

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ

УДК 537.226.4

ОСОБЕННОСТИ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СПЕКТРОВ КРИСТАЛЛОВ ТРИГЛИЦИНСУЛЬФАТА С ПРОФИЛЬНЫМ РАСПРЕДЕЛЕНИЕМ ХРОМА

© 2019 г. Е. С. Иванова^{1,*}, Г. И. Овчинникова², А. П. Еремеев^{1,2}, В. В. Гребенев¹,
Н. В. Белугина¹, А. Л. Толстихина¹

¹ Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, Москва, Россия

² Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

* E-mail: ivanova.el.ser@gmail.com

Поступила в редакцию 15.03.2019 г.

После доработки 10.04.2019 г.

Принята к публикации 12.04.2019 г.

Температурная эволюция диэлектрических спектров кристаллов TGS – TGS + Cr (TGS – триглицин-сульфат) с периодическим распределением примеси хрома (Cr^{3+}) изучена в сравнении с номинально чистыми кристаллами TGS в режимах нагрева и охлаждения в диапазоне частот от 10 до 10^7 Гц. Показано, что для примесных кристаллов характерно отсутствие диэлектрической дисперсии в обоих режимах измерения. Предложен подход к объяснению особенностей диэлектрической дисперсии кристаллов с периодическим распределением примеси хрома с позиций подвижной активности определенных элементов структуры кристаллов TGS.

DOI: 10.1134/S0023476119050084

ВВЕДЕНИЕ

Триглицинсульфат (TGS) – широко известный сегнетоэлектрик, который с момента своего открытия [1] активно применяется в промышленности [2, 3]. Для многих практических применений в радиоэлектронике используются сегнетоэлектрики с искусственно введенными примесями, химическая природа которых в значительной мере определяет важнейшие электрофизические свойства таких кристаллов. Поскольку свойства сегнетоэлектриков являются структурно-чувствительными, то введение тех или иных дефектов – это проверенный практикой путь оптимизации их характеристик.

Дополнительные возможности для управления макроскопическими свойствами TGS дает закономерно неоднородное введение примесей, приводящее к расширению диапазона существования сегнетофазы и стабилизации спонтанной поляризации [4]. При профильном введении примеси хрома (Cr^{3+}) в кристалле формируется периодическая ростовая структура чередующихся полос TGS + Cr и TGS [5]. Диэлектрические свойства и релаксационные процессы таких полосчатых кристаллов TGS – TGS + Cr не изучены в достаточной мере, что послужило мотивацией для проведения экспериментальных исследований. Особый интерес представляет выяснение роли примеси в молекулярной динамике кри-

сталла и релаксационных процессах под воздействием электрического поля и температуры.

Молекулярная динамика в TGS даже без введения примесей является столь сложной, что до сих пор обсуждаются вопросы, какой из динамических процессов является инициирующим фазовый переход [6–8] и какая связь между макроскопическими диэлектрическими свойствами и структурными перестройками. Диэлектрические спектры часто применяются при исследовании структурных фазовых переходов сегнетоэлектриков, в том числе кристаллов семейства TGS. Большинство исследователей [9–16] объясняют наличие диэлектрической дисперсии в кристалле TGS динамикой доменов и доменных стенок.

Важной задачей данной работы стал поиск возможностей связать подвижную активность определенных элементов структуры примесных кристаллов TGS с дисперсией диэлектрической проницаемости в широком диапазоне частот. Для решения поставленной задачи изучалась температурно-частотная динамика образцов TGS с профильным распределением хрома в сравнении с номинально чистыми образцами. Известно [17, 18], что ионы Cr^{3+} встраиваются в структуру TGS определенным образом, что должно отражаться в динамике диэлектрических спектров. Для понимания связи диэлектрических спектров с процессами разрушения и формирования упорядоченной структуры исследования проводили в режи-

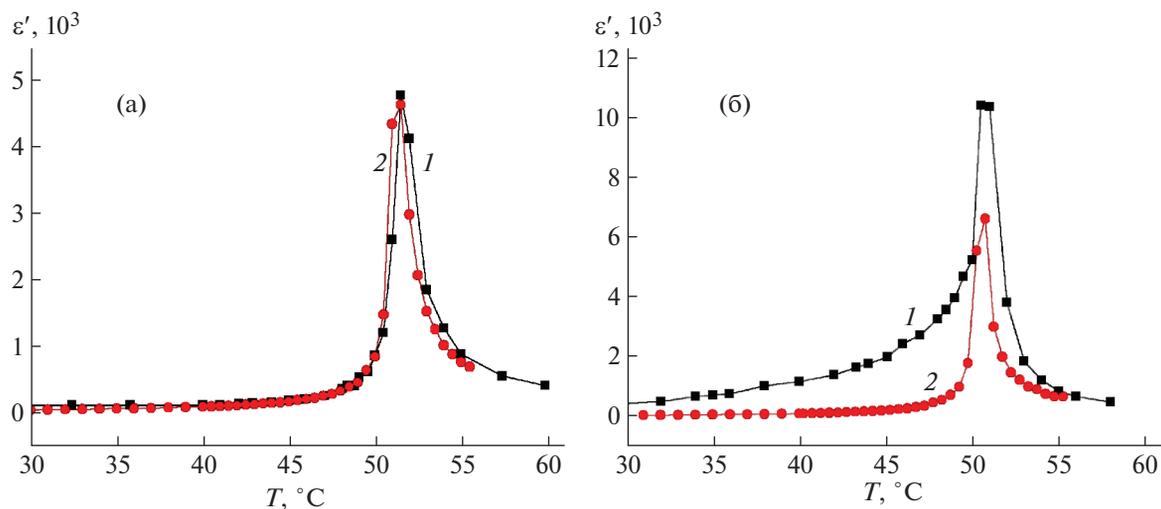


Рис. 1. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости $\epsilon'(T)$ TGS (1), TGS – TGS + Cr (2) на частоте 1 кГц в режимах нагрева (а) и охлаждения (б).

мах нагрева и охлаждения в интервале температур 23–60°C.

МЕТОДИКА И КРИСТАЛЛЫ

Кристаллы TGS (химическая формула $(\text{N}^+\text{H}_3\text{CH}_2\text{COOH})_2(\text{N}^+\text{H}_3\text{CH}_2\text{COO}^-) \cdot \text{SO}_4^{2-}$) выращены в Институте кристаллографии методом изотермического испарения при температуре T , меньшей температуры фазового перехода T_C . Полосчатые кристаллы TGS – TGS + Cr получали в Институте технической акустики НАН Беларуси при $T = 31.4^\circ\text{C}$ путем периодического доращивания затравки в растворах разного состава – чистого TGS и содержащего легирующую примесь ионов Cr^{3+} в количестве 5–6 мас. % [5]. Выходящие на поверхность (010) номинально чистые и примесные полосы наблюдали в оптический микроскоп, они имели ширину 200 и 500 мкм соответственно. Перед проведением экспериментов по диэлектрическим измерениям кристаллы отжигали при $T = 110^\circ\text{C}$ в течение 2 ч.

Измерения диэлектрических спектров, а именно температурно-частотных зависимостей действительной (ϵ') и мнимой (ϵ'') частей комплексной диэлектрической проницаемости, проводили в диапазоне частот от 10 до 10^7 Гц методом импедансной спектроскопии на установке Novoterm-1200 с анализатором импеданса Alpha-AN. Спектры снимали в интервале 23–60°C при ступенчатом изменении температур с высокой степенью стабилизации в каждой точке. Время установления температуры, особенно вблизи T_C , составляло 1 ч и более. Образцы вырезали из кристалла в виде плоскопараллельных пластин размером $5 \times 5 \text{ мм}^2$ и толщиной 1 мм, большие грани

которых ориентировали перпендикулярно оси b (Y). В качестве электродов использовали серебряную пасту.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследования проводили по следующей схеме: сначала кристалл нагревали от 23 до 60°C и одновременно измеряли диэлектрические спектры (режим нагрева), затем выдерживали образец при максимальной температуре в течение часа, а потом температуру понижали и также снимали спектры (режим охлаждения). Температурные зависимости $\epsilon'(T)$, измеренные на частоте 1 кГц при нагреве (а) и охлаждении (б) для образцов TGS и TGS – TGS + Cr, представлены на рис. 1. Видно, что диэлектрические спектры кристаллов с примесью отличаются от спектров номинально чистого TGS и эти отличия наиболее заметны в режиме охлаждения (рис. 1б). Присутствие хрома в структуре TGS – TGS + Cr более чем на 40% уменьшает максимальное значение $\epsilon'(T)$, причем температуры, при которых наблюдаются максимумы ϵ' , равны в пределах ошибки измерения (кривые 2 и 1, рис. 1б). Кроме того, в режиме охлаждения в образцах TGS – TGS + Cr заметно сужается область аномального роста $\epsilon'(T)$ в ближайшей окрестности фазового перехода по сравнению с TGS. Аномальный рост $\epsilon'(T)$ в кристалле TGS – TGS + Cr наблюдается в сравнительно узком диапазоне температур (кривая 2, рис. 1б), в то время как в TGS этот диапазон существенно шире (кривая 1, рис. 1б). В режиме нагрева заметных особенностей в температурных зависимостях $\epsilon'(T)$ кристалла TGS – TGS + Cr по сравнению с TGS не обнаружено. При сравнении двух режи-

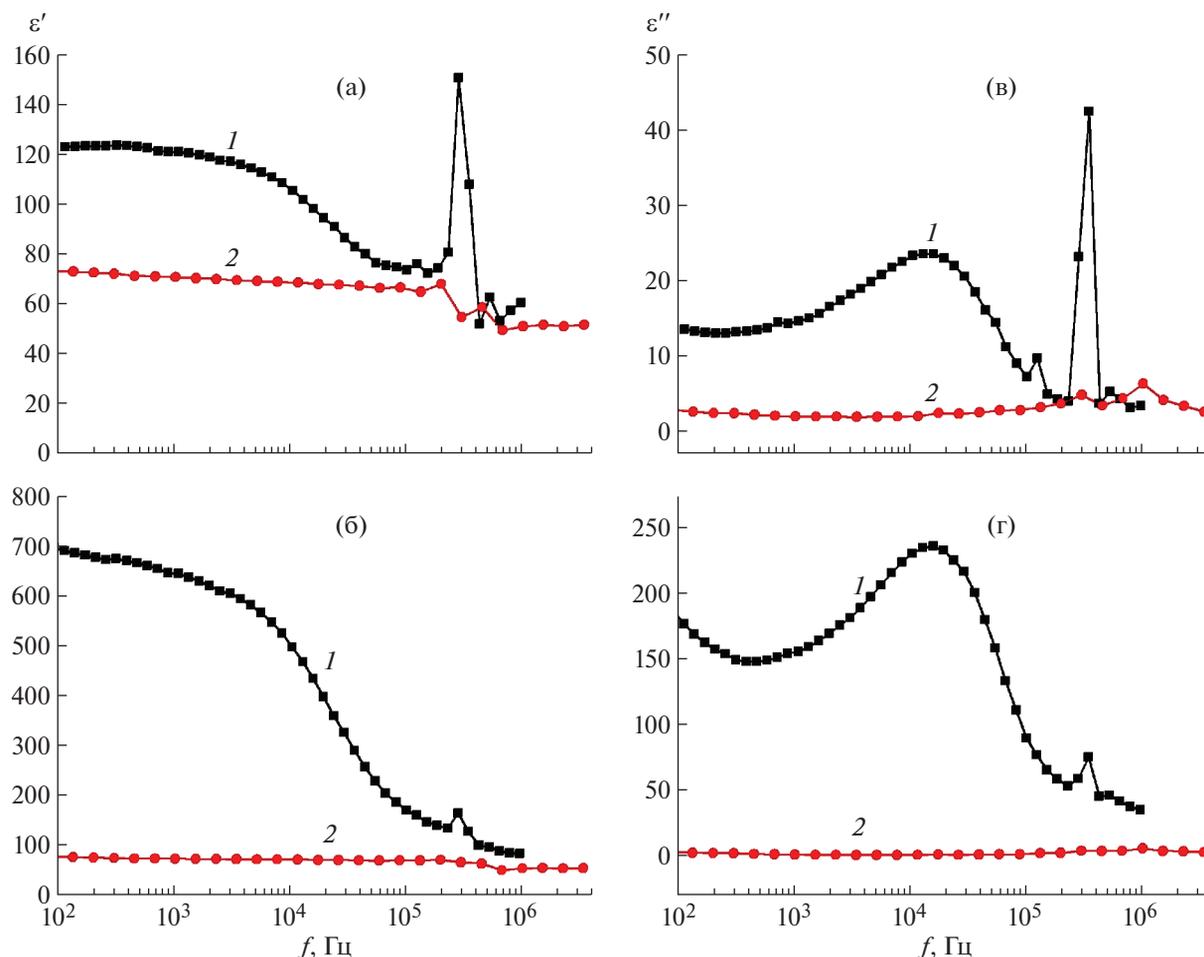


Рис. 2. Зависимости $\epsilon'(f)$ и $\epsilon''(f)$ TGS (1) и TGS – TGS + Cr (2) в режимах нагрева (а, б) и охлаждения (в, г) при $T = 34^\circ\text{C}$.

мов измерений следует отметить, что более значительные изменения в характере зависимости $\epsilon'(T)$ происходят в чистом TGS. Для TGS – TGS + Cr в режиме охлаждения растут только абсолютные значения $\epsilon'(T)$ в области максимума по сравнению с режимом нагрева, в то время как в TGS наряду с ростом абсолютных значений $\epsilon'(T)$ в области максимума расширяется область аномального роста $\epsilon'(T)$ (рис. 1).

Дополнительную информацию об особенностях температурной динамики диэлектрических спектров кристаллов получим из частотных зависимостей диэлектрической проницаемости, измеренных при нескольких, по возможности одинаковых, температурах в режимах нагрева и охлаждения (рис. 2, 3). На рис. 2 представлены частотные зависимости $\epsilon'(f)$ и $\epsilon''(f)$ для TGS (1) и TGS – TGS + Cr (2) в режимах нагрева (рис. 2а, 2б) и охлаждения (рис. 2в, 2г). Они измерены при $T = 34^\circ\text{C}$, когда оба кристалла находятся в сегнетофазе. В диэлектрических спектрах TGS обнаруживаются две дисперсии. Первая – это дисперсия дебаевского типа, которая наблюдается на частотах

10^3 – 10^5 Гц в обоих режимах измерений. Вторая – дисперсия осцилляторного типа на частоте $\sim 3 \times 10^5$ Гц – наиболее явно проявляется в режиме нагрева. Основной особенностью диэлектрических спектров кристаллов TGS – TGS + Cr по сравнению с TGS является отсутствие диэлектрической дисперсии как в режиме нагрева, так и в режиме охлаждения. Дебаевская дисперсия в кристаллах TGS – TGS + Cr полностью подавляется в обоих режимах измерения, а дисперсия осцилляторного типа если и присутствует, то только в виде незначительных флуктуаций.

На рис. 3 представлены зависимости $\epsilon'(f)$ и $\epsilon''(f)$, измеренные в режиме нагрева при $T = 49^\circ\text{C}$ (рис. 3а, 3б) и при температурах, для которых наблюдается максимум диэлектрической проницаемости $\epsilon'(T)$ в каждом из кристаллов (рис. 3в, 3г): в TGS это $T = 50.5^\circ\text{C}$, а в TGS – TGS + Cr – $T = 50.75^\circ\text{C}$. При $T = 49^\circ\text{C}$ (рис. 3а, 3б) диэлектрические спектры обоих кристаллов ведут себя практически одинаково. В них полностью отсутствует дисперсия дебаевского типа, но имеет место осцилляторный отклик, более сильно выра-

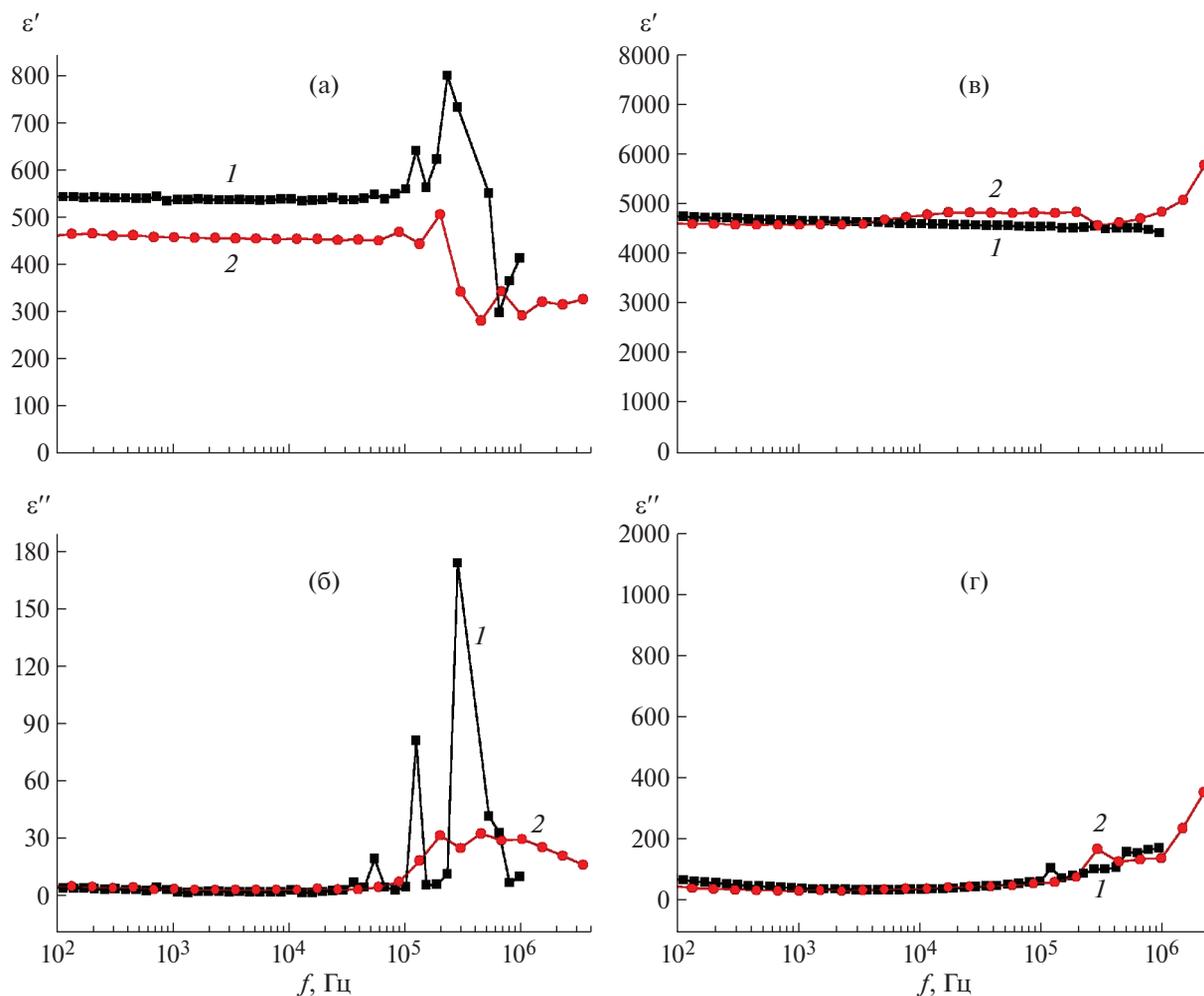


Рис. 3. Зависимости $\epsilon'(f)$ и $\epsilon''(f)$ TGS (1) и TGS – TGS + Cr (2) в режиме нагрева: $T = 49^\circ\text{C}$ (а, б), $T = 50.5^\circ\text{C}$ для TGS и $T = 50.75^\circ\text{C}$ для TGS – TGS + Cr (в, г).

женный в чистом кристалле TGS. При температурах максимума диэлектрической проницаемости $\epsilon'(T)$ в каждом из кристаллов (рис. 3в, 3г) спектры TGS и TGS – TGS + Cr совпадают в пределах точности измерений, за исключением роста на границе исследованного диапазона частот. Поскольку не было возможности расширить частотный диапазон, анализ данных ограничен частотой 10^6 Гц. Спектры, измеренные в режиме охлаждения для этих температур, не приводятся, так как частотные зависимости $\epsilon'(f)$ и $\epsilon''(f)$ обоих кристаллов ведут себя подобно спектрам, представленным на рис. 2в, 2г, изменяются лишь их абсолютные значения.

Сравнительный анализ диэлектрических спектров TGS и TGS – TGS + Cr позволяет заключить, что основные особенности в спектрах кристалла с профильным распределением хрома определяются присутствием ионов хрома Cr^{3+} и спецификой роста и распределения связанных с

ним дефектов в этих кристаллах. Поэтому остановимся подробнее на особенностях структуры TGS и примесных комплексов, которые образуют ионы хрома при вхождении в кристаллическую решетку. Отметим, что эта структура слоистая и состоит из чередующихся друг с другом плоскостей, состоящих из планарных глицинов $G2$ и $G3$ или непланарных глицинов $G1$ и групп SO_4 . Плоскости отстоят друг от друга на расстояние в половину постоянной решетки ($1/2b$). Согласно [17, 18] ион Cr^{3+} занимает в структуре положение между глицинами $G2$ и $G3$, образуя комплекс с координационным числом 6 [19, 20]. Модель примесного комплекса Cr^{3+} с группами $G2$, $G3$ и SO_4 представлена на рис. 4. Для понимания расположения этого комплекса в элементарной ячейке на рис. 4 схематично изображена проекция на плоскость ab кристаллической структуры TGS (для группы симметрии $2/m$) с указанием возможных позиций ионов Cr^{3+} между глициновыми группа-

ми $G2$ и $G3$. Примесные ионы могут встраиваться в решетку только определенным образом, а именно располагаться вдоль оси b элементарной ячейки, параллельно которой направлен вектор спонтанной поляризации при переходе кристалла из парафазы в сегнетофазу.

Как органическое соединение со сложной структурой TGS обладает физическими и диэлектрическими свойствами, сильно коррелирующими с ориентационной свободой молекул и молекулярных групп в элементарной ячейке. В таких соединениях тепловые флуктуации возбуждают многочисленные молекулярные движения и реориентации, разрешенные симметрией. Взаимодействие с ближайшим окружением приводит к тому, что молекулы или молекулярные группы могут совершать как почти свободные вращения, так и либрационные движения с большой амплитудой или малоугловые осцилляции вокруг положения равновесия [21]. Основываясь на этих представлениях, можно предположить, что подавление дебаевской дисперсии, наблюдаемое в диэлектрических спектрах кристаллов TGS – TGS + Cr, вероятнее всего связано с присутствием примесных комплексов, в которых ион Cr^{3+} жестко связывает $G2$ и $G3$ (рис. 4) и ограничивает вращательные движения плоских глицинов. Можно также предположить, что эти комплексы определяют и осциляторный отклик в кристаллах TGS и TGS – TGS + Cr и, в целом, их температурную и временную динамику, поскольку молекулярные группы $G2$ и $G3$ могут совершать как вращательные, так и колебательные движения [21].

Важной характеристикой для оценок соотношения вращательных и колебательных движений, созданных присутствием комплексов хрома, является концентрация ионов хрома в структуре.

Методом рентгенофлуоресцентного анализа образцов TGS – TGS + Cr установлен периодический характер распределения примеси в выходящих на поверхность (010) полосах и показано, что в полосе TGS + Cr концентрация хрома 0.12–0.14 мас. %, в полосе TGS – 0.04–0.06 мас. % [22]. Эти данные позволяют оценить среднюю плотность хрома, которая составляет в примесных полосах примерно один атом на 20 элементарных ячеек. С учетом усреднения по всему образцу получим один атом хрома на ~ 50–60 элементарных ячеек. Несмотря на столь малую концентрацию, примесь заметно изменяет макроскопические характеристики в монодоменных областях, и причиной этому может быть ключевое расположение ионов хрома вдоль винтовой оси второго порядка (рис. 4).

Рассмотрим исследуемую периодическую структуру из чередующихся полос шириной 200 мкм (TGS) и 500 мкм (TGS + Cr) как сумму параллельно соединенных емкостей. Видно, что

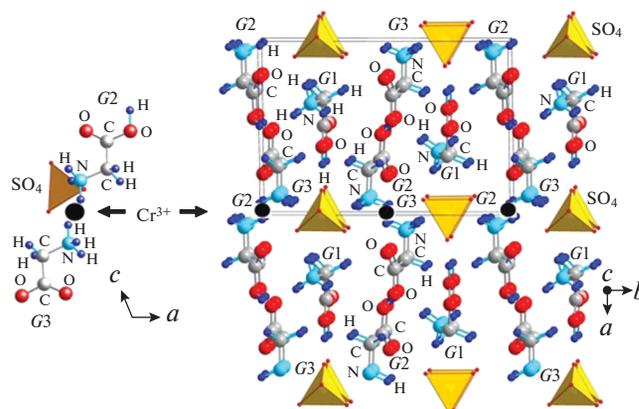


Рис. 4. Модель примесного комплекса с группами $G2$, $G3$ и SO_4 в проекции на плоскость ac (слева) и кристаллическая структура TGS с указанием мест возможного размещения ионов Cr^{3+} между глициновыми группами $G2$ и $G3$ в проекции на плоскость ab (справа).

основной вклад в диэлектрический отклик будут давать емкости, составленные из полос TGS + Cr. Присутствие хрома, увеличивая униполярность кристалла, делает его более жестким, что отражается в диэлектрических спектрах этого кристалла.

Известно, что большинство авторов [9–16] связывает наблюдаемую в диапазоне 1–10⁶ Гц релаксационную дисперсию в кристаллах TGS с динамикой доменных стенок, с их обратимыми и необратимыми движениями. По данным атомно-силовой микроскопии в примесных слоях TGS + Cr формируется мелкодисперсная доменная структура с плотностью доменных границ примерно в 7 раз выше, чем в слоях без примеси [5]. В этом случае не прослеживается взаимосвязь между увеличением плотности доменных стенок в примесных полосах кристалла TGS – TGS + Cr и диэлектрической дисперсией в исследованной полосе частот.

Изучение температурной эволюции диэлектрических спектров в диапазоне частот от 10 до 10⁷ Гц позволило обнаружить характерную особенность кристаллов с периодическим распределением примеси TGS – TGS + Cr по сравнению с TGS [23], а именно отсутствие диэлектрической дисперсии как в режиме нагрева, так и в режиме охлаждения. Вероятнее всего, это вызвано присутствием в кристалле примесных комплексов, в которых ион Cr^{3+} жестко соединяет $G2$ и $G3$ и ограничивает вращательные движения плоских глицинов, и особым местоположением этих комплексов в решетке, связанным с периодическим характером распределения примеси в исследуемом кристалле.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Важную роль в анализе диэлектрической дисперсии в различных сегнетоэлектриках играет сравнительный анализ диэлектрических спектров кристаллов, номинально чистых и с примесью, особенно если удастся определить, как именно примесь встраивается в решетку. В этом случае, как показывают проведенные исследования, существует возможность связать диэлектрические спектры с молекулярной динамикой исследуемых кристаллов.

Авторы выражают благодарность И.Ф. Кашевич, С.Е. Мозжарову и В.Н. Шуту за предоставленные образцы примесных кристаллов TGS.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН. Эксперименты проводились с использованием оборудования ЦКП ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Hoshino S., Okaya Y., Pepinsky R.* // Phys. Rev. 1959. V. 115. P. 323.
2. *Цедрик М.С.* Физические свойства кристаллов семейства триглицинсульфата. Минск: Наука и техника, 1986. 216 с.
3. *Lal R.V., Vatra A.K.* // Ferroelectrics. 1993. V. 142. P. 51.
4. *Шут В.Н., Кашевич И.Ф., Воттс Б.Э.* // Кристаллография. 2004. Т. 49. № 2. С. 253.
5. *Белугина Н.В., Гайнутдинов Р.В., Толстихина А.Л. и др.* // Кристаллография. 2015. Т. 60. № 4. С. 609.
6. *Tripadus V., Radulescu A., Pieper J. et al.* // Chem. Phys. 2006. V. 322. P. 323.
7. *Fletcher S.R., Keve E.T., Skapski A.C.* // Ferroelectrics. 1976. V. 14. P. 775.
8. *Hudspeth J.M., Goossen D.J., Welberry T.R., Gutmann M.J.* // J. Mater. Sci. 2013. V. 48. P. 6605.
9. *Ganea C.P., Mindru C., Vineticu N.* // Ferroelectrics. 2016. V. 493. P. 165.
10. *Лотонов А.М., Новик В.К., Гаврилова Н.Д.* // ФТТ. 2006. Т. 48. Вып. 6. С. 969.
11. *Новик В.К., Лотонов А.М., Гаврилова Н.Д.* // ФТТ. 2009. Т. 51. Вып. 7. С. 1338.
12. *Alexandru H.V., Mindru C., Berbecaru C.* // Digest J. Nanomater. Biostruct. 2012. V. 7. № 3. P. 1353.
13. *Alexandru H.V., Mindru C.* // Ferroelectrics. 2016. V. 505. P. 216.
14. *Zhang J.* // Phys. Status Solidi A. 2002. V. 193. № 2. P. 347.
15. *Arau'jo J.F., Mendes Filho J., Melo F.E.A. et al.* // Phys. Rev. B. 1998. V. 57. № 2. P. 783.
16. *Batra K., Mathur S.C., Mansingh A.* // Phys. Status Solidi. A. 1983. V. 77. № 1. P. 399.
17. *Windsch W., Volkel G.* // Ferroelectrics. 1975. V. 9. P. 187.
18. *Wartewig S., Volkel G., Windsch W.* // Ferroelectrics. 1978. V. 19. P. 131.
19. *Stankowski J., Waplak S., Yurin V.A.* // Phys. Status Solidi A. 1974. V. 22. № 1. P. K41.
20. *Waplak S., Ostrovski A.* // Curr. Top. Biophys. 2010. V. 33. Suppl. A. P. 253.
21. *Малыревич А.М., Последович М.Р.* // Журн. прикл. спектроскопии. 1996. Т. 63. № 6. С. 1009.
22. *Гайнутдинов Р.В., Толстихина А.Л., Белугина Н.В. и др.* // Кристаллография. 2018. Т. 63. № 5. С. 766.
23. *Ovchinnikova G.I., Ereemeev A.P., Belugina N.V. et al.* // Phys. Wave Phenom. 2017. V. 25. № 3. P. 231.