

ДИНАМИКА ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА В ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СПЕКТРАХ ЧИСТОГО И ЛЕГИРОВАННОГО ХРОМОМ КРИСТАЛЛА ТРИГЛИЦИНСУЛЬФАТА

© 2022 г. Е. С. Иванова^{1,*}, В. В. Гребенев¹, А. П. Еремеев¹, А. Л. Толстихина¹

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

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

Поступила в редакцию 04.05.2022 г.

После доработки 16.05.2022 г.

Принята к публикации 17.05.2022 г.

Исследована динамика фазового перехода (ФП) в кристаллах триглицинсульфата, номинально чистых и легированных примесью хрома (Cr^{3+}) разными способами (при однородном и профильном введении примеси в кристалл), по диэлектрическим спектрам, измеренным в диапазоне частот $1-10^7$ Гц и температур $23-60^\circ\text{C}$ в режимах нагрева и охлаждения. Показано, что введение примеси сдвигает температурную область ФП как в режиме нагрева, так и охлаждения. Обнаружена зависимость температурной динамики ФП как от присутствия примеси, так и от способа ее введения в кристалл. Показана зависимость ширины температурной области ФП от частоты, на которой измерены диэлектрические спектры: она растет прямо пропорционально частоте.

DOI: 10.31857/S002347612206011X

ВВЕДЕНИЕ

Одноосный сегнетоэлектрик триглицинсульфат (TGS) принадлежит к числу наиболее изученных и давно используемых в промышленности материалов. TGS претерпевает фазовый переход (ФП) второго рода порядок–беспорядок при температуре $\sim 49^\circ\text{C}$ [1]. Диэлектрические спектры номинально чистого кристалла TGS достаточно хорошо изучены в широкой области температур ($-155-+90^\circ\text{C}$) и частот ($10^{-3}-10^{-11}$ Гц) [2–9]. В то же время данные по дисперсии диэлектрической проницаемости вблизи ФП для легированных кристаллов ограничиваются работами [10–12].

Дефекты структуры оказывают существенное воздействие на аномальные изменения свойств сегнетоэлектрика в области ФП [13, 14], в том числе на диэлектрическую дисперсию. В непосредственной близости от точки Кюри обнаруживается влияние радиационных дефектов и легирования в поведении диэлектрического отклика [10–12, 15]. Температурная область, в которой фиксируется отклонение диэлектрической дисперсии от дисперсии Дебая, изменяется в зависимости от концентрации дефектов в TGS [10]. В кристалле, легированном примесью хрома (TGS + Cr), в режиме нагрева частотные зависимости действительной части диэлектрической

проницаемости $\epsilon'(T)$ характеризуются сменой механизма дисперсии в области ФП, а в режиме охлаждения ФП сопровождается преобладанием в диэлектрическом отклике резонансной составляющей [16]. Заслуживает дополнительного изучения влияние распределения легирующей примеси на диэлектрический отклик в области ФП. Как показало исследование температурной эволюции диэлектрических спектров в диапазоне частот от 1 до 10^7 Гц, у кристаллов с профильным распределением примеси (TGS – TGS + Cr) вообще отсутствует диэлектрическая дисперсия как в режиме нагрева, так и в режиме охлаждения [16].

Целью настоящего исследования стало изучение динамики ФП путем сравнительного анализа диэлектрических спектров кристаллов TGS: номинально чистых и легированных хромом (Cr^{3+}) при однородном и профильном введении примеси в кристалл. Поскольку все три типа образцов характеризуются разной степенью дефектности, то изучая и выделяя характерные особенности диэлектрических спектров в ближайшей окрестности ФП, можно проследить за динамикой ФП в этих кристаллах и ее связью с дефектами структуры и характером их распределения, определить область температур с аномальным поведением, отличным от описания теории Ландау.

МЕТОДИКА И КРИСТАЛЛЫ

Кристаллы TGS (химическая формула $(\text{N}^+\text{H}_3\text{CH}_2\text{COOH})_2(\text{N}^+\text{H}_3\text{CH}_2\text{COO}^-)\text{SO}_4^{2-}$) и TGS + Cr выращены в Институте кристаллографии методом изотермического испарения при температуре T , меньшей температуры ФП T_C . Концентрация ионов хрома в растворе – 5–6 мас. %. 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 и содержащего легирующую примесь ионов хрома (Cr^{3+}) в количестве 5–6 мас. %, как и при росте кристаллов TGS + Cr [17, 18]. Оценочная концентрация хрома в кристалле TGS в полосе с примесью составила 0.12–0.14 мас. %, в полосе без примеси – 0.04–0.06 мас. % [19]. Выходящие на поверхность (010) номинально чистые и примесные полосы наблюдались в оптический микроскоп и имели ширину 200 и 500 мкм соответственно. Заметим, что в образцах TGS + Cr примесь достаточно однородно распределяется по всему объему растущего кристалла, а в TGS – TGS + Cr – по заданному профилю. Образующаяся пространственно-периодическая структура из чередующихся ростовых полос TGS и TGS + Cr характеризуется модулированной неоднородностью свойств (показателя преломления, проводимости, доменной структуры) [18] и рассматривается как материал для акустооптических применений [20, 21].

Измерения диэлектрических спектров, а именно, температурно-частотных зависимостей действительной ϵ' и мнимой ϵ'' 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 23–60°C.

Спектры TGS и TGS – TGS + Cr снимали в интервале температур 23–60°C при ступенчатом изменении T 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 5×5 мм и толщиной 1 мм, большие грани которых ориентировали перпендикулярно оси $b(Y)$. В качестве электродов использовали серебряную пасту. Перед проведением экспериментов по диэлектрическим измерениям кристаллы отжигали при $T = 110^\circ\text{C}$ в течение 2 ч. Для TGS + Cr скорость изменения температуры составляла 0.036 град/мин или 0.019 град/мин в двух разных экспериментах, спектры снимали через 0.4 или 0.2 град соответственно.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Температурные зависимости действительной $\epsilon'(T)$ и мнимой $\epsilon''(T)$ частей диэлектрической проницаемости для трех кристаллов представлены на рис. 1 (нагрев) и 2 (охлаждение). Выбор одинаковых температурных интервалов и, по возможности, одних и тех же частот измерения обеспечивает возможность сравнения полученных зависимостей. Заметим, что частоты выбирали как в областях наличия, так и отсутствия диэлектрической дисперсии.

Начнем анализ с режима нагрева (рис. 1) и рассмотрим характерные особенности диэлектрического отклика трех кристаллов. На всех зависимостях $\epsilon'(T)$ и на $\epsilon''(T)$ есть интервал температур, где значения ϵ' и ϵ'' сначала резко увеличиваются, достигая максимумов, а затем уменьшаются. Эти температурные интервалы различаются по величине, но незначительно: для $\epsilon'(T)$ они составляют примерно 1–3.5°C, а для $\epsilon''(T)$ несколько меньше – 1–2.5°C. Именно в пределах этих температурных интервалов и происходит ФП. Температуры абсолютных и относительных максимумов $\epsilon'(T)$ и $\epsilon''(T)$ совпадают в кристаллах TGS и TGS – TGS + Cr и несколько выше в кристаллах TGS + Cr.

Различаются значения частот, на которых величины $\epsilon'(T)$ и $\epsilon''(T)$ для трех кристаллов достигают максимальных значений. На зависимостях действительной части диэлектрической проницаемости, которая отвечает за смещение частиц, успевающих за изменениями внешних полей, максимальные значения $\epsilon'(T)$, как правило, лежат в областях низких частот, а на зависимостях $\epsilon''(T)$ максимальные значения наблюдаются на тех частотах, на которых имеет место максимальное взаимодействие с решеткой, т.е. максимальные потери. Так, максимальные значения $\epsilon'(T)$ находятся на следующих частотах: в кристалле TGS – 100 Гц (минимальная частота измерений), в TGS – TGS + Cr – 3.5 МГц (максимальная частота измерений), в TGS + Cr – 1 Гц (минимальная частота измерений). В случае $\epsilon''(T)$ максимальные значения расположены на частотах 300 кГц (TGS), 3.5 МГц (TGS – TGS + Cr) и 10 МГц (TGS + Cr). Получается, что кристалл с профильным распределением примеси TGS – TGS + Cr в отличие от двух других не следует описанным выше частотным закономерностям. В этом кристалле частоты, для которых значения $\epsilon'(T)$ и $\epsilon''(T)$ максимальны, совпадают.

В режиме охлаждения (рис. 2) характерные особенности диэлектрического отклика в целом остаются подобными режиму нагрева (рис. 1), но различаются в конкретных проявлениях. Прежде всего возрастают примерно в 1.5–2 раза абсолютные максимальные значения величин $\epsilon'(T)$ и $\epsilon''(T)$ для всех трех кристаллов и уменьшается пример-

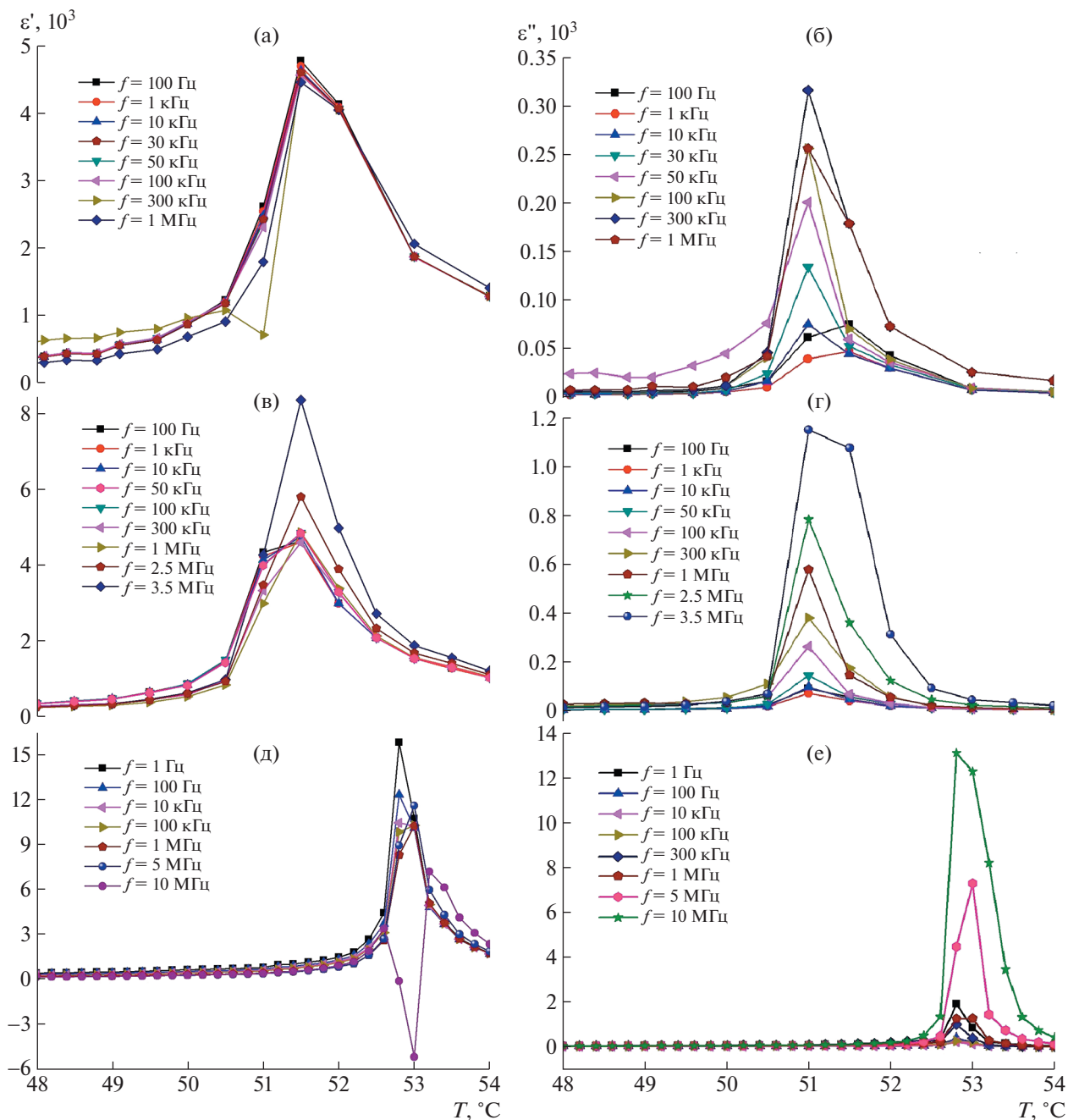


Рис. 1. Температурные зависимости $\epsilon'(T)$ (а, в, д) и $\epsilon''(T)$ (б, г, е) для кристаллов TGS (а, б), TGS – TGS + Cr (в, д) и TGS + Cr (д, е) для режима нагрева.

но на 0.5°C температура максимумов $\epsilon'(T)$ и $\epsilon''(T)$ по сравнению с режимом нагрева. В чистом кристалле TGS в сегнетоэлектрической фазе ниже температурной области ФП имеет место значительный диэлектрический отклик как для $\epsilon'(T)$, так и для $\epsilon''(T)$, которого нет в режиме нагрева. Его нет в двух других легированных кристаллах. Это указывает на наличие процесса перестройки в кристалле чистого TGS, что может быть связано с активными процессами доменообразования в

области температур, близких к температуре ФП T_C . Эти процессы подавляются в легированных кристаллах. Частоты максимумов зависимостей $\epsilon'(T)$ и $\epsilon''(T)$ в случае охлаждения определить сложнее, но можно заметить, что они смещаются в область более низких температур, как указано выше, по сравнению с режимом нагрева.

Изучая температурные интервалы, в пределах которых происходит ФП (рис. 1 и 2), можно заме-

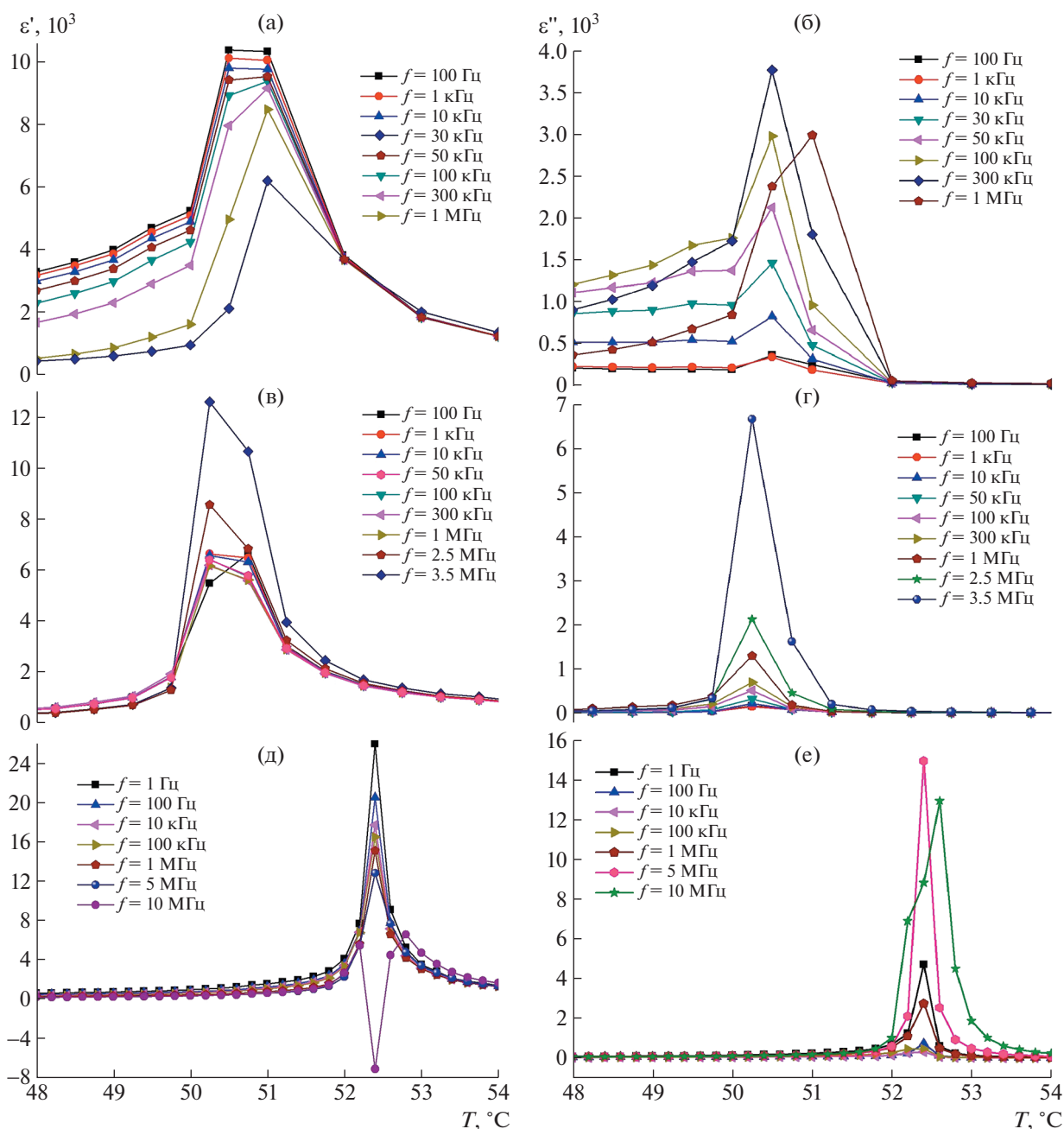


Рис. 2. Температурные зависимости $\varepsilon'(T)$ (а, в, д) и $\varepsilon''(T)$ (б, г, е) для кристаллов TGS (а, б), TGS – TGS + Cr (в, г) и TGS + Cr (д, е) для режима охлаждения.

тить, что есть зависимость ширины температурной области ФП от частоты, на которой измерены диэлектрические спектры: она тем больше, чем выше частота. Наиболее выражена эта зависимость для $\varepsilon''(T)$ как для режима нагрева, так и для режима охлаждения для содержащих примесь кристаллов. Например, для TGS – TGS + Cr (рис. 1г) при нагреве область ФП расширяется от 1°C для частоты измерений $f = 100$ Гц до 2.5°C для $f = 3.5$ МГц.

Отметим, что оба режима измерений имеют большой сдвиг температуры “области перехода” к более высоким значениям в кристаллах TGS + Cr с однородным распределением хрома. Самым подходящим объяснением подобного эффекта можно считать изменение режима проведения эксперимента, в котором температура изменялась с определенной скоростью (0.019°C/мин) и через меньшие интервалы (0.2°C) в отличие от режимов измерения двух других кристаллов, в кото-

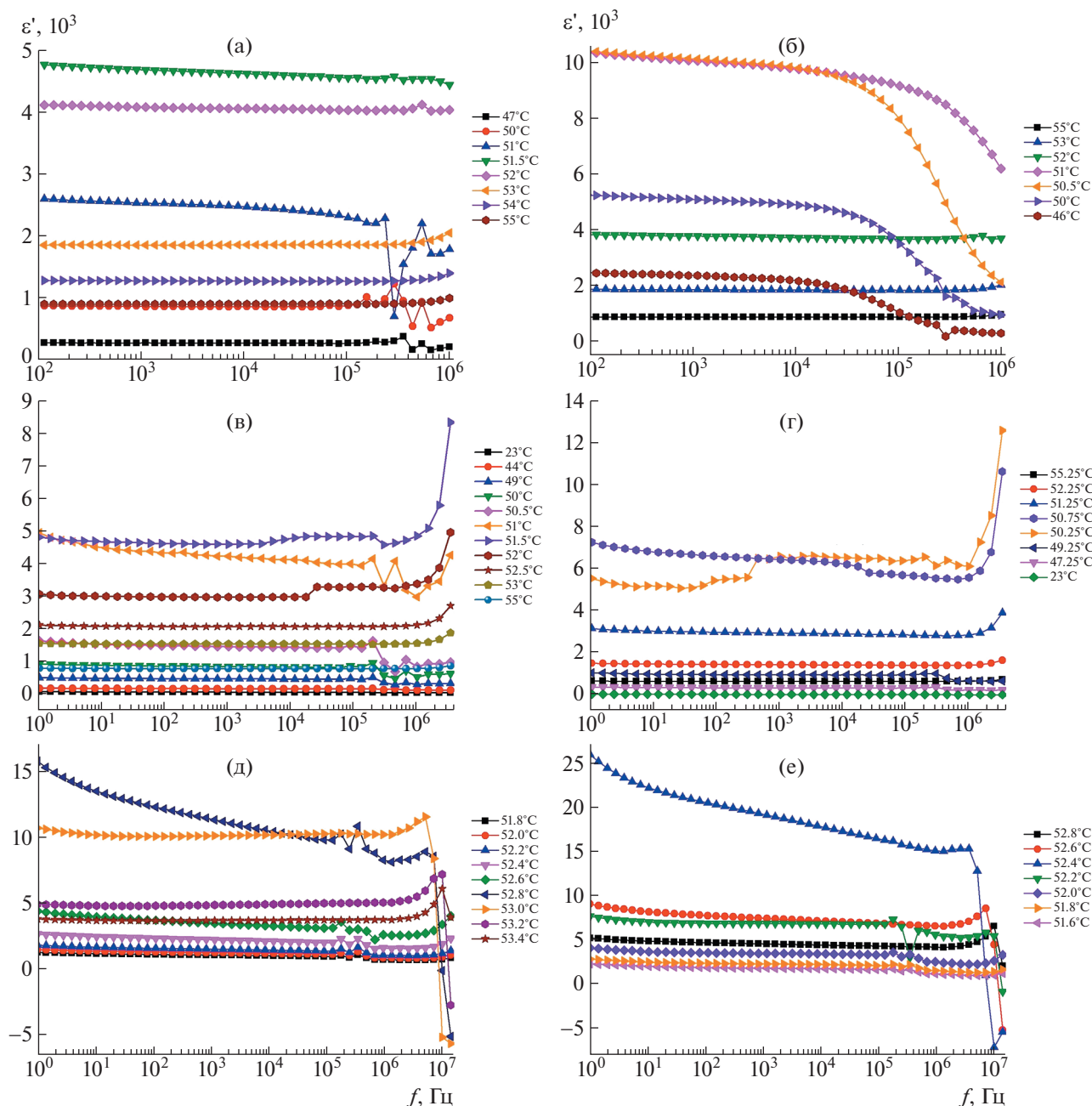


Рис. 3. Частотные зависимости $\epsilon'(\omega)$ для кристаллов TGS (а, б), TGS – TGS + Cr (в, г) и TGS + Cr (д, е) для режимов нагрева (слева) и охлаждения (справа).

рых время установления температуры составляло более часа, а интервал от 0.5 до 1°C. Ранее нами было замечено, что изменение интервала с 0.2 до 0.4°C смещает температуру максимума диэлектрической проницаемости в сторону уменьшения примерно на 0.5°C. Остальной сдвиг может определяться скоростью изменения температуры.

Чтобы уточнить особенности температурного диэлектрического отклика в окрестности ФП, рассмотрим частотные зависимости $\epsilon'(\omega)$ в режи-

мах нагрева (рис. 3а) и охлаждения (рис. 3б). Будем анализировать данные в той последовательности, в которой проводился эксперимент – от нагрева к охлаждению.

В чистом TGS в режиме нагрева для всех температур области ФП, представленных на рис. 3а, практически отсутствует зависимость ϵ' от частоты, а в режиме охлаждения (рис. 3б) слабая зависимость от частоты сменяется дисперсией дебаевского типа на частотах выше 10⁴ Гц для темпера-

тур $\leq 51^\circ\text{C}$, т.е. в сегнетофазе. Оба легированных кристалла обнаруживают значительные отличия от чистого TGS во всей частотной области и особенно в высокочастотной. Спектры кристалла TGS – TGS + Cr при температурах 51 и 51.5°C в низкочастотной области обнаруживают неустойчивый диэлектрический отклик, как будто в нем присутствуют два конкурирующих процесса, не находящихся в термодинамическом равновесии (рис. 3в). На частотах выше 10^6 Гц остается уже один процесс с резонансным откликом. Нечто подобное имеет место в кристалле TGS + Cr (рис. 3д). Важное различие двух примесных кристаллов состоит в том, что в TGS – TGS + Cr диэлектрический отклик растет с повышением частоты, а в TGS + Cr падает до отрицательных значений. Эти результаты позволяют заключить, что внесенные разным способом примеси формируют дефекты, которые по-разному взаимодействуют с основной решеткой кристаллов. В одном случае они создают образования, слабо взаимодействующие с решеткой, поэтому видим начало отклика резонансного типа, как в кристалле TGS – TGS + Cr (рис. 3в), а во втором – дефекты сильно связаны с решеткой и резонанс оказывается сильно демпфированным, как в кристалле TGS + Cr (рис. 3д).

В режиме охлаждения кристаллы с примесями демонстрируют частотное поведение ϵ' , идентичное режиму нагрева, но более выраженное с точки зрения зависимости от температуры. Важно, что в кристаллах чистого TGS в отличие от примесных на частотах выше 10^4 Гц появляется релаксационная дисперсия, что свидетельствует об ослаблении связи с решеткой некоторых дипольных групп за счет разогрева при высокой температуре, поэтому видим релаксационные процессы, которых не было в режиме нагрева.

Итак, сравнительное изучение температурной эволюции диэлектрических спектров трех кристаллов, измеренных при одинаковых частотах в диапазоне от 1 до 10^7 Гц, позволило обнаружить ряд особенностей, которые характеризуют динамику ФП в этих кристаллах и ее связь с дефектной структурой. Температурные зависимости $\epsilon'(T)$ и $\epsilon''(T)$ легированных кристаллов в обоих режимах измерений (рис. 1 и 2) указывают на существование областей вблизи ФП, в которых отражается влияние примесных дефектов кристаллической структуры. Разнятся максимальные значения диэлектрических проницаемостей и интервалы температур, в которых происходят ФП. Концентрация дефектов скорее всего сказывается на величине диэлектрического отклика. Оба содержащих примесь кристалла выращены из растворов с одинаковой концентрацией хрома, поэтому объемная концентрация примеси в целом в полосчатых кристаллах TGS – TGS + Cr оказывается ниже,

чем в TGS + Cr. Наибольшее число примесных дефектов содержат кристаллы TGS + Cr. А вот температурные интервалы ФП, по-видимому, в значительной степени определяются характером дефектов.

Частотные зависимости $\epsilon'(\omega)$ несут дополнительную информацию о динамике ФП. Уже в чистых кристаллах TGS видна температурная область раздела величиной $\Delta T = 0.5^\circ\text{C}$, которая определяется близкими значениями ϵ' при температурах 51.5 и 52°C в режиме нагрева. В режиме охлаждения $\epsilon'(\omega)$ различаются в пределах ошибки измерения во всей области частот, за исключением частот выше 10^5 Гц. Оба примесных кристалла также имеют температурные интервалы почти равных значений $\epsilon'(\omega)$, хотя в этих кристаллах присутствуют дополнительные особенности, которые легко объяснить присутствием конкурирующих дефектов. Влияние дефектов определяет, в том числе, смену механизмов дисперсии в легированных кристаллах.

Обобщая результаты экспериментов, заметим, что диэлектрический отклик легированных кристаллов ведет себя достаточно разнообразно и зависит как от самого присутствия примесей и способа их введения, так и условий проведения эксперимента (скорости и интервала изменения температуры). Поэтому происходящие изменения температурно-частотных характеристик в ближайшей окрестности ФП проблематично систематизировать и аналитически описать, можно только отметить, что имеют место те или иные процессы. Все это указывает лишь на то, что дефекты играют заметную роль в динамике ФП.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучены специфические особенности диэлектрических свойств классического сегнетоэлектрика TGS, которые связаны с точечными дефектами кристаллической решетки. Использован эмпирический метод исследования влияния дефектов структуры на диэлектрический отклик вблизи ФП для трех разных кристаллов: номинально чистого TGS, с однородным распределением примеси TGS + Cr и с примесной модулированной структурой TGS – TGS + Cr. Детальный анализ температурно-частотных зависимостей действительной ϵ' и мнимой ϵ'' частей комплексной диэлектрической проницаемости кристаллов позволил прийти к важному выводу о том, что примесь Cr^{3+} и способ ее введения в растущий кристалл оказывают заметное влияние на температурную динамику ФП. Несмотря на малую концентрацию, примесь заметно изменяет макроскопические характеристики в монокристаллических областях, причиной этому может быть ключевое расположение ионов хрома вдоль винтовой оси

второго порядка, продемонстрированное моделью примесного комплекса [16]. Полученная информация может быть полезной для описания и интерпретации диэлектрических спектров легированных кристаллов и идентификации типов дефектов и характеров их распределения при исследованиях в критической области ФП.

Авторы выражают благодарность за образцы кристаллов TGS с профильным распределением примеси хрома И.Ф. Кашевич, С.Е. Мозжарову, В.Н. Шуту.

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” при поддержке Минобрнауки.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Gonzalo J.A.* // Phys. Rev. 1966. V. 144. № 2. P. 662. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.144.662>
2. *Luter G.* // Phys. Stat. Sol. A. 1973. V. 20. № 1. P. 227.
3. *Batra A.K., Mathur S.C., Mansingh A.* // Phys. Status Solidi. A. 1983. V. 77. № 1. P. 399.
4. *Lhotska V., Fousek J., Neumann N.* // Phys. Status Solidi. A. 1990. V. 120. P. 273.
5. *Zhang J.* // Phys. Status Solidi. A. 2002. V. 193. № 2. P. 347.
6. *Лотонов А.М., Новик В.К., Гаврилова Н.Д.* // Вестн. МГУ. Сер. 3. Физика. Астрономия. 2006. № 3. С. 27.
7. *Овчинникова Г.И., Полякова И.Ю., Иванова Е.С. и др.* // ФТТ . 2015. Т. 57. № 3. С. 531.
8. *Alexandru H.V., Mindru C.* // Ferroelectrics. 2016. V. 505. P. 216. <https://doi.org/10.1080/00150193.2016.1258947>
9. *Alexandru H.V.* // Ferroelectrics. 2020. V. 558. № 1. P. 36. <https://doi.org/10.1080/00150193.2020.1735887>
10. *Pawlaczyk Cz., Luther G., Müser H.E.* // Phys. Status Solidi. B. 1979. V. 91. № 2. P. 627.
11. *Berbecaru C.* // Phys. Status Solidi. C. 2010. V. 7. № 5. P. 1440. <https://doi.org/10.1002/pssc.200983362>
12. *Иванова Е.С., Овчинникова Г.И., Гребенев В.В. и др.* // Кристаллография. 2020. Т. 65. № 5. С. 785. <https://doi.org/10.31857/S0023476120050082>
13. *Солошенко А.Н., Овчинникова Г.И., Пирогов Ю.А., Новик В.К.* // Микросистемная техника. 2003. № 6. С. 6.
14. *Струков Б.А., Леванюк А.П.* Физические основы сегнетоэлектрических явлений в кристаллах. М.: Наука: Изд. фирма “Физ.-мат. лит.”, 1995. 301 с.
15. *Шильников А.В., Федорихин В.А., Струков Б.А., Ратина Н.В.* // Кристаллография. 2004. Т. 49. № 3. С. 508.
16. *Иванова Е.С., Овчинникова Г.И., Еремеев А.П. и др.* // Кристаллография. 2019. Т. 64. № 5. С. 766. <https://doi.org/10.1134/S0023476119050084>
17. *Шут В.Н., Кашевич И.Ф., Вотмс Б.Э.* // Кристаллография. 2004. Т. 49. № 2. С. 253.
18. *Белугина Н.В., Гайнутдинов Р.В., Толстихина А.Л. и др.* // Кристаллография. 2015. Т. 60. № 4. С. 609.
19. *Гайнутдинов Р.В., Толстихина А.Л., Белугина Н.В. и др.* // Кристаллография. 2018. Т. 63. № 5. С. 766.
20. *Shut V.N., Mozharov S.E., Kashevich I.F.* Proc. book of IX Intern. Scient. Conf. Actual Problems of Solid State Physics, Minsk, 22–26 November 2021. V. 2. P. 91. http://apssp2021.site/files/APSSP-2021_Proceedings_Book_21.pdf
21. *Mytsyk B., Shut V., Demyanyshyn N. et al.* // Ukr. J. Phys. Opt. 2017. V. 18. № 1. P. 46.