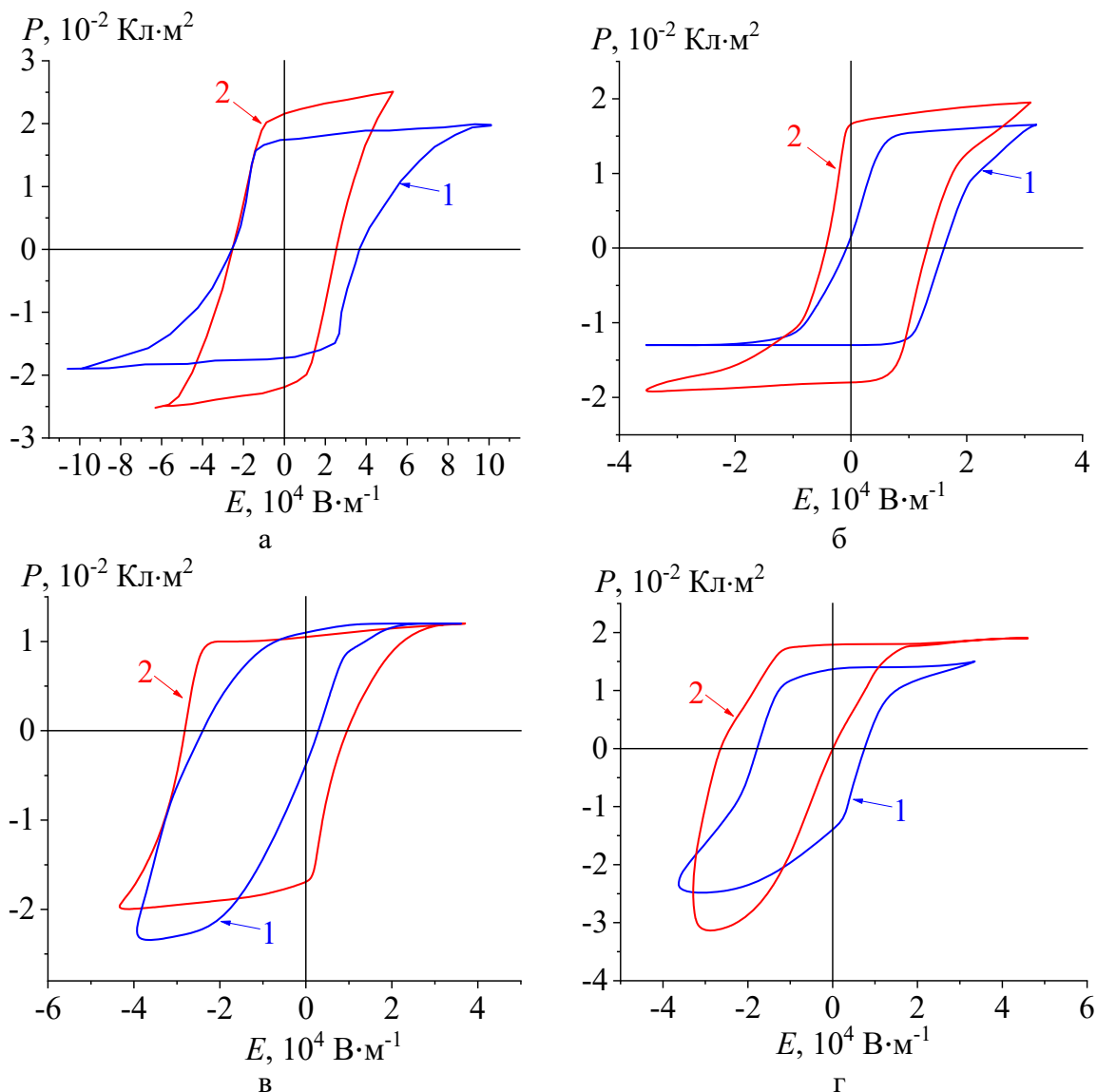


Рис. 1. Осциллограммы петель диэлектрического гистерезиса, полученные для кристаллов группы ТГС: а – ТГС, б – АТГС, в – АТГС: Mn^{2+} , г – АТГСР; концентрации $L-\alpha$ -аланина в растворе – 10 мол.%.: 1 – до отжига; 2 – после отжига образца.

Фосфорсодержащие кристаллы АТГС (см. рис. 1 г) характеризуются асимметричными и искаженными петлями диэлектрического гистерезиса. Коэффициент униполярности для исследуемых кристаллов АТГСР составляет порядка 0,6, а величины полей смещения – 85% от значений коэрцитивного поля до отжига образца и ~200% после его отжига.

В Таблице 2 приведены результаты измерений и расчета диэлектрических характеристик, а также элементов петель гистерезиса для исследуемых кристаллов при температуре 298 К: эффективной диэлектрической проницаемости ϵ_{eff} , переключаемой поляризации P ,

коэрцитивного E_c и поля смещения E_d , коэффициента униполярности η , тангенса угла диэлектрических потерь $tg\delta$. Видно, что после отжига кристаллов АТГС и АТГСР величины эффективной диэлектрической проницаемости уменьшаются в среднем на 58%, в то время как для чистого ТГС и АТГС: Mn^{2+} наблюдается рост этих значений на 5% и 30% соответственно. Значения переключаемой поляризации для исследуемых кристаллов увеличиваются в среднем на 34%. Напряженности коэрцитивных полей для большинства кристаллов уменьшаются на 17%, полей смещения для кристаллов ТГС и АТГС – 58%, а для АТГС: Mn^{2+} и АТГСР – увеличиваются на 6% и 88% соответственно.

Таблица 2. Расчетные характеристики переключения кристаллов.

Кристалл	отжиг	$\varepsilon_{eff}, 10^3$	$P, 10^{-2}$ Кл·м ⁻²	$E_c, 10^4$ В·м ⁻¹	$E_d, 10^4$ В·м ⁻¹	η	$tg\delta$
ТГС	до	22	1,9	6,2	0,8	0,06	0,10
	после	23	2,5	5,0	0,3	0,04	0,19
АТГС	до	21	1,2	7,1	14,2	0,14	0,08
	после	9	1,5	6,8	6,8	0,04	0,11
АТГС: Mn^{2+}	до	17	1,3	5,0	5,1	0,49	0,12
	после	25	1,8	5,4	5,4	0,42	0,10
АТГСР	до	19	1,5	4,1	3,2	0,30	0,08
	после	8	1,7	3,0	6,0	0,23	0,07

Кристаллы ТГС и группы АТГС обладают незначительной униполярностью: значения коэффициентов униполярности уменьшается после отжига кристаллов в среднем на 7%. Однозначного влияния отжига на величины тангенса угла диэлектрических потерь для исследованных кристаллов не прослеживается, средние значения $tg\delta \sim 0,12$.

Исследования процессов реполяризации кристаллов группы АТГС в переменных полях различной напряженности проведены на частоте 50 Гц. На рис. 2 а представлены полевые зависимости переключаемой поляризации, полученные для образца ТГС до и после его отжига. Видно, что до отжига образца кривая $P(E)$ монотонно возрастает в интервале полей $(1-14) \cdot 10^4$ В·м⁻¹. Это свидетельствует о включении в процесс реполяризации всё новых доменов. В более высоких полях зависимость $P(E)$ выходит на насыщение, что соответствует монодоменному состоянию образца. В результате отжига образца монотонный рост кривой $P(E)$ наблюдается в интервале полей $(1-12) \cdot 10^4$ В·м⁻¹ (кривая 2), а в более высоких реполяризующих полях она выходит на насыщение. При этом величины поляризации возрастают $\sim 30\%$, что связано с увеличением скорости движения доменных стенок, которые до отжига были блокированы дефектами.

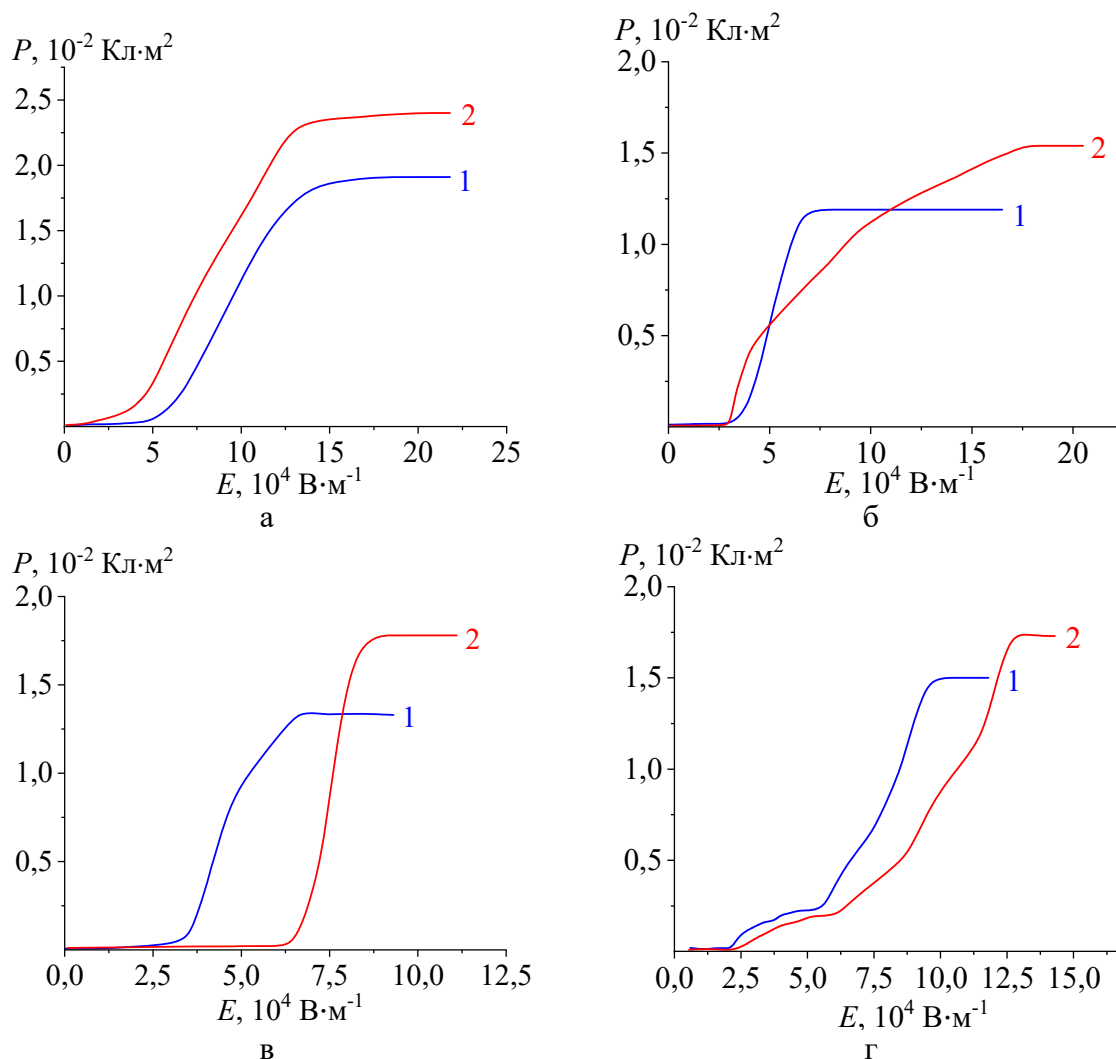


Рис 2. Полевые зависимости переключаемой поляризации, полученные для кристалла ТГС и группы АТГС: а – ТГС, б – АТГС, в – АТГС: Mn^{2+} , г – АТГС Р (1 – до отжига, 2 – после отжига).

Кривые $P(E)$ для кристалла АТГС представлена на рис. 2 б. В этом случае увеличение поляризации наблюдается до отжига образца в интервале полей $(0,2-6) \cdot 10^4 \text{ В} \cdot \text{м}^{-1}$, а после отжига – $(0,2-17) \cdot 10^4 \text{ В} \cdot \text{м}^{-1}$. При напряженностях полей, превышающих $6 \cdot 10^4 \text{ В} \cdot \text{м}^{-1}$ и $17 \cdot 10^4 \text{ В} \cdot \text{м}^{-1}$ зависимости $P(E)$ выходят на насыщение.

Полевые зависимости переключаемой поляризации для кристалла АТГС: Mn^{2+} представлены на рис. 2 в. Ход кривой $P(E)$ для не отожжённого образца показывает, что в интервале полей $(0,1-3) \cdot 10^4 \text{ В} \cdot \text{м}^{-1}$ величины поляризации практически не зависят от напряженности переполяризующего поля. В полях $(3-6) \cdot 10^4 \text{ В} \cdot \text{м}^{-1}$ зависимость $P(E)$ резко возрастает, а далее с увеличением полей она выходит на насыщение. После отжига образца кривая $P(E)$ смещается в область более высоких полей. Она выходит на насыщение в полях, превосходящих $8 \cdot 10^4 \text{ В} \cdot \text{м}^{-1}$.

На рис. 2 г представлены полевые зависимости переключаемой поляризации для кристаллов АТГС, легированных фосфором. В случае исходного образца кривая $P(E)$ монотонно возрастает в широком интервале полей от $0,4 \cdot 10^4 \text{ В} \cdot \text{м}^{-1}$ до $8 \cdot 10^4 \text{ В} \cdot \text{м}^{-1}$. В более высоких полях она выходит на насыщение. После отжига образца величины переключаемой поляризации возрастают на 13%, а насыщение кривой происходит в полях, превосходящих $12 \cdot 10^4 \text{ В} \cdot \text{м}^{-1}$.

Результаты расчета эффективной диэлектрической проницаемости для кристаллов группы ТГС представлены на рис. 3. Полевые зависимости ε_{eff} , полученные для беспримесного кристалла ТГС, показывает рис. 3 а. Видно, что до отжига образца в интервале полей от $2 \cdot 10^4 \text{ В} \cdot \text{м}^{-1}$ до $5,8 \cdot 10^4 \text{ В} \cdot \text{м}^{-1}$ кривая $\varepsilon_{\text{eff}}(E)$ монотонно возрастает, при $E \approx 6 \cdot 10^4 \text{ В} \cdot \text{м}^{-1}$ она проходит через максимум. С дальнейшим увеличением поля наблюдается уменьшение значений эффективной диэлектрической проницаемости. После отжига образца максимальное значение эффективной диэлектрической проницаемости соответствует напряженности переполаризующего поля порядка $6 \cdot 10^4 \text{ В} \cdot \text{м}^{-1}$.

На рис. 3 б представлены полевые зависимости эффективной диэлектрической проницаемости, полученные для кристалла АТГС. Видно, что до отжига образца кривая $\varepsilon_{\text{eff}}(E)$ монотонно возрастает в интервале полей от $0,2 \cdot 10^4 \text{ В} \cdot \text{м}^{-1}$ до $7 \cdot 10^4 \text{ В} \cdot \text{м}^{-1}$, при $E \sim 8 \cdot 10^4 \text{ В} \cdot \text{м}^{-1}$ она проходит через максимум. С дальнейшим увеличением поля наблюдается уменьшение значений эффективной диэлектрической проницаемости. После отжига кристалла кривая $\varepsilon_{\text{eff}}(E)$ практически не зависит от напряженности поля в интервале $(0,1-3) \cdot 10^4 \text{ В} \cdot \text{м}^{-1}$. При $E \sim 5 \cdot 10^4 \text{ В} \cdot \text{м}^{-1}$ она проходит через максимум. В более высоких полях происходит монотонное уменьшение значений эффективной диэлектрической проницаемости.

Полевые зависимости эффективной диэлектрической проницаемости для АТГС: Mn^{2+} приведены на рис. 3 в. До отжига образца кривая $\varepsilon_{\text{eff}}(E)$ резко возрастает в интервале полей $(3-5) \cdot 10^4 \text{ В} \cdot \text{м}^{-1}$, проходит через максимум вблизи $E \sim 5,5 \cdot 10^4 \text{ В} \cdot \text{м}^{-1}$. При дальнейшем увеличении поля наблюдается ее спад. После отжига образца кривая смещается в область более высоких полей. При этом наблюдается ее резкое возрастание в полях порядка $7 \cdot 10^4 \text{ В} \cdot \text{м}^{-1}$, а в более высоких полях происходит спад.

Полевые зависимости эффективной диэлектрической проницаемости для образца АТГСР приведены на рис. 3 г. В этом случае до отжига образца кривая возрастает в полях $(0,3-7) \cdot 10^4 \text{ В} \cdot \text{м}^{-1}$. При $E \sim 7,5 \cdot 10^4 \text{ В} \cdot \text{м}^{-1}$ она проходит через максимум и в дальнейшем наблюдается ее спад. После отжига образца заметен монотонный рост кривой $\varepsilon_{\text{eff}}(E)$ в широком

интервале полей от $0,3 \cdot 10^4 \text{ В} \cdot \text{м}^{-1}$ до $11 \cdot 10^4 \text{ В} \cdot \text{м}^{-1}$. В поле $\sim 12 \cdot 10^4 \text{ В} \cdot \text{м}^{-1}$ она проходит через максимум и в более высоких полях величины эффективной диэлектрической проницаемости уменьшаются.

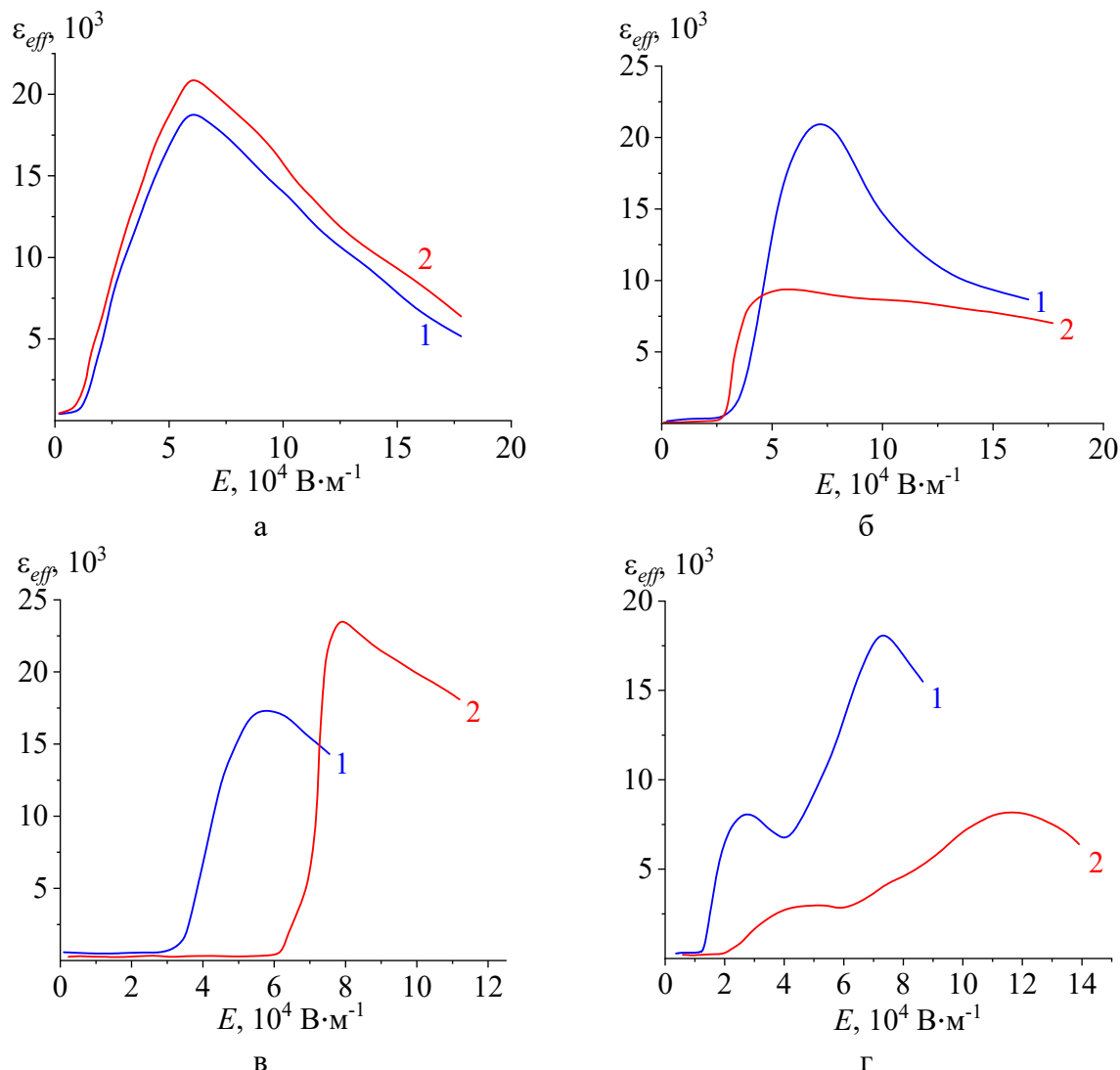


Рис. 3. Полевые зависимости эффективной диэлектрической проницаемости, полученные для кристалла ТГС и группы АТГС: а – ТГС, б – АТГС, в – АТГС: Mn^{2+} , г – АТГС Р (1 – до отжига, 2 – после отжига).

Увеличение значений эффективной диэлектрической проницаемости кристаллов группы ТГС в интервале полей до достижения $\epsilon_{\max}$ можно связать с ролью доменного механизма в процессах переключения. С ростом напряженности приложенного к образцу электрического поля в процесс переполаризации включаются всё новые домены. Это вносит вклад в увеличение значений эффективной диэлектрической проницаемости. В высоких полях происходит стабилизация доменной структуры, что приводит к уменьшению значений ϵ_{eff} .

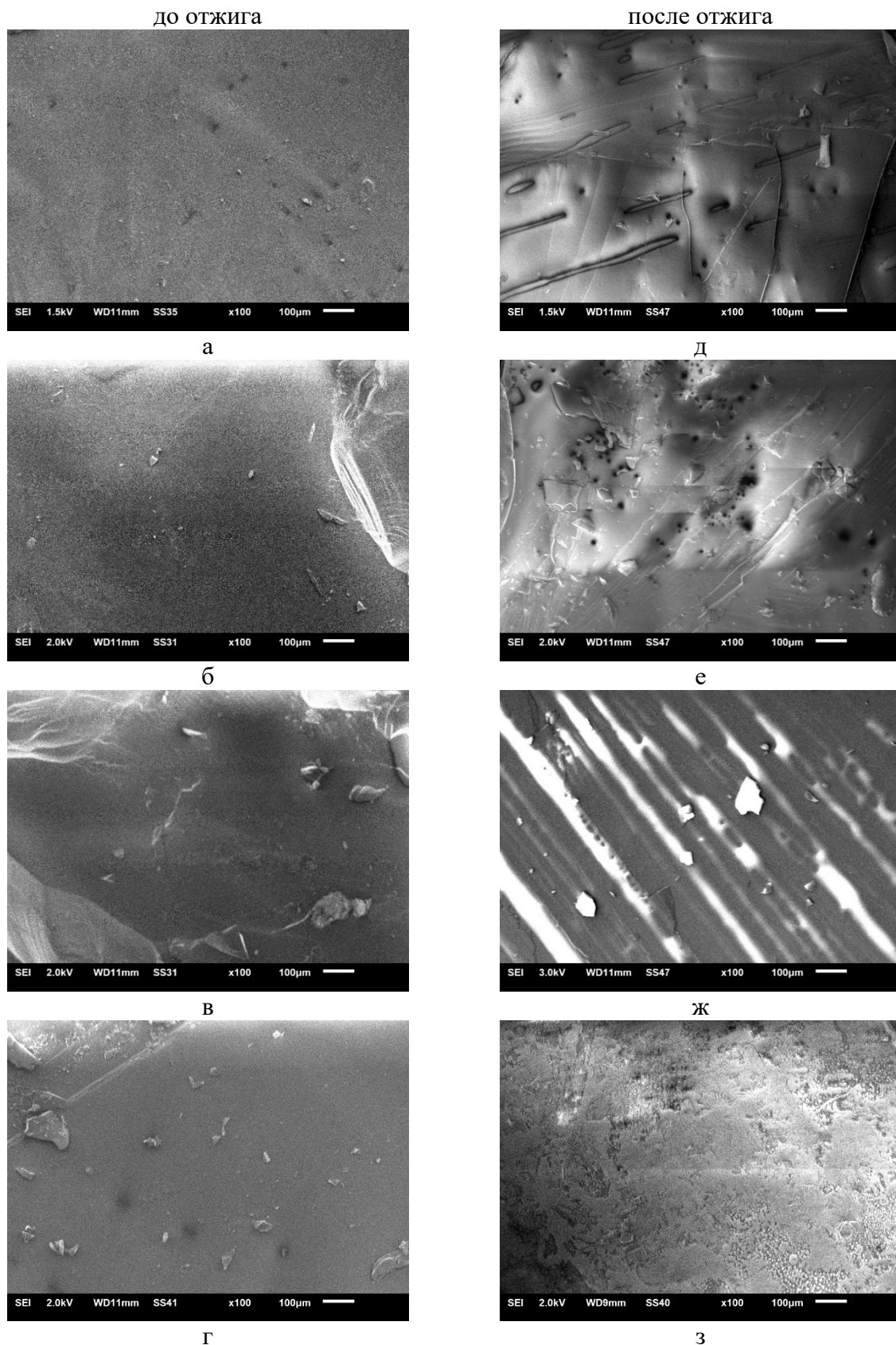


Рис. 4. Изображения доменных структур кристаллов: ТГС (а, д), АТГС (б, е), АТГС: Mn^{2+} (в, ж), АТГС Р (г, з).

Определяющую роль в процессах переключения сегнетоэлектрических кристаллов играет поведение их доменной структуры. На рис. 4 представлены изображения доменных структур исследованных кристаллов до (см. рис. 4 а-г) и после (см. рис. 4 д-з) их отжига. Для кристаллов ТГС установлено, что после отжига появляется большое количество линзовидных доменов. Некоторые из них объединяются в ламели (см. рис. 4 д).

Доменная структура кристаллов АТГС после отжига соответствует униполярному состоянию (см. рис. 4 е). Это свидетельствует о высоком значении внутреннего поля кристалла, обусловленного, по-видимому, внедренной примесью $L-\alpha$ -аланина, которая относится к примеси типа замещения. В кристалле АТГС: Mn^{2+} после отжига формируется ламелеобразная доменная структура (см. рис. 4 ж). В матрице основного домена АТГСР расположено незначительное количество зародышей с противоположной ориентацией вектора P_s . Зародыши распределены по образцу неравномерно, наблюдаются структуры различных размеров (см. рис. 4 з).

4. Заключение

Установлено, что для большинства исследованных кристаллов группы АТГС до и после отжига петли диэлектрического гистерезиса искажены, униполярны и смещены по координатным осям, что свидетельствует о преимущественной ориентации доменов одного из направлений вектора P_s и наличии полей смещения. После отжига кристаллов величины эффективной диэлектрической проницаемости уменьшаются в среднем на 48%, коэрцитивного поля – на 13%, коэффициента униполярности – на 37%, а переключаемая поляризация возрастает на 26%.

Полевые зависимости переключаемой поляризации для кристаллов группы АТГС до отжига монотонно возрастают в полях, не превосходящих $9 \cdot 10^4 \text{ В} \cdot \text{м}^{-1}$, после отжига – $18 \cdot 10^4 \text{ В} \cdot \text{м}^{-1}$, а с дальнейшим увеличением поля они выходят на насыщение. Полевые зависимости эффективной диэлектрической проницаемости для кристаллов группы АТГС до отжига имеют экстремумы, лежащие в интервале полей $(5-7,5) \cdot 10^4 \text{ В} \cdot \text{м}^{-1}$, а после их отжига – $(5-12) \cdot 10^4 \text{ В} \cdot \text{м}^{-1}$.

При введении в кристаллы ТГС примесей $L-\alpha$ -аланина, марганца и фосфора формируется основная матрица, внутри которой располагаются линзовидные зародыши доменов с противоположной ориентацией вектора спонтанной поляризации. После отжига кристаллов число линзовидных зародышей возрастает и появляется ламелеобразная структура доменов.

$L-\alpha$ -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 переполяризации, уменьшению переключаемой поляризации и увеличению коэрцитивного поля. Нетрадиционное замещение сульфатной группы $(SO_4)^{2-}$ на $(PO_4)^{3-}$ и части глицина на аланин приводит к получению в ТГС устойчивого униполярного состояния и высокой пироактивности. Полученные результаты коррелируют с приведенными в работах [12-15].

Исследования выполнены на оборудовании Центра коллективного пользования научной аппаратурой и оборудованием ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет».

Библиографический список:

1. **He, H.** Advances in lead-free pyroelectric materials: a comprehensive review / H. He, X. Lu, E. Hanc et al. // Journal of Materials Chemistry C. – 2020. – V. 8. – I. 5. – P. 1494-1516. DOI: 10.1039/C9TC05222D.
2. **Zhang, D.** Recent advances in pyroelectric materials and applications / D. Zhang, H. Wu, C.R. Bowen, Y. Yang // Small. – 2021. – V. 17. – I. 51. – Art. № 2103960. – 23 p. DOI: 10.1002/sml.202103960.
3. **Ranu** CMOS compatible pyroelectric materials for infrared detectors // Ranu, U. Bharathi, R. Sinha, P.B. Agarwal // Materials Science in Semiconductor Processing. – 2022. – V. 140. – Art. № 106375. – 19 p. DOI: 10.1016/j.mssp.2021.106375.
4. **Kang, M.** Coupling of piezo-and pyro-electric effects in miniature thermal energy harvesters / M. Kang, E.M. Yeatman // Applied Energy. – 2020. – V. 262. – Art. № 114496. – 10 p. DOI: 10.1016/j.apenergy.2020.114496.
5. **Whatmore, R.** Characterisation of pyroelectric materials / R. Whatmore // In book: Characterisation of ferroelectric bulk materials and thin films. Springer Series in Measurement Science and Technology. – Dordrecht: Springer, 2014. – V. 2. – P. 65-86. DOI: 10.1007/978-1-4020-9311-1_4.
6. **Mai, B.D.** Analyzing frequency spectra of dielectric loss to clarify influence of L, α -alanine doping on phase transition in triglycine sulfate: phase transition in LATGS / B.D. Mai // Materials Science. – 2022. – V. 28. – I. 2. – P. 151-156. DOI: 10.5755/j02.ms.29313.
7. **Rafi, A.S.** Physicochemical analytical studies on yttrium-doped triglycine sulfate single crystals / A.S. Rafi, P. Suppuraj, C. Balakrishnan, S. Kalpana // Crystal Research and Technology. – 2023. – V. 58. – I. 4. – Art. № 2200225. DOI: 10.1002/crat.202200225.
8. **Terasawa, Y.** Preferences of polarity and chirality in triglycine sulfate crystals by alanine ghost / Y. Terasawa, T. Kikuta, M. Ichiki et al. // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 2021. – V. 151. – Art. № 109890. – 7 p. DOI: 10.1016/j.jpics.2020.109890.
9. **Большакова, Н.Н.** Переполяризационные свойства медьсодержащих кристаллов триглицинсульфата / Н.Н. Большакова, Н.Ю. Дружина, А.И. Иванова, Д.Н. Павлова, Б.Б. Педько, Е.М. Семенова // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2022. – № 14. – С. 50-60. DOI: 10.26456/pcascnn/2022.14.050.
10. **Вакуленко, А.Ф.** Установка для измерения петель сегнетоэлектрического гистерезиса на основе модифицированного метода Сойера-Тауэра / А.Ф. Вакуленко, С.Б. Вахрушев, А.В. Филимонов, Н. Чжан // Научно-технические ведомости Санкт-Петербургского государственного политехнического университета. Физико-математические науки. – 2019. – Т. 12. – №. 4. – С. 89-96. DOI: 10.18721/JPM.12409.
11. **Иванова, А.И.** Температурные наблюдения эволюции доменной структуры триглицинсульфата методами РЭМ / А.И. Иванова, Р.М. Гречишкин, Н.Н. Большакова, В.А. Беляков // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2015. – № 9. – С. 49-53. DOI: 10.7868/S0207352815090073.
12. **Choudhury, R.R.** Investigation of diffraction line broadening due to compositional fluctuations in L-alanine-doped triglycine sulfate / R.R. Choudhury, R. Chitra, M. Ramanadham // Acta Crystallographica Section B: Structural Science. – 2003. – V. 59. – I. 5. – P. 647-652. DOI: 10.1107/S0108768103015441.

13. **Yamazaki, T.** Growth and domain structure of latgsp single crystals / T. Yamazaki, G.A. Mohamed, M. Shichi, N. Nakatani // *Ferroelectrics*. – 1998. – V. 219. – I. 1. – P. 191-198. DOI: 10.1080/00150199808213516.
14. **Pandian, M.S.** Unidirectional crystal growth of L-alanine doped triglycine sulphate crystals along [010] polar direction in ferroelectric and paraelectric temperature ranges, and their comparative characterizations / M.S. Pandian, S. Verma, P. Karuppasamy, P. Ramasamy, V.S. Tiwari, A.K. Karnal // *Materials Research Bulletin*. – 2021. – V. 134. – Art. № 111118. – 9 p. DOI: 10.1016/j.materresbull.2020.111118.
15. **Aravazhi, S.** Growth and characterization of L-alanine and L-valine doped triglycine sulphate crystals / S. Aravazhi, R. Jayavel, C. Subramanian // *Materials Research Bulletin*. – 1997. – V. 32. – I. 11. – P. 1503-1513. DOI: 10.1016/S0025-5408(97)00131-1.

References:

1. He H., Lu X., Hanc E. et al. Advances in lead-free pyroelectric materials: a comprehensive review, *Journal of Materials Chemistry C*, 2020, vol. 8 issue 5, pp. 1494-1516. DOI: 10.1039/C9TC05222D.
2. Zhang D., Wu H., Bowen C.R., Yang Y. Recent advances in pyroelectric materials and applications, *Small*, 2021, vol. 17, issue 51, art. no. 2103960, 23 p. DOI: 10.1002/smll.202103960.
3. Ranu, Bharathi U., Sinha R., Agarwal P.B. CMOS compatible pyroelectric materials for infrared detectors, *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2022, vol. 140, art. no. 106375, 19 p. DOI: 10.1016/j.mssp.2021.106375.
4. Kang M., Yeatman E.M. Coupling of piezo-and pyro-electric effects in miniature thermal energy harvesters, *Applied Energy*, 2020, vol. 262, art. no. 114496, 10 p. DOI: 10.1016/j.apenergy.2020.114496.
5. Whatmore R. Characterisation of pyroelectric materials, Characterisation of ferroelectric bulk materials and thin films, *Springer Series in Measurement Science and Technology*, ed. by M. Cain. Dordrecht, Springer, 2014, vol. 2, pp. 65-86. DOI: 10.1007/978-1-4020-9311-1_4.
6. Mai B.D. Analyzing frequency spectra of dielectric loss to clarify influence of L, α -alanine doping on phase transition in triglycine sulfate: phase transition in LATGS, *Materials Science*, 2022. vol. 28, issue 2, pp. 151-156. DOI: 10.5755/j02.ms.29313.
7. Rafi A.S., Suppuraj P., Balakrishnan C., Kalpana S. Physicochemical analytical studies on yttrium-doped triglycine sulfate single crystals, *Crystal Research and Technology*, 2023, vol. 58, issue 4, art. no. 2200225. DOI: 10.1002/crat.202200225.
8. Terasawa Y., Kikuta T., Ichiki M. et al. Preferences of polarity and chirality in triglycine sulfate crystals by alanine ghost, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2021, vol. 151, art. no. 109890, 7 p. DOI: 10.1016/j.jpcs.2020.109890.
9. Bolshakova N.N., Druginina N.Yu., Ivanova A.I. et al. Perepolyarizatsionnye svoistva med'soderzhashchikh kristallov triglitsinsulfata [Repolarization properties of copper-containing crystals of triglycine sulfate], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials]*, 2022, issue 14, pp. 50-60. DOI: 10.26456/pcascnn/2022.14.050. (In Russian).
10. Vakulenko A.F., Vakhrushev S.B., Filimonov A.V., Zhang N. Ustanovka dlya izmereniya petel' segnetoelektricheskogo gisterезisa na osnove modifitsirovannogo metoda Soiera-Tauehra [An automatic system for measuring the ferroelectric hysteresis loops using the modified Sawyer – Tower circuit], *Nauchno-tekhnicheskie vedomosti Sankt-Peterburgskogo gosudarstvennogo politekhnicheskogo universiteta. Fiziko-matematicheskie nauki [St. Petersburg Polytechnical State University Journal. Physics and Mathematics]*, 2019, vol. 12, issue 4, p. 89-96. DOI: 10.18721/JPM.12409. (In Russian).
11. Ivanova A.I., Grechishkin R.M., Bolshakova N.N., Belyakov V.A. Temperature observation of the evolution of the domain structure of triglycine sulphate by SEM, *Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques*, 2015, vol. 9, issue 5, p. 908-912. DOI: 10.1134/S1027451015050079.
12. Choudhury R.R., Chitra R., Ramanadham M. Investigation of diffraction line broadening due to compositional fluctuations in L-alanine-doped triglycine sulfate, *Acta Crystallographica Section B: Structural Science*, 2003, vol. 59, issue 5, pp. 647-652. DOI: 10.1107/S0108768103015441.
13. Yamazaki T., Mohamed G.A., Shichi M., Nakatani N. Growth and domain structure of latgsp single crystals, *Ferroelectrics*, 1998, vol. 219, issue 1, pp. 191-198. DOI: 10.1080/00150199808213516.
14. Pandian M.S., Verma S., Karuppasamy P., Ramasamy P., Tiwari V.S., Karnal A.K. Unidirectional crystal growth of L-alanine doped triglycine sulphate crystals along [010] polar direction in ferroelectric and paraelectric temperature ranges, and their comparative characterizations, *Materials Research Bulletin*, 2021, vol. 134, art. no. 111118, 9 p. DOI: 10.1016/j.materresbull.2020.111118.
15. Aravazhi S., Jayavel R., Subramanian C. Growth and characterization of L-alanine and L-valine doped

triglycine sulphate crystals, *Materials Research Bulletin*, 1997, vol. 32, issue 11, pp. 1503-1513. DOI: 10.1016/S0025-5408(97)00131-1.

Original paper

Switching processes in alanine doped triglycine sulfate crystals

N.N. Bolshakova¹, A.I. Ivanova¹, N.Yu. Druginina², E.M. Semenova¹, S.S. Schipilov¹

¹*Tver State University, Tver, Russia*

²*Military Academy of Air and Space Defense named after Marshal of the Soviet Union G.K. Zhukov,
Tver, Russia*

DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.072

Abstract: The paper presents the results of an experimental study of the dielectric and switching characteristics of some initial and annealed alanine-doped crystals of the triglycine sulfate group at room temperature. The results of measurements and calculations of the effective permittivity, switchable polarization, coercive and bias fields, unipolarity coefficient and dielectric loss tangent are presented. It was found that for most samples before and after annealing, the dielectric hysteresis loops are unipolar and shifted along the abscissa axis. This indicates a preferential orientation of domains and the presence of bias fields. As a result of annealing, the values of the coercive field and the unipolarity coefficient of the crystals decrease, and the switchable polarization increases. It is shown that the field dependences of the effective permittivity of the crystals before annealing have extrema lying in the field range of $(5-7,5) \cdot 10^4 \text{ V}\cdot\text{m}^{-1}$ and in the range $(5-12) \cdot 10^4 \text{ V}\cdot\text{m}^{-1}$ after their annealing.

Keywords: *triglycine sulfate crystals, hysteresis, switching processes, permittivity.*

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, доцент кафедры прикладной физики, ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»

Дружинина Наталья Юрьевна – к.ф.-м.н., доцент кафедры основ построения радиоэлектронных средств и систем ФГКВУ ВО «Военная академия воздушно-космической обороны им. Маршала Советского Союза Г.К. Жукова» Минобороны РФ

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

Шипилов Сергей Сергеевич – выпускник магистратуры кафедры физики конденсированного состояния, физико-технический факультет, ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»

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

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

Nataly Yu. Druginina – Ph. D., Docent, Military Academy of Air and Space Defense named after Marshal of the Soviet Union G. K. Zhukov

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

Sergey S. Schipilov – Master's graduate, Condensed Matter Physics Department, Faculty of Physics and Technology, Tver State University

Поступила в редакцию/received: 05.09.2024; после рецензирования/revised: 01.10.2024; принята/accepted 04.10.2024.