

Сегнетоэлектрические свойства легированных кристаллов триглицинсульфата, выращенных при отрицательных температурах

© С.Д. Миловидова, Н.Г. Бабичева, О.В. Погазинская, А.С. Сидоркин

Воронежский государственный университет,
Воронеж, Россия

E-mail: sidorkin@dom.vsu.ru

Исследуется влияние примеси ионов хрома Cr^{3+} на диэлектрические и пьезоэлектрические свойства кристаллов триглицинсульфата, выращенных при температурах ниже 0°C . Обнаружено уменьшение температуры Кюри T_c кристаллов с хромом на $0.2\text{--}0.4^\circ\text{C}$ по сравнению с беспримесными кристаллами, выращенными при обычных температурах. Установлена стабильная воспроизводимость результатов пьезоэлектрических измерений для исследуемых кристаллов, что свидетельствует о закреплении в них полярного состояния ростовыми дефектами.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 07-02-00584).

PACS: 77.84.Fa, 77.80.Bh

1. Введение

В настоящее время по-прежнему активно исследуется влияние условий получения на свойства сегнетоэлектрических материалов. Одним из важных параметров, оказывающих влияние на свойства кристалла, является температурный режим в котором он выращивается [1]. Особый интерес представляет зарождение и рост кристаллов в водных растворах при температурах, при которых водородные связи могут претерпевать существенные изменения (около 0°C и ниже). При таких условиях в растворе образуются полярные кластеры, которые в процессе роста кристалла воздействуют на кристаллическую решетку и образуют дефекты, влияющие на доменную структуру кристаллов и их свойства. Однако обнаруженные ранее аномалии диэлектрических свойств кристаллов триглицинсульфата (ТГС), выращенных при температуре ниже 0°C , существенно ослабли после перевода образца через T_c и выдержки при комнатных температурах [2].

Для закрепления доменной структуры и, как следствие, стабилизации диэлектрических и пьезоэлектрических характеристик в кристаллы в процессе роста вводятся различного рода дефекты. Это и определяет актуальность исследования свойств кристаллов ТГС с примесью ионов хрома, выращенных при отрицательных температурах.

2. Методика исследований и экспериментальные результаты

Для исследований были выращены номинально чистые кристаллы ТГС и кристаллы с примесью трехвалентных ионов хрома ($0.3\text{ mol.}\%$ в растворе). Кристаллы выращивали методом понижения температуры насыщения раствора в интервале от 4 до -4°C , т. е. при

температурах, близких к точке эвтектики раствора ТГС–вода (-4°C).

Измерения емкости исследуемых образцов проводилось с помощью цифрового LCR-метра на частоте 1 kHz при амплитуде измерительного поля $\sim 3\text{ V/cm}$. Пьезоэлектрические исследования проводились в квазистатическом режиме с помощью кулометра типа UT-6801A с чувствительностью по заряду 10^{-15} C . Температура контролировалась ртутным термометром с точностью $\pm 0.05\text{ K}$.

Проведенные диэлектрические исследования показали увеличение температуры фазового перехода T_c для образцов кристалла ТГС, выращенного при температурах ниже 0°C (в дальнейшем — низкотемпературный ТГС), на $0.5\text{--}0.6\text{ K}$ и некоторое размытие в нем фазового перехода по сравнению с обычным кристаллом ТГС (выращенным при температурах $48\text{--}43^\circ\text{C}$) (рис. 1). При этом, как и в обычном кристалле, в номинально чистом

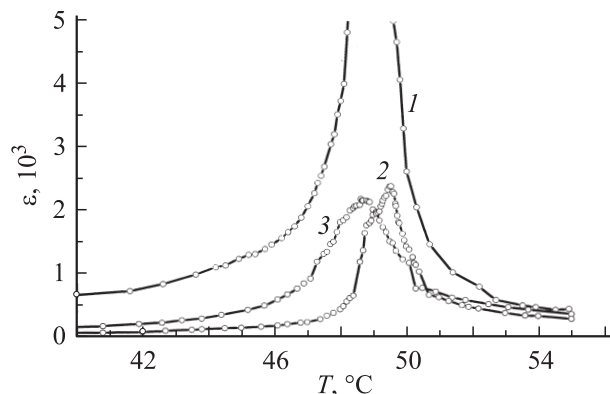


Рис. 1. Зависимости диэлектрической проницаемости от температуры для образцов кристаллов ТГС, выращенных в различных условиях. 1 — обычный ТГС (температура роста $48\text{--}43^\circ\text{C}$), 2 — номинально чистый ТГС, выращенный при отрицательных температурах, 3 — низкотемпературный ТГС с примесью хрома.

низкотемпературном ТГС фазовый переход остается фазовым переходом второго рода: выполняются законы „двойки“ и Кюри–Вейсса.

Измерения на образцах кристалла, легированного хромом, также показали смещение точки фазового перехода, однако в сторону более низких температур на $0.2\text{--}0.4^\circ\text{C}$ (кривая 3 на рис. 1). Фазовый переход выглядит сильно размытым. И для номинально чистого, и для легированного хромом низкотемпературного ТГС значения диэлектрической проницаемости во всем исследованном интервале температур ниже, чем для обычного кристалла.

При повторных измерениях зависимости диэлектрической проницаемости от температуры точка Кюри в низкотемпературных кристаллах ТГС смещается в область низких температур с одновременным увеличением значений диэлектрической проницаемости во всем температурном интервале — как для номинально чистого низкотемпературного кристалла ТГС, так и для кристалла с примесью хрома.

Снижение точки Кюри и ее приближение к T_c обычного кристалла ТГС для образцов низкотемпературного номинально чистого ТГС при повторных измерениях, очевидно, связано с отжигом ростовых дефектов, обусловленных особенностями водородных связей в растворе при низких температурах.

В низкотемпературном ТГС с примесью хрома изначально присутствуют два вида дефектов (ростовые и примесь хрома), которые сдвигают T_c в противоположных направлениях. При повторных измерениях точка Кюри в этом кристалле еще больше понижается относительно T_c обычного ТГС (на 0.2K), что вполне естественно, поскольку при проведенных в нем ра-

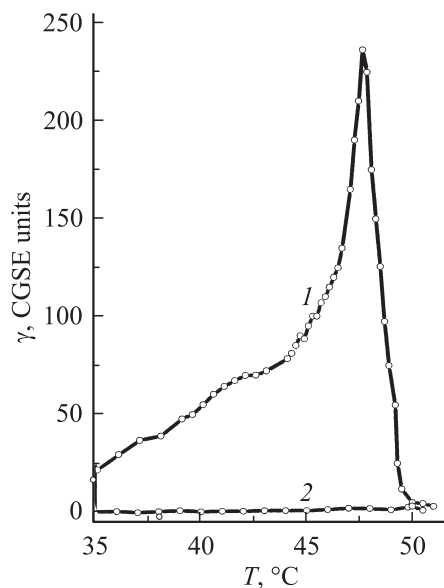


Рис. 2. Зависимость пироэлектрического коэффициента от температуры для кристалла ТГС, выращенного при отрицательных температурах. 1 — первое измерение, 2 — повторное измерение.

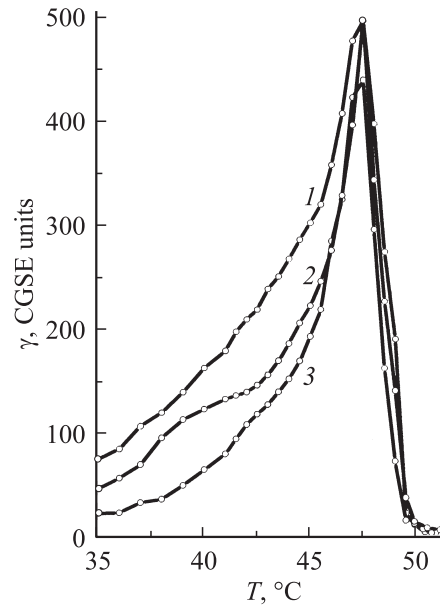


Рис. 3. Зависимость пироэлектрического коэффициента от температуры для кристалла ТГС с примесью хрома, выращенного при отрицательных температурах. 1 — первое измерение, 2, 3 — повторные измерения.

нее первичных измерений отожгли только ростовые дефекты, сдвигавшие точку Кюри вверх, и действие устойчивых примесных дефектов, сдвигающих T_c вниз, стало проявляться в чистом виде.

Пироэлектрические исследования показали плавный характер зависимости пирокоэффициента от температуры для низкотемпературных кристаллов — как номинально чистых, так и с примесью хрома — во всем интервале температур от комнатных до точки Кюри. Во всех случаях пирозаряд обращался в нуль при температурах, превышающих точку фазового перехода (кривые 1 на рис. 2, 3).

При повторных измерениях для образцов чистого низкотемпературного кристалла, как и в случае обычного ТГС, пирокоэффициент был практически равен нулю, что можно объяснить отжигом ростовых дефектов и приближением низкотемпературного кристалла по свойствам к обычному (кривая 2 на рис. 2).

Особенностью образцов низкотемпературного кристалла ТГС, легированного хромом, является стабильность значений пирокоэффициента во всем исследуемом температурном интервале при многократных повторных измерениях (рис. 3). Это позволяет считать, что введение примеси ионов хрома оказывает более сильное воздействие на свойства кристалла, чем ростовые дефекты.

3. Заключение

Таким образом, исследования диэлектрических свойств показали, что введение в низкотемпературный кристалл ТГС ионов хрома вызывает смещение точки

Кюри в область более низких температур, в то время как для чистого кристалла ТГС температура фазового перехода увеличивается по сравнению с обычным ТГС ($T_c = 49^\circ\text{C}$). При повторных измерениях установлено, что для чистых низкотемпературных кристаллов ТГС точка Кюри приближается к T_c обычного ТГС, а для низкотемпературных кристаллов ТГС с хромом смещается еще больше в область низких температур. Полученный результат можно объяснить отжигом ростовых дефектов и усилением влияния примесей ионов хрома. Пироэлектрические исследования показали стабильность пироэлектрического коэффициента при неоднократных измерениях в диапазоне температур от комнатной до области фазового перехода.

Одновременно стабильные во времени высокие значения пирокоэффициента и стабильно малые значения диэлектрической проницаемости свидетельствуют о высокой природобротности низкотемпературных кристаллов ТГС с примесью хрома, что позволяет считать эффективным данный материал для применения в качестве чувствительных элементов в пироэлектрических преобразователях.

Список литературы

- [1] М. Лайнс, А. Гласс. Сегнетоэлектрики и родственные им материалы. Мир, М. (1981). 736 с.
- [2] Ж.Д. Стеханова, О.Б. Яценко, С.Д. Миловидова, А.С. Сидоркин, О.В. Рогазинская. ЖПХ **78**, 45 (2005).