

## ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ

УДК 530.1: 536.7: 539.21: 577.352.3

### ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СПЕКТРЫ КРИСТАЛЛА TGS + Cr В ОКРЕСТНОСТИ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА

© 2020 г. Е. С. Иванова<sup>1,\*</sup>, Г. И. Овчинникова<sup>2</sup>, В. В. Гребенев<sup>1</sup>,  
А. П. Еремеев<sup>1,2</sup>, А. Л. Толстихина<sup>1</sup>

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

<sup>2</sup> Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

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

Поступила в редакцию 07.04.2020 г.

После доработки 07.04.2020 г.

Принята к публикации 25.04.2020 г.

Методом диэлектрической спектроскопии получены зависимости комплексной диэлектрической проницаемости сегнетоэлектрика триглицинсульфата с примесью хрома (TGS + Cr) в диапазоне частот  $1-10^7$  Гц и температур  $23-60^\circ\text{C}$  в режимах нагрева и охлаждения. Диэлектрические спектры проанализированы по температурно-частотным зависимостям действительной  $\epsilon'$  и мнимой  $\epsilon''$  частей диэлектрической проницаемости в ближайшей окрестности фазового перехода с использованием модели динамической проводимости и учетом резонансных процессов. Получено хорошее совпадение расчетных и экспериментальных данных для диэлектрического отклика кристалла TGS + Cr вблизи температуры Кюри.

DOI: 10.31857/S0023476120050082

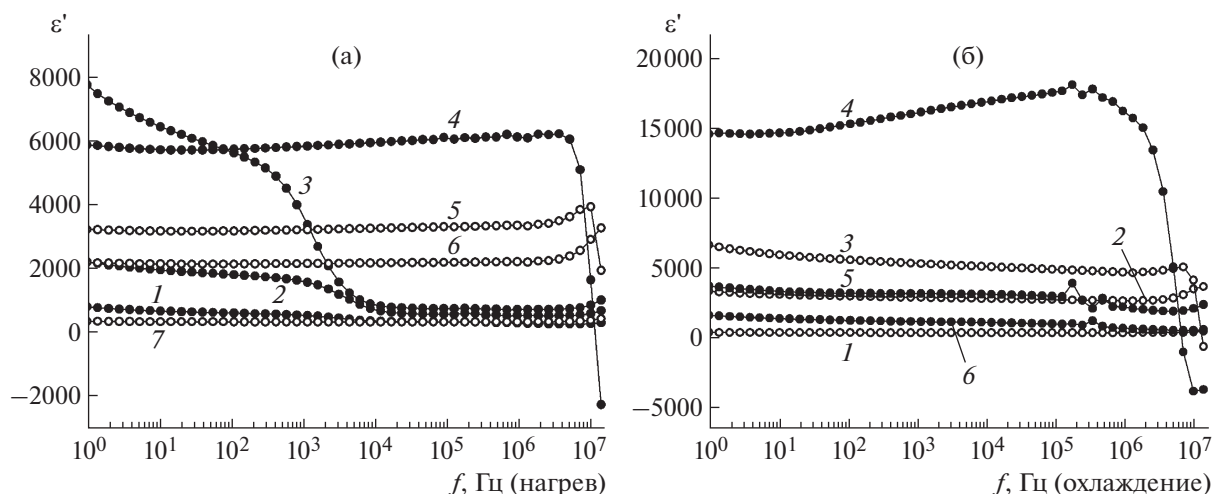
#### ВВЕДЕНИЕ

Диэлектрические спектры классического сегнетоэлектрического кристалла триглицинсульфата (TGS) достаточно хорошо изучены в широкой области температур  $-155-+90^\circ\text{C}$  и частот  $10^{-3}-10^{11}$  Гц [1–14]. Напротив, литературные данные по температурным зависимостям диэлектрической проницаемости для легированных кристаллов TGS носят ограниченный и разрозненный характер. Для практических применений (пироэлектрические ИК-детекторы, пировидиконы, газовые датчики и др.) предпочтительны кристаллы с примесями [13]. Этим определяется потребность в проведении углубленных исследований диэлектрических спектров кристаллов с дефектами, анализ характеристик потерь в расширенном диапазоне температур и частот.

Известно, что примесь хрома ( $\text{Cr}^{3+}$ ) создает в кристалле эффективное внутреннее электрическое поле, закрепляющее не только доменные стенки, но и целые области в объеме кристалла, что приводит к изменению петель диэлектрического гистерезиса, улучшению упругих свойств и стабилизации диэлектрических свойств кристалла TGS [14]. Наряду со стандартным способом введения примеси в процессе роста кристалла из раствора существуют способы управления ее распределением по объему. Например, при периодическом дорастивании кристалла в растворах раз-

ного состава, номинально чистого и содержащего легирующую примесь хрома, в кристалле формируется ростовая структура чередующихся полос TGS + Cr и TGS [15]. В этом случае примесь уже не произвольным образом распределяется в кристалле, а периодически-послойно и в целом более равномерно по всему объему, что влияет на свойства [15]. Если для образцов TGS + Cr, выращенных обычным методом, диэлектрическая проницаемость составляет  $\epsilon' \sim 4000$ , то в кристаллах с профильным распределением примеси она в 3 раза выше [16]. Измерение диэлектрических спектров кристаллов TGS с профильным распределением примеси хрома (TGS–TGS + Cr) позволило обнаружить подавление диэлектрических потерь в сегнетофазе, что представляет существенный интерес для применений [17]. В кристаллах TGS–TGS + Cr особенности спектров определяются не только присутствием примеси хрома и особым местоположением этих комплексов в решетке, но и периодическим характером распределения примеси.

Необычное температурное поведение диэлектрических потерь кристаллов TGS с профильным распределением примеси хрома послужило мотивацией для проведения сравнительных исследований кристаллов, выращенных разными способами. Задачей данной работы стало измерение комплексной диэлектрической проницаемости в



**Рис. 1.** Частотные зависимости  $\epsilon'(f)$  кристалла TGS + Sr в режимах нагрева (а) и охлаждения (б). Номера кривых и соответствующие им температуры  $T^\circ\text{C}$ : 47.8 (1), 48.6 (2), 49.0 (3), 49.4 (4), 49.8 (5), 50.2 (6), 56.8 (7) – режим нагрева; 56.8 (1), 49.6 (2), 49.2 (3), 48.8 (4), 48.4 (5), 47.2 (6) – режим охлаждения.

кристаллах TGS + Sr в широком диапазоне частот и температур и анализ температурных зависимостей потерь в области фазового перехода с целью выяснения аномалий диэлектрических свойств кристаллов с разным характером распределения примеси на основе модели динамической проводимости.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ УСТАНОВКИ И МЕТОДИКИ ИЗМЕРЕНИЙ

Кристаллы TGS + Sr выращены в Институте кристаллографии методом изотермического испарения при температуре, меньшей температуры фазового перехода ( $T_C$ ). Концентрация ионов хрома в растворе была 5–6 мас. %, такая же как при послойно-периодическом выращивании TGS–TGS + Sr. 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  $\epsilon'$  и мнимой  $\epsilon''$ , частей комплексной диэлектрической проницаемости, проводили в диапазоне частот ( $f$ ) от 1 до  $10^7$  Гц методом импедансной спектроскопии (анализатор импеданса Alpha-A, Novocontrol) в интервале температур от 23 до  $60^\circ\text{C}$ . Скорость изменения температуры составляла 0.036 или  $0.019^\circ\text{C}/\text{мин}$  в двух разных экспериментах, спектры снимали через 0.4 или 0.2 градуса соответственно.

Образцы вырезали из кристалла в виде плоскопараллельных пластин площадью  $5 \times 5 \text{ мм}^2$  и толщиной 1 мм, большие грани которых были ориентированы перпендикулярно полярной оси кри-

сталла  $b(Y)$ . В качестве электродов использовали серебряную пасту.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

На рис. 1 представлены частотные зависимости действительной части диэлектрической проницаемости  $\epsilon'(f)$  кристалла TGS + Sr, измеренные вблизи фазового перехода при нагреве (а) и охлаждении (б). В режиме нагрева сначала имеет место дисперсия дебаевского типа, которая заметно растет при приближении к фазовому переходу (кривые 2, 3 рис. 1а). При дальнейшем увеличении температуры происходит смена механизма дисперсии (кривые 4–6 рис. 1а). Вместо характерного для дебаевской дисперсии уменьшения диэлектрической проницаемости с ростом частоты обнаруживается ее увеличение, а затем спад до отрицательных значений. Подобное поведение диэлектрического отклика указывает на присутствие в нем резонансной составляющей. Появление “резонансных мотивов” в диэлектрическом отклике было ранее замечено в номинально чистых кристаллах TGS [6, 9]. Авторы [9] наблюдали в окрестности фазового перехода (около двух десятых градуса выше  $T_C$ ) аномальную дисперсию, т.е. рост  $\epsilon'(f)$  с повышением частоты, которую связали с метастабильным поведением кристалла в этой области температур.

На рис. 1б представлены частотные зависимости  $\epsilon'(f)$  в режиме охлаждения. В параэлектрической фазе дисперсия дебаевского типа отсутствует или крайне мала (например, кривая 6), как и в чистом TGS [1, 9]. По мере приближения к  $T_C$  дисперсия, связанная с резонансным вкладом, проявляется значительно сильнее (кривые 3–5).

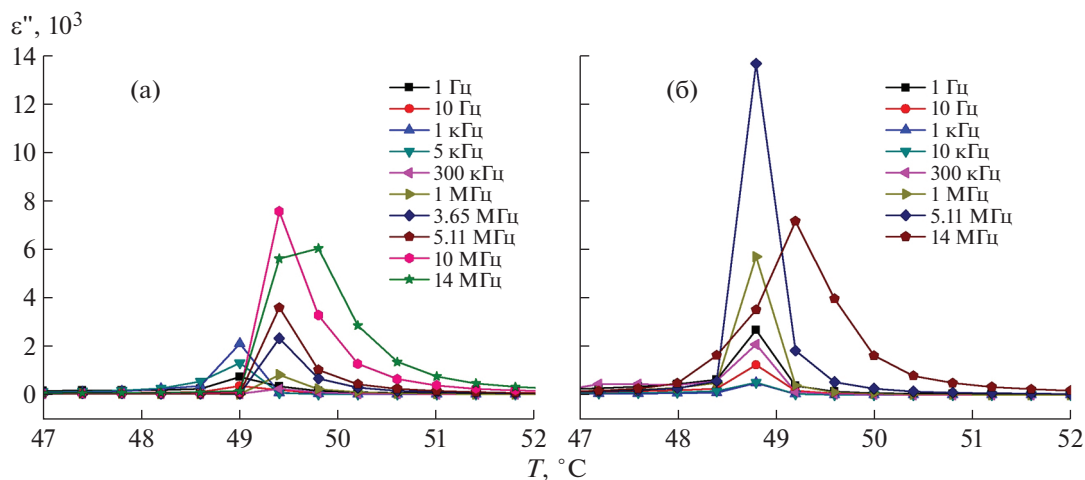


Рис. 2. Температурные зависимости  $\epsilon''(T)$  кристалла TGS + Ст для режимов нагрева (а) и охлаждения (б) на фиксированных частотах.

Если режим нагрева характеризуется сменой механизма дисперсии в области фазового перехода, то в режиме охлаждения фазовый переход сопровождается преобладанием в диэлектрическом отклике резонансной составляющей.

На этих же кристаллах была проведена вторая серия измерений, в которой в 2 раза были уменьшены скорость изменения температуры (до  $0.019^\circ\text{C}/\text{мин}$ ) и интервал фиксации данных (через  $0.2^\circ\text{C}$ ). Полученные результаты показали, что при смене режимов регистрации спектров наблюдаются незначительные отличия для полярной фазы, которые не влияют на ход зависимостей  $\epsilon'(f)$ , и принципиальные особенности диэлектрических откликов в режимах нагрева и охлаждения сохраняются. А именно, механизмы дисперсии при переходе кристалла из сегнетоэлектрического состояния в параэлектрическое отличаются вкладом резонансной составляющей в диэлектрический отклик в окрестности фазового перехода.

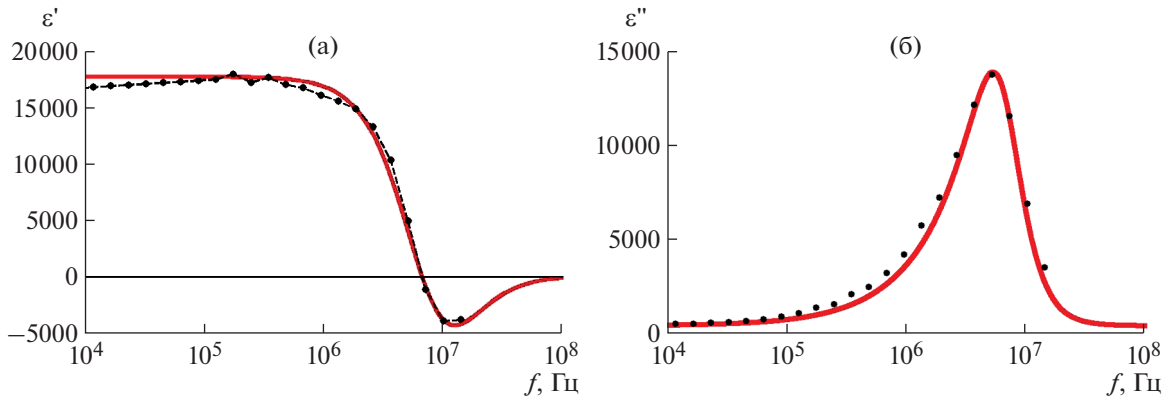
Для получения дополнительной информации об особенностях диэлектрического отклика в окрестности фазового перехода рассмотрим мнимую часть диэлектрической проницаемости ( $\epsilon''$ ), которая отвечает за диэлектрические потери в диэлектрике. Сопоставим экспериментальные зависимости  $\epsilon''(T)$  для режимов нагрева (рис. 2а) и охлаждения (рис. 2б) для фиксированных частот. В режиме нагрева четко выделяются две температурные области, в которых  $\epsilon''$  резко возрастают. Первая область, с максимумом  $\epsilon''$  при температуре  $49.0^\circ\text{C}$ , лежит в области частот от единиц до десятков килогерц, вторая — с максимумом  $\epsilon''$  при температуре  $49.4^\circ\text{C}$  — включает в себя только высокочастотную часть и лежит в области частот от сотен килогерц до десятка мегагерц. Температурный интервал изменений  $\epsilon''$  лежит в окрестности

фазового перехода и составляет около двух градусов. В режиме охлаждения температурные зависимости  $\epsilon''$  имеют несколько иной характер, а именно, максимумы низкочастотных и высокочастотных изменений  $\epsilon''$  имеют место при одной и той же температуре.

#### ОБСУЖДЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

Температурные зависимости  $\epsilon''(T)$  позволяют понять причины столь разных диэлектрических откликов  $\epsilon'(f)$  в окрестности температуры фазового перехода в режиме нагрева и охлаждения. Эти различия могут быть связаны с присутствием в области фазового перехода конкурирующих взаимодействий в кристалле, которые и отражают частотные зависимости  $\epsilon'(f)$ . В режиме нагрева, когда следим за поведением  $\epsilon''(T)$  при подходе к  $T_C$ , сначала наблюдается низкочастотная дисперсия (до  $10^6$  Гц), которая определяется измельчением доменов до размеров диполей. Дальнейший нагрев ведет к исчезновению низкочастотной дисперсии и появлению резонансной дисперсии в области частот выше 10 МГц. Как можно предположить, высокочастотная дисперсия является отражением взаимодействий в кристалле на молекулярном уровне, имеющим место при структурном фазовом переходе. В режиме охлаждения при подходе к  $T_C$  формирование доменов и структурная перестройка параэлектрической фазы происходят одновременно, в одном температурном интервале, что и отражают температурные зависимости  $\epsilon''(T)$ .

Поскольку в спектрах изучаемых кристаллов важную роль играют колебательные процессы, то возникает вопрос, почему и как они возникают.



**Рис. 3.** Частотные зависимости  $\epsilon'(f)$  (а) и  $\epsilon''(f)$  (б) кристалла TGS + Sr в режиме охлаждения для  $T = 48.8^\circ\text{C}$ : эксперимент (точки) и расчет (сплошная линия) по формулам (1) и (2), параметры  $\tau_R = 3$  с/рад,  $\omega_0 = 4.2 \times 10^7$  рад/с  $\gamma = 5.7 \times 10^7$  рад/с).

Заметим, что присутствие колебательных мотивов отмечалось ранее при изучении диэлектрических свойств кристаллов TGS [6, 9], однако в них не рассматривались механизмы наблюдаемых резонансных процессов.

Интересно рассмотреть применительно к сегнетоэлектрикам представление о диэлектрическом резонансе, развитое Д.Г. Санниковым для системы жестких невзаимодействующих диполей в постоянном электрическом поле [18]. Поле ограничивает свободное тепловое вращение молекул, которое при определенных полях переходит от возмущенного вращательного движения к колебанию около направления постоянного поля. Если на такую систему направить электромагнитное излучение, то будет наблюдаться его поглощение на частотах, отвечающих периодическому движению диполей в постоянном электрическом поле. В твердом теле диполь всегда находится во внутрикристаллическом поле, следовательно, в нем может наблюдаться диэлектрический резонанс. В сегнетоэлектриках в дополнение к внутрикристаллическому полю присутствует поле спонтанной поляризации, что делает эти материалы возможными кандидатами на наличие диэлектрического резонанса.

Существующие теоретические модели влияния постоянного электрического поля на диэлектрические свойства полярных сред развиты в основном для описания динамики газов и жидкостей [19]. Для описания поведения температурно-частотного диэлектрического отклика в сегнетоэлектрике можно использовать феноменологическую модель динамической проводимости, как это сделано в [20]. Феноменологическая модель динамической проводимости позволяет рассчитывать диэлектрические спектры, учитывая одновременный вклад в диэлектрический отклик разных механизмов дисперсии [20]. В этой модели основными, изменяющимися с температурой,

характеристиками являются: резонансная частота  $\omega_0$ , затухание  $\gamma$  (параметр, который определяет степень связи диполей, участвующих в диэлектрическом отклике, с основной решеткой – резервуаром) и время локализации диполя  $\tau_R$  (параметр, определяющий наличие в среде сквозной или динамической проводимости). По изменению времени локализации от больших значений  $\tau_R = \infty$ , соответствующих осцилляторному отклику, до очень малых  $\tau_R = 0$ , соответствующих отклику Друде, можно подбором параметров описать изменение спектров в широком диапазоне частот и температур, как это сделано в [21]. В данной работе была проведена аппроксимация по формулам из [20] и получены параметры  $\tau_R = 3$  с/рад,  $\omega_0 = 4.2 \times 10^7$  рад/с,  $\gamma = 5.7 \times 10^7$  рад/с, по которым были рассчитаны частотные зависимости  $\epsilon'$  и  $\epsilon''$  для кривой 4 на рис. 1б.

$$\epsilon'(\omega) = -4\pi \frac{ne^2}{m} \times \frac{(\gamma^2(1 + \omega^2\tau_R^2) + \gamma\tau_R\omega_0^2(1 - \gamma\tau_R))}{\epsilon_0((\gamma\tau_R(\omega_0^2 - \omega^2) + (\gamma^2 - \omega_0^2))^2 + (\omega\gamma(1 + \gamma\tau_R))^2)} \quad (1)$$

$$\epsilon''(\omega) = 4\pi \frac{ne^2}{m} \times \frac{\gamma(\gamma^2(1 + \omega^2\tau_R^2) - \omega_0^2(1 - \gamma\tau_R))}{\epsilon_0\omega((\gamma\tau_R(\omega_0^2 - \omega^2) + (\gamma^2 - \omega_0^2))^2 + (\omega\gamma(1 + \gamma\tau_R))^2)} \quad (2)$$

Результаты, представленные на рис. 3, показывают хорошее совпадение экспериментальных данных с расчетными, что свидетельствует о применимости модели для анализа диэлектрических спектров.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучение температурной эволюции диэлектрических спектров кристаллов TGS + Sr в диа-

пазоне частот от 1 до  $10^7$  Гц позволило обнаружить ряд их характерных особенностей. Характер диэлектрических спектров различается в режимах нагрева и охлаждения. Различия наблюдаются как для действительной, так и для мнимой частей диэлектрической проницаемости. Если в режиме нагрева частотные зависимости действительной части диэлектрической проницаемости характеризуются сменой механизма дисперсии в области фазового перехода, то в режиме охлаждения фазовый переход сопровождается преобладанием в диэлектрическом отклике резонансной составляющей.

Для мнимой части диэлектрической проницаемости в режиме нагрева четко выделяются две области роста  $\epsilon''$  — низкочастотная и высокочастотная, которые разделены по температуре. А в режиме охлаждения максимумы низкочастотных и высокочастотных изменений  $\epsilon''$  имеют место при одной и той же температуре.

Диэлектрические спектры TGS + Cr существенно отличаются от спектров кристаллов TGS—TGS + Cr с профильным распределением примеси хрома, в которых наблюдалось подавление дебаевской дисперсии как в режиме нагрева, так и охлаждения [17]. Согласно данным электронного парамагнитного резонанса [22, 23] и модели примесного комплекса  $\text{Cr}^{3+}$  с группами G2, G3 и  $\text{SO}_4$ , описанного в [17], ионы хрома могут встраиваться в решетку TGS только определенным образом, а именно располагаться вдоль направления  $b(Y)$  элементарной ячейки. Такие комплексы присутствуют как в кристаллах TGS + Cr, так и в TGS—TGS + Cr с профильным распределением примеси, в котором эти комплексы располагаются в виде полос. Следовательно, именно способ введения примеси хрома в растущий кристалл оказывает заметное влияние на наличие или отсутствие потерь.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ 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. Luter G. // Phys. Status Solidi. A. 1973. V. 20. № 1. P. 227.
2. Jonscher A.K., Dube D.C. // Ferroelectrics. 1977. V. 17. № 1. P. 533.
3. Batra A.K., Mathur S.C., Mansingh A. // Phys. Status Solidi. A. 1983. V. 77. № 1. P. 399.
4. Araujo J.F., Mendes Filho J., Melo F.E.A. et al. // Phys. Rev. B. 1998. V. 57. № 2. P. 783.
5. Lhotska V., Fousek J., Neumann N. // Phys. Status Solidi. A. 1990. V. 120. P. 273.
6. Pawlaczyk C. // Ferroelectrics. 1993. V. 140. № 1. P. 127.
7. Zhang J. // Phys. Status Solidi. A. 2002. V. 193. № 2. P. 347.
8. Zhang J. // Ferroelectrics. 2002. V. 281. № 1. P. 105.
9. Лотонов А.М., Новик В.К., Гаврилова Н.Д. // Вестн. МГУ. Сер. 3. Физика. Астрономия. 2006. № 3. С. 27.
10. Mindru C., Ganea C.P., Alexandru H.V. // J. Optoelectronic Adv. Mater. 2012. V. 14. № 1–2. P. 157.
11. Alexandru H.V., Mindru C. // Ferroelectrics. 2016. V. 505. P. 216.
12. Овчинникова Г.И., Полякова И.Ю., Иванова Е.С. и др. // ФТТ. 2015. Т. 57. Вып. 3. С. 531.
13. Цедрик М.С. Физические свойства кристаллов семейства триглицинсульфата. Минск: Наука и техника, 1986. 216 с.
14. Белугина Н.В., Гайнутдинов Р.В., Иванова Е.С., Толстихина А.Л. // Поверхность. Рентген., синхротрон. и нейтр. исслед. 2013. № 9. С. 13.
15. Шут В.Н., Кашевич И.Ф., Сырцов С.Р. // ФТТ. 2008. Т. 50. Вып. 1. С. 115.
16. Белугина Н.В., Гайнутдинов Р.В., Толстихина А.Л. и др. // Кристаллография. 2015. Т. 60. № 4. С. 609.
17. Иванова Е.С., Овчинникова Г.И., Еремеев А.П. и др. // Кристаллография. 2019. Т. 64. № 5. С. 766.
18. Санников Д.Г. // ФТТ. 1967. Т. 9. Вып. 10. С. 2854.
19. Калмыков Ю.П. // Хим. физика. 1987. Т. 6. № 6. С. 745.
20. Волков А.А., Козлов Г.В., Лебедев С.П., Ракитин А.С. // ФТТ. 1990. Т. 32. № 2. С. 1.
21. Ovchinnikova G.I., Ereemeev A.P., Polyakova I.Yu. // Phys Wave Phenom. 2016. V. 24. № 1. P. 48.
22. Wartewig S., Volkel G., Windsch W. // Ferroelectrics. 1978. V. 19. P. 131.
23. Stankowski J., Waplak S., Yurin V.A. // Phys. Status Solidi. A. 1974. V. 22. № 1. P. K41.