

Диэлектрическая релаксация в кристаллах TGS, легированных ортофосфорной и фосфористой кислотами

© В.К. Ярмаркин, С.Г. Шульман, Г.А. Панкова*, Н.В. Зайцева, В.В. Леманов

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

* Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук,
199034 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: lemanov@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 25 сентября 2007 г.)

Исследованы процессы переключения поляризации и температурные зависимости комплексной диэлектрической проницаемости кристаллов триглицинсульфата, легированных ортофосфорной и фосфористой кислотами, в диапазоне частот 100 Hz–1 MHz и температур 140–340 K. Установлено, что при относительно небольшой растворимости примесей (не более 1 mol.%) легирование кристаллов сопровождается существенным изменением параметров петли диэлектрического гистерезиса, а также величины и характера температурной зависимости диэлектрических потерь, свидетельствующих об увеличении в сегнетоэлектрической фазе легированных кристаллов энергий активации и времен релаксации доменных стенок в результате их взаимодействия с примесями.

Работа выполнялась при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 05-02-16012), Программы поддержки ведущих научных школ (грант НШ-5169.2006.2) и Программы ОФН РАН.

PACS: 77.22.Gm, 77.84.Fa

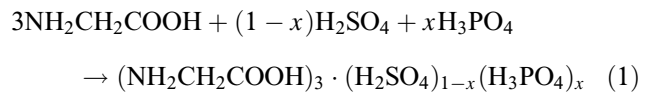
1. Введение

Известно [1], что сегнетоэлектрические свойства кристаллов триглицинсульфата (TGS — $(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$) могут быть изменены в широких пределах в результате их легирования различными примесями. Так, значительное улучшение пирозлектрических показателей качества кристаллов TGS было достигнуто в ряде работ [2–8] в результате введения в их состав относительно небольших (около 1 mol.%) количеств примесей *L*-аланина ($\text{NH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COOH}$) и ортофосфорной кислоты H_3PO_4 . При этом, как было показано в [5–8], частичное замещение молекул H_2SO_4 на H_3PO_4 в составе кристаллов TGS при максимальной растворимости примеси $\sim 3 \cdot 10^{-3}$ приводит к значительному увеличению коэрцитивного поля, уменьшению диэлектрической проницаемости в максимуме и относительно небольшому (около 1°C) снижению температуры сегнетоэлектрического фазового перехода в этих кристаллах. Представлялось интересным получить дополнительную информацию о влиянии примеси H_3PO_4 на физические свойства и динамику доменной структуры в кристаллах TGS и сопоставить полученные данные с влиянием примеси фосфористой кислоты H_3PO_3 , существенно отличающейся от H_3PO_4 как по величине дипольного момента молекул (1.79 D в H_3PO_3 и 3.46 D в H_3PO_4) [9], так и по величине среднего расстояния P–O в этих соединениях (1.47 Å в H_3PO_3 и 1.53 Å в H_3PO_4) [10]. Кроме того, как известно, H_3PO_3 образует с молекулами глицина химическое соединение глицинфосфит $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH} \cdot \text{H}_3\text{PO}_3$ (GPI), являющееся сегнетоэлектриком с температурой

Кюри 224 K [11] и относящееся (как и кристаллы TGS) к моноклинной сингонии [12], в то время как близкое по структуре соединение H_3PO_4 с глицином — глицинфосфат $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH} \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$ (GP) [13] — не проявляет в исследованном интервале температур ни сегнетоэлектрических, ни пьезоэлектрических свойств [14].

2. Методика эксперимента

Исследуемые монокристаллы выращивались из насыщенных водных растворов TGS с примесями H_3PO_4 и H_3PO_3 по схеме (в случае H_3PO_4)



в диапазоне значений x в исходном растворе от 0.1 до 0.5 при медленном охлаждении растворов от 25 до 8°C со скоростью 1 градус в сутки. Полученные кристаллы имели объем до 1 см³. Концентрация примесей в твердой фазе не превышала 1 mol.%.

Образцы для исследования диэлектрических свойств вырезались из чистого и легированных кристаллов TGS в форме пластинок толщиной 0.2 mm и линейными размерами в плоскости, перпендикулярной полярной оси, 3–10 mm. Проводящие электроды наносились из суспензии на основе мелкодисперсного серебра. Измерения температурных зависимостей диэлектрической проницаемости ϵ' и тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg } \delta$ проводились в вакууме 10^{-5} bar в процессе охлаждения

образцов от 340 К после их предварительного прогрева при этой температуре в течение 1 h. Измерения проводились с использованием измерителя иммитанса E7-20 в диапазоне частот 10^2 – 10^6 Hz при напряженности электрического поля 2.5 V/cm. Петли диэлектрического гистерезиса измерялись при использовании обычной схемы Сойера–Тауэра на частоте 50 Hz.

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Как известно, при выращивании из водных растворов чистых [1] и легированных примесью H_3PO_4 [6] кристаллов TGS их размеры, габитус и электрические свойства зависят от многих факторов (таких как концентрация, соотношение компонент и величина pH исходного раствора, начальная температура роста и скорость ее изменения, наличие или отсутствие затравки и др.). При таком способе выращивания кристаллы характеризуются (особенно в случае малорастворимых примесей, таких как H_3PO_4) значительной неоднородностью распределения примесей (и соответственно электрических свойств) в различных областях кристаллов. Это обстоятельство было причиной заметного (около 20%) разброса значений коэрцитивного поля и поляризации насыщения.

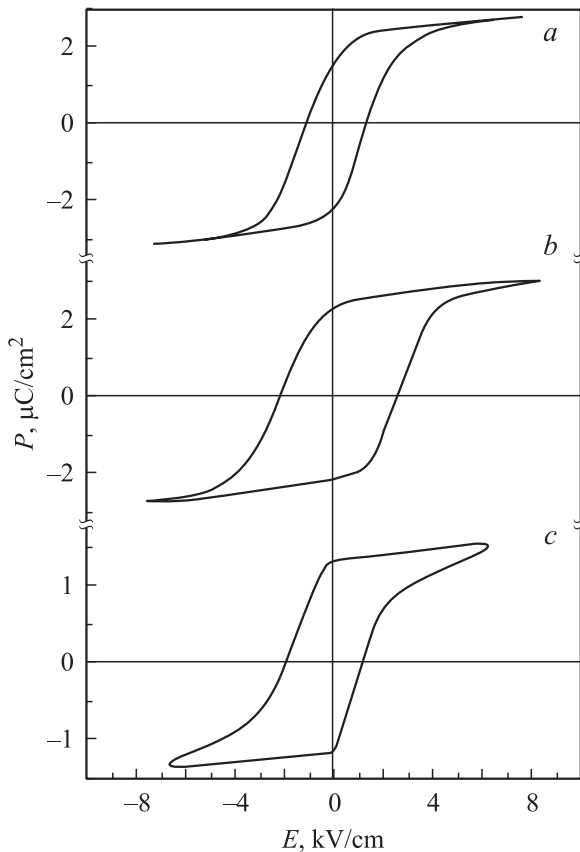


Рис. 1. Петли диэлектрического гистерезиса кристаллов TGS. *a* — номинально чистые кристаллы, *b, c* — с примесями H_3PO_4 и H_3PO_3 соответственно.

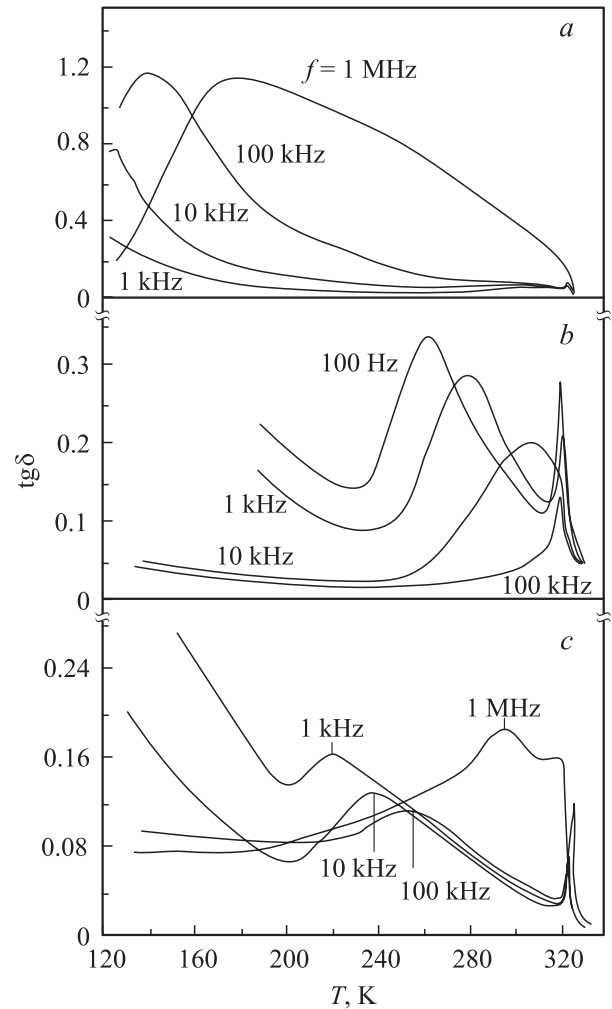


Рис. 2. Температурные зависимости $\text{tg} \delta$ кристаллов TGS. *a-c* — то же, что на рис. 1.

В то же время изменение концентрации примесей в исходных растворах в диапазоне значений x от 0.1 до 0.5 не приводило к качественному изменению характера наблюдаемых изменений свойств кристаллов; по этой причине на рис. 1–4 приведены данные, полученные на легированных кристаллах TGS при $x = 0.5$. В согласии с результатами [6–8] в кристаллах, легированных H_3PO_4 , наблюдалось увеличение коэрцитивного поля без сколько-нибудь существенного уменьшения поляризации насыщения (рис. 1, *a, b*). В кристаллах TGS, легированных H_3PO_3 , кроме заметного уменьшения поляризации насыщения наблюдалась несколько необычная форма петли диэлектрического гистерезиса (рис. 1, *c*), которая может быть связана с наличием в кристаллах областей с непереключаемой поляризацией, как предположили авторы [15].

Выполненные нами измерения температурно-частотных зависимостей ϵ' и $\text{tg} \delta$ для номинально чистых кристаллов TGS показали качественное согласие с данными, приведенными в работах [16–19], при заметном

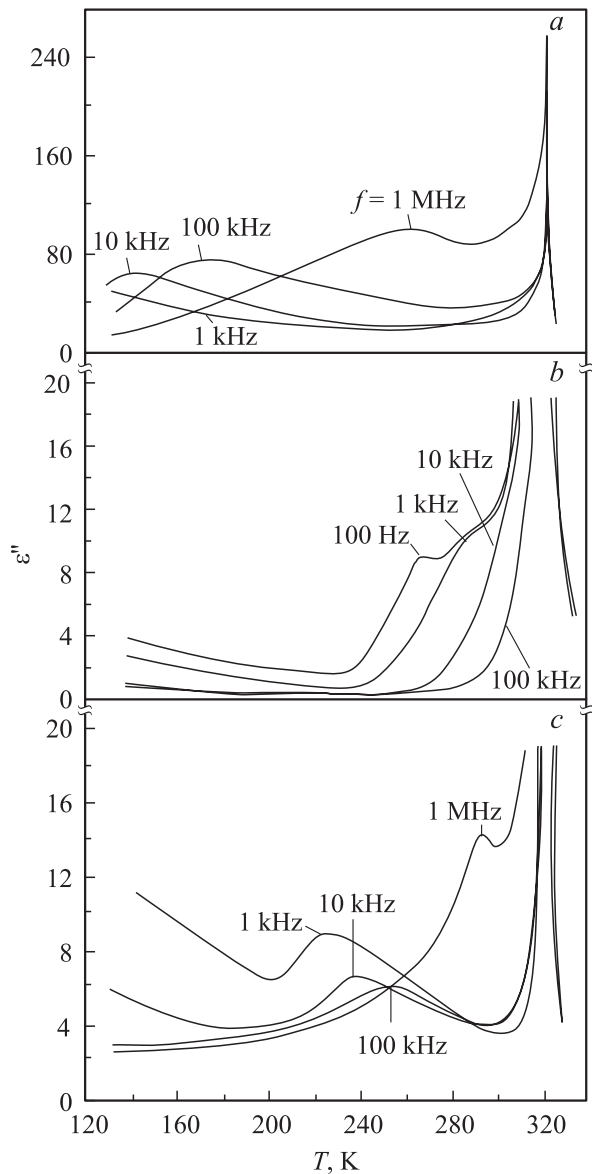


Рис. 3. Температурные зависимости ϵ'' кристаллов TGS. *a-c* — то же, что на рис. 1.

отличии от них температурно-частотных зависимостей $\text{tg } \delta$ легированных кристаллов (рис. 2). Характерной особенностью последних является сильное (более чем на порядок) уменьшение величины $\text{tg } \delta$ на частоте 10^6 Hz в области $T < T_C$, а также систематическое смещение к более высоким температурам максимумов этих зависимостей при увеличении частоты измерительного напряжения. Это указывает на наличие в исследуемых кристаллах быстрых релаксационных процессов, которые, как и в чистых кристаллах, предположительно связаны с осцилляцией доменных стенок вблизи дефектов [16,18]. При этом с учетом близости рассматриваемой релаксации к дебаевской [18] для количественной оценки ее параметров (времени релаксации τ , энергии активации U и предэкспоненциального множителя τ_0

в выражении $\tau = \tau_0 \exp(U/kT)$) исследовались температурные зависимости мнимой части $\epsilon'' = \epsilon' \text{tg } \delta$ комплексной диэлектрической проницаемости $\epsilon^* = \epsilon' - i\epsilon''$ (рис. 3), описываемые, как известно, выражением

$$\epsilon'' = (\epsilon_s - \epsilon_\infty)\omega\tau / (1 + \omega^2\tau^2), \quad (2)$$

где ϵ_s и ϵ_∞ — низкочастотная и высокочастотная (для данного релаксационного процесса) диэлектрические проницаемости соответственно, $\omega = 2\pi f$, f — частота измерительного напряжения.

Как видно из рис. 3, релаксационные максимумы $\epsilon''(T)$ чистых и легированных кристаллов проявляются не столь отчетливо, как соответствующие максимумы зависимостей $\text{tg } \delta(T)$, и смещены относительно последних в область более высоких температур. Причиной указанного различия является относительно большое изменение величины ϵ_s (по сравнению с ϵ_∞) в исследованном интервале температур, что может привести к значительной погрешности в определении параметров релаксации из температурных зависимостей $\text{tg } \delta$. Это определяет необходимость построения зависимостей $\epsilon''(T)$ для корректного определения параметров релаксации. На рис. 4 представлены рассчитанные по данным рис. 3 температурные зависимости времен релаксации $\tau = 1/2\pi f_m$, где f_m — частота, соответствующая температуре T_m максимума величины ϵ'' . Найденные из этих зависимостей значения энергии активации составили 0.15 ± 0.05 eV в случае чистых кристаллов, 0.80 ± 0.05 eV в случае кристаллов, легированных H_3PO_4 , и 0.60 ± 0.05 eV в случае H_3PO_3 ; соответствующие им значения τ_0 имеют величину порядка 10^{-10} s в случае чистого TGS и необычно малую величину порядка 10^{-17} s в случае TGS, легированного H_3PO_4 и H_3PO_3 . Отметим, что полученное нами значение энергии активации для чистых кристаллов согласуется с приведенным в работе [16] значением 0.12 eV.

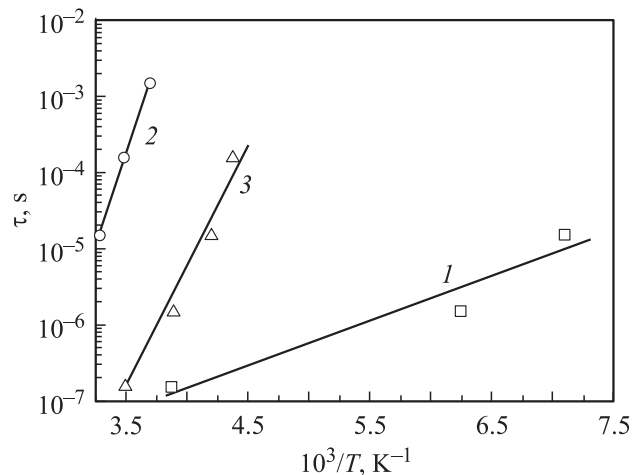


Рис. 4. Температурные зависимости времени релаксации кристаллов TGS: номинально чистых (1), с примесью H_3PO_4 (2), с примесью H_3PO_3 (3).

Увеличение энергии активации U для движения доменных стенок в кристаллах с примесью H_3PO_4 по сравнению с примесью H_3PO_3 может быть связано с отмеченным выше различием дипольных моментов молекул в этих соединениях [20]. Следует учитывать также и специфику систем водородных связей, образуемых тетраэдрами $(\text{PO}_4)^{3-}$ и $(\text{HPO}_4)^{2-}$ с молекулами глицина и между собой в составе соответствующих соединений и определяющих наличие сегнетоэлектрических свойств в кристаллах глицинфосфита и отсутствие таковых в кристаллах глицинфосфата [12,13].

Таким образом, обнаруженная в работе диэлектрическая релаксация и найденные значения ее параметров в кристаллах TGS, легированных примесями H_3PO_4 и H_3PO_3 , указывают на существенное увеличение в исследованном интервале температур (по сравнению с номинально чистыми кристаллами) энергии взаимодействия (и соответственно времен релаксации) доменных стенок с дефектами структуры кристаллов, вызванными присутствием этих примесей.

Список литературы

- [1] R.B. Lal, A.K. Batra. *Ferroelectrics* **142**, 51 (1993).
- [2] C.S. Fang, Y. Xi, A.S. Bhalla, L.E. Cross. *Ferroelectrics* **51**, 9 (1983).
- [3] A.S. Bhalla, C.S. Fang, L.E. Cross, Y. Xi. *Ferroelectrics* **54**, 151 (1984).
- [4] Y. Kim, G. Park. *Ferroelectrics* **146**, 99 (1993).
- [5] G. Ravi, S. Anbukumar, P. Ramasamy. *J. Cryst. Growth* **133**, 212 (1993).
- [6] N. Nakatani, M. Yoshio. *Jap. J. Appl. Phys.* **35**, 5752 (1996).
- [7] N. Nakatani, M. Yoshio. *Jap. J. Appl. Phys.* **35**, L 508 (1996).
- [8] N. Nakatani, M. Yoshio. *Jap. J. Appl. Phys.* **36**, L 245 (1997).
- [9] www.colby.edu/chemistry/webmo.
- [10] International table for X-ray crystallography / Eds N.F.M. Henry, K. Lonsdale. The Knoch Press, Birmigham (1969). V. 3. Ch. 4.
- [11] S. Dacko, Z. Czaplá, J. Baran, M. Drozd. *Phys. Lett. A* **223**, 217 (1996).
- [12] M.-T. Averbuch-Pouchot, A. Durif, J.C. Guitel. *Acta Cryst. C* **44**, 99 (1988).
- [13] M.-T. Averbuch-Pouchot. *Acta Cryst. C* **49**, 815 (1993).
- [14] В.В. Леманов, С.Н. Попов, Г.А. Панкова. *ФТТ* **44**, 1123 (2002).
- [15] W. Windsch, R. Kunze, G. Volker. *Phys. Stat. Sol. (a)* **26**, K 175 (1974).
- [16] В.М. Петров, О.И. Коган. *Кристаллография* **15**, 1018 (1970).
- [17] А.С. Сонин, С.С. Горбач. *Изв. АН СССР. Сер. физ.* **29**, 1996 (1965).
- [18] J. Fousek, V. Janousek. *Phys. Stat. Sol.* **13**, 195 (1966).
- [19] K. Itoh, T. Mitsui. *J. Phys. Soc. Jap.* **23**, 334 (1967).
- [20] G. Arlt, H. Neumann. *Ferroelectrics* **87**, 109 (1988).