

Влияние проводимости на диэлектрические характеристики кристалла триглицинсульфата в широком диапазоне частот

© Г.И. Овчинникова¹, И.Ю. Полякова¹, Е.С. Иванова², Р.В. Гайнутдинов²,
Н.В. Белугина², А.Л. Толстихина², В.В. Гребенев²

¹ Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
Москва, Россия

² Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН,
Москва, Россия

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

Измеренные в диапазоне частот от 10 до 10^{11} Hz диэлектрические спектры сегнетоэлектрического кристалла триглицинсульфата проанализированы на основе представлений о заметном вкладе проводящей компоненты в диэлектрический отклик сегнетоэлектриков. С помощью контактной сканирующей резистивной микроскопии в режиме отображения растекания получено изображение линзовидного сегнетоэлектрического домена в кристалле триглицинсульфата и измерены фоновые токи и токи на доменной границе (токи фона 10^{-14} А, токи на доменной границе 10^{-12} А). Показано, что учет вклада проводимости в диэлектрические спектры дает хорошее согласие с экспериментом и позволяет получить дополнительную информацию о температурной динамике доменной структуры.

1. Введение

В последние годы растет интерес к исследованию роли проводимости в предпереходных областях сегнетоэлектрических фазовых переходов [1,2]. Первые указания на присутствие проводимости вблизи сегнетоэлектрических фазовых переходов появились именно в диэлектрических спектрах некоторых сегнетоэлектриков, измеренных в диапазоне микроволн [3,4]. На температурных зависимостях диэлектрической проницаемости ϵ в непосредственной близости от фазового перехода (начиная с частот 10^9 Hz) обнаруживался провал величин ϵ до значений ниже уровня высокочастотного вклада ϵ_∞ и даже до отрицательных значений. Вопрос о природе этого явления остается открытым до сих пор. Считается, что вблизи фазового перехода „замедляется“ время релаксации, которое определяется моделью Дебая, наиболее адекватно описывающей диэлектрические спектры сегнетоэлектриков во всей области релаксационного отклика. Однако механизм наблюдаемого „замедления“ не совсем ясен. Отклонения от модели Дебая в этом подходе связывают с различными распределениями времен релаксации и описывают разными эмпирическими формулами [5]. Попытки привлечь к описанию особенностей микроволнового диэлектрического отклика проводящую компоненту в первое время можно было обосновать только косвенными свидетельствами. В настоящее время существует реальная возможность разрешить эту проблему с помощью атомно-силовой микроскопии (AFM). AFM позволяет не только обнаружить наличие проводимости, но и в некоторых режимах обозначить области, в которых имеет место проводимость [1].

В настоящей работе сделана попытка проанализировать роль проводимости в сегнетоэлектрическом фазовом переходе на примере сегнетоэлектрика триглицинсульфата (TGS) с помощью его диэлектрических спектров, измеренных в широком диапазоне частот, с

привлечением данных о наличии проводимости, полученных в результате специальных исследований динамики доменной структуры в AFM.

2. Экспериментальные установки и методики измерений

Диэлектрические спектры, т.е. температурно-частотные зависимости действительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости, измерялись в диапазоне частот от 10 до 10^{11} Hz и температур от комнатной до температуры фазового перехода. Использовались три установки для разных диапазонов частот. На низких частотах (до 10^6 Hz) измерения проводились методом импедансной спектроскопии на установке Novoterm-1200 с анализатором импеданса Alpha-AN. Комплексная диэлектрическая проницаемость монокристаллических образцов TGS измерялась при ступенчатом нагреве в условиях стабилизации температуры в интервале 293–330 К. Образцы вырезались в виде плоскопараллельных пластин размером 5×5 mm с толщиной 1 mm, в которых большие грани ориентировались перпендикулярно оси Y . В качестве электродов применялась серебряная паста. В микроволновом диапазоне использовались разные методики в зависимости от исследуемого диапазона частот. На частотах 10–50 GHz диэлектрическая проницаемость измерялась волноводным методом в режиме короткого замыкания, когда кристалл толщиной 4 mm, вырезанный по размеру волновода соответствующего сечения, размещался у короткозамкнутого конца волновода и фиксировалось изменение распределения поля в волноводе с кристаллом по отношению к ненагруженному волноводу [4]. Измерения диэлектрической проницаемости в частотном диапазоне 90–150 GHz проводились на субмиллиметровом спектрометре, построенном на основе лампы обратной волны [6]. Перестраиваемое

по частоте монохроматическое излучение распространялось в свободном пространстве в виде пучка диаметром 40 мм, формируемого диэлектрическими линзами, и падало нормально на плоскость образца сечением 10.70×12.43 мм с толщиной 5.22 мм. Прошедшее через образец излучение регистрировалось в оптико-акустическом приемнике. Расчет спектров $\epsilon'_m(\omega)$ и $\epsilon''_m(\omega)$ осуществлялся с помощью программного обеспечения „Epsilon 2001“. AFM-измерения выполнялись по методикам, описанным в [2].

Все эксперименты проводились на кристаллах TGS, выращенных в Институте кристаллографии РАН методом изотермического испарения при температуре, меньшей температуры фазового перехода T_c ($T < T_c$). TGS является одноосным сегнетоэлектриком с собственным сегнетоэлектрическим фазовым переходом второго рода при температуре 49°C и относится к сегнетоэлектрикам с водородными связями, в которых протонная подсистема оказывает существенное влияние на фазовый переход. Во всех методиках перед проведением измерений кристаллы отжигались при температуре 110°C в течение 2 h, и измерения проводились при ступенчатом увеличении температуры.

3. Результаты и их обсуждение

Диэлектрические спектры кристалла TGS, измеренные на низких частотах от 10 до 10^6 Hz при температурах от комнатной до температуры фазового перехода, представлены на рис. 1. Характерными особенностями этих спектров являются: 1) наличие низкочастотной релаксационной диэлектрической дисперсии на частотах вплоть до 10^5 Hz при температурах от комнатной до 36°C и ее отсутствие при более высоких температурах, включая температуру фазового перехода; 2) присутствие в диэлектрическом отклике на частотах порядка 10^6 Hz колебательной компоненты с явным увеличением амплитуды отклика при подходе к температуре фазового перехода (выше T_c колебательная компонента пропадает).

На рис. 2 представлены диэлектрические спектры, измеренные в диапазоне микроволн при двух характерных температурах (24 и 46°C), при которых поведение низкочастотных спектров различается. Заметим, что наблюдается хорошее количественное согласие значений ϵ' на высокочастотной границе низкочастотных спектров с низкочастотной границей микроволновых спектров, что указывает на отсутствие заметной дисперсии в интервале неисследованных частот. В диапазоне микроволн релаксационная диэлектрическая дисперсия также имеет место, но ее температурная динамика отличается от низкочастотной. Прежде всего в этом частотном диапазоне дисперсия имеет место при всех исследованных температурах вплоть до температуры фазового перехода. При комнатной температуре микроволновые диэлектрические спектры подобны низкочастотным при температуре 24°C , а спектры при температуре 46°C обнаруживают особенности, которые не характерны ни

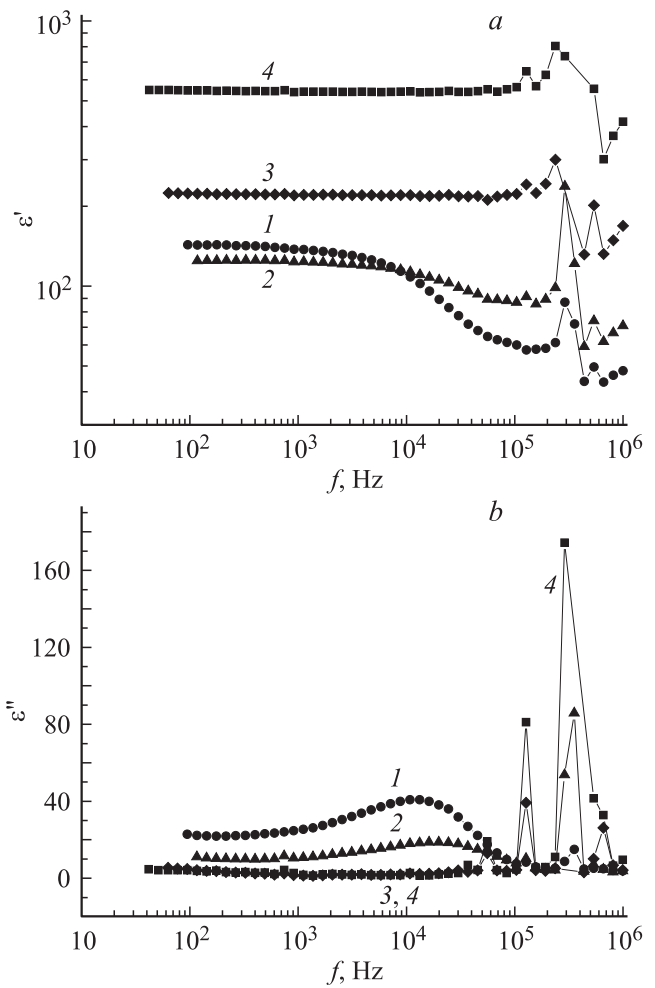


Рис. 1. Экспериментальные частотные зависимости ϵ' (a) и ϵ'' (b) при различных температурах. $T, ^\circ\text{C}$: 1 — 24, 2 — 35.8, 3 — 46, 4 — 49.1.

для низкочастотных спектров, ни для релаксационного диэлектрического отклика вообще. Начиная с частоты 10 GHz значение ϵ' резко падает, опускаясь на частоте 40 GHz ниже уровня ϵ_∞ . В некоторых кристаллах значения ϵ' были отрицательными.

Новую информацию о доменных границах позволяет получить контактная сканирующая резистивная микроскопия. Образец помещался на подложку с контактом в виде проводящего скотча, который выступал в качестве электрода. К нему прикладывалось напряжение смещения (10 V). В качестве второго электрода выступал проводящий зонд, через него фиксировался результирующий ток, протекающий через образец. Впервые в режиме отображения растекания нами было получено изображение линзовидного сегнетоэлектрического домена (рис. 3) в кристалле TGS [2]. Контраст на доменных стенках возникает за счет повышенной интенсивности тока в области границ (токи фона 10^{-14} А, токи на доменной границе 10^{-12} А). Ранее в литературе высказывались предположения о существовании заряжен-

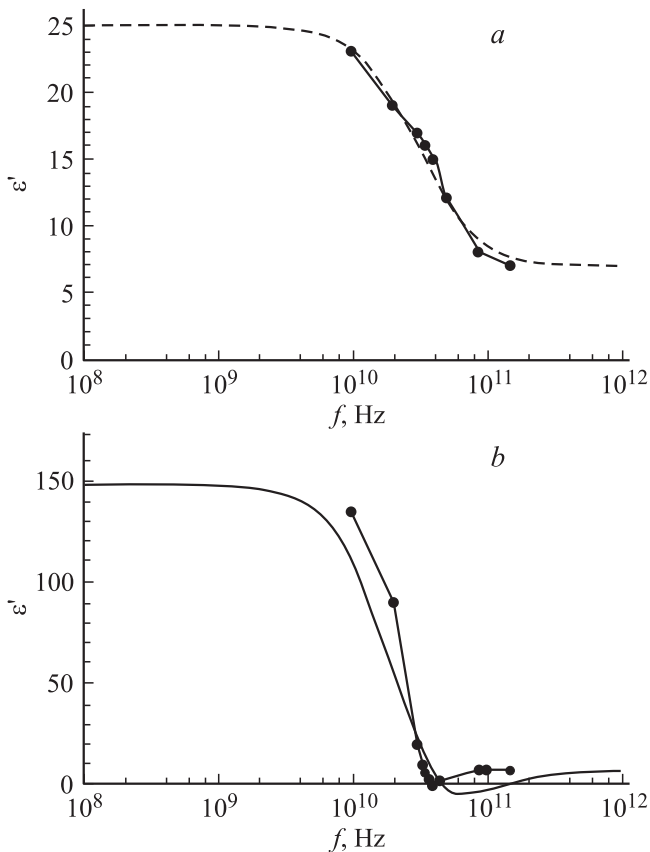


Рис. 2. Частотные зависимости ϵ' в диапазоне микроволн для температур 24 (a) и 46°C (b). Точки — эксперимент, штриховая линия — расчет по модели Дебая (первое слагаемое в (4)) с параметрами $\epsilon(0) = 25$, $\epsilon_\infty = 7$, $\tau_1 = 5 \cdot 10^{-12}$ s, сплошная линия — расчет по формуле (4) с параметрами $\epsilon(0) = 200$, $\epsilon_\infty = 7$, $\tau_1 = 8 \cdot 10^{-12}$ s, $\sigma_0 = 3.4 \cdot 10^{-3}$ ($\Omega \cdot \text{m}$) $^{-1}$, $\tau_2 = 2 \cdot 10^{-12}$ s.

ных доменных стенок [7]. На основании данных AFM можно сделать вывод, что доменные границы обладают повышенной проводимостью. По сравнению с проводимостью кристалла проводимость по доменным стенкам оказывается выше, что открывает возможность контроля локальной проводимости доменных стенок и построения соответствующих поверхностных распределений токов.

Обсуждение экспериментальных диэлектрических спектров сегнетоэлектрика TGS проведем, основываясь на представлении о присутствии в диэлектрическом отклике одновременно двух механизмов дисперсии, а именно релаксационного ориентационного механизма, характерного для диэлектриков, и механизма, связанного с проводимостью. Диэлектрический отклик ориентационной составляющей будем описывать моделью Дебая вращения диполей в вязкой среде, в которой зависимость диэлектрической проницаемости ϵ^* от частоты ω имеет вид

$$\epsilon^* = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon'(0) - \epsilon_\infty}{1 + i\omega\tau_1}, \quad (1)$$

а проводящей составляющей σ^* — моделью Друде движения носителей заряда в вязкой среде

$$\sigma^* = \frac{\sigma_0}{1 - i\omega\tau_2}. \quad (2)$$

Здесь $\epsilon'(0)$ и ϵ_∞ — статическая и высокочастотная составляющие диэлектрической проницаемости соответственно, σ_0 — не зависящая от частоты проводимость, τ_1 и τ_2 — время релаксации в моделях Дебая и Друде соответственно. Связь между ϵ^* и σ^* представляется следующим классическим выражением:

$$\epsilon^* = \frac{-i\sigma^*}{\epsilon_0\omega}. \quad (3)$$

После разделения действительных и мнимых частей уравнений получаем для ϵ' и ϵ'' частотные зависимости вида

$$\epsilon'(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon'(0) - \epsilon_\infty}{1 + \omega^2\tau_1^2} - \frac{\sigma_0\tau_2}{\epsilon_0(1 + \omega^2\tau_2^2)}, \quad (4)$$

$$\epsilon''(\omega) = \frac{(\epsilon'(0) - \epsilon_\infty)\omega\tau_1}{1 + \omega^2\tau_1^2} + \frac{\sigma_0}{\epsilon_0\omega(1 + \omega^2\tau_2^2)}. \quad (5)$$

Из выражений (4) и (5) видно, что вклад каждого из механизмов в диэлектрический отклик действительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости различен: вклады обоих механизмов в ϵ'' всегда положительны, а в ϵ' они входят с разными знаками, поэтому величина ϵ' может быть как отрицательной, так и положительной. Вдали от областей дисперсии ($\omega\tau < 1$), где диэлектрическая проницаемость не зависит от частоты, знак $\epsilon'(\omega)$ всегда будет определяться преобладающим вкладом основного механизма диэлектрического отклика, и наблюдение небольшого вклада неосновного механизма, даже с противоположным

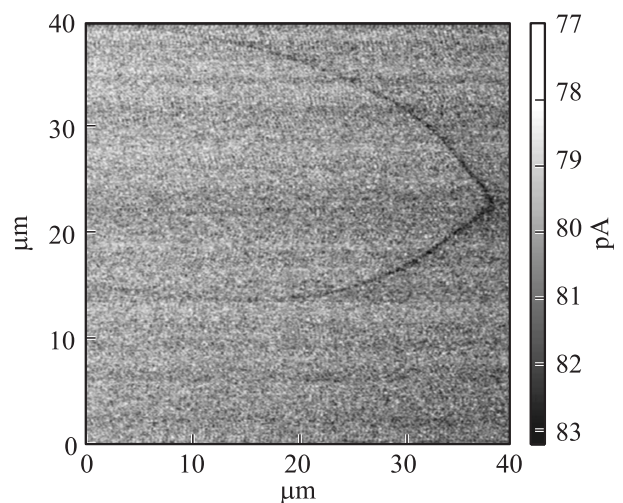


Рис. 3. Изображение линзовидного домена в кристалле TGS, полученное методом атомно-силовой микроскопии в режиме отображения сопротивления растекания.

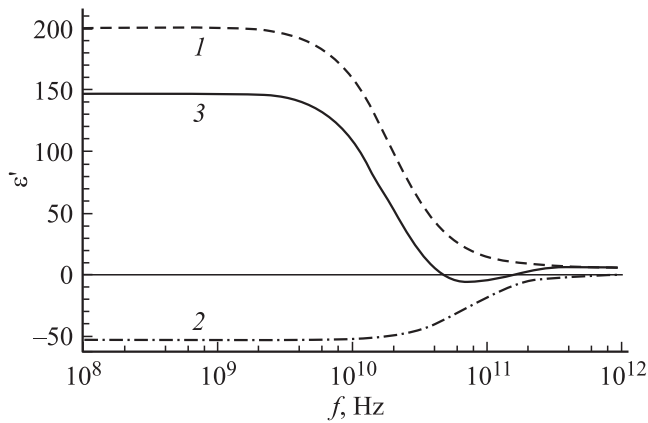


Рис. 4. Расчетные частотные зависимости ϵ' : 1 — по модели Дебая (первое слагаемое в (4)) с параметрами $\epsilon(0) = 200$, $\epsilon_\infty = 7$, $\tau_1 = 8 \cdot 10^{-12}$ s, 2 — по модели Друде с параметрами $\sigma_0 = 3.3 \cdot 10^{-3} (\Omega \cdot \text{m})^{-1}$, $\tau_2 = 2 \cdot 10^{-12}$ s, 3 — по формуле (4) с теми же параметрами.

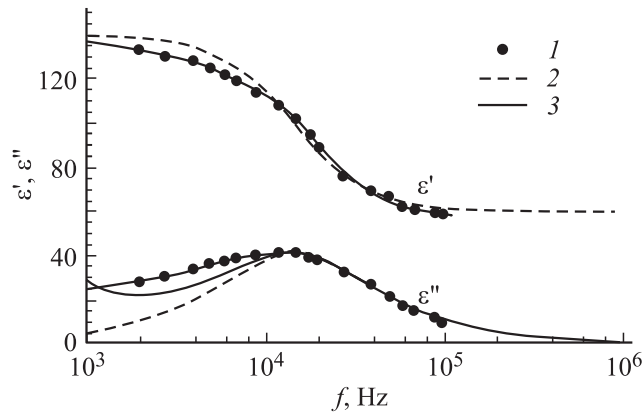


Рис. 5. Частотные зависимости ϵ' и ϵ'' для 24°C : 1 — эксперимент, 2 — расчет по модели Дебая с параметрами $\epsilon(0) = 140$, $\epsilon_\infty = 60$, $\tau_1 = 1 \cdot 10^{-5}$ s, 3 — по формулам (4) и (5) с параметрами $\epsilon(0) = 140$, $\epsilon_\infty = 60$, $\tau_1 = 1 \cdot 10^{-5}$ s, $\sigma_0 = 3.3 \cdot 10^{-3} (\Omega \cdot \text{m})^{-1}$, $\tau_2 = 2 \cdot 10^{-12}$ s.

знаком, может быть трудной задачей, если нет других доказательств его присутствия в спектре. В областях дисперсии ($\omega\tau \sim 1$), где вклад основного механизма падает с частотой, присутствие неосновного механизма может при определенных параметрах обоих механизмов дисперсии проявляться в виде максимума или минимума на фоне убывающего вклада основного механизма дисперсии. В качестве примера на рис. 4 представлены частотные зависимости ϵ' , рассчитанные отдельно для вклада дебаевской компоненты, проводящей компоненты и суммарного спектра для микроволнового диапазона. Расчет проведен для случая, когда дебаевский механизм является преобладающим, а его время релаксации взято большим времени релаксации Друде. Как видно из рис. 4, на высокочастотной границе суммарного спектра имеет место минимум, визуализирующий присутствие

отклика проводящей компоненты на фоне более быстро убывающего ориентационного отклика.

Применим этот подход сначала к расчету низкочастотных экспериментальных спектров. На рис. 5 представлены экспериментальные и расчетные частотные зависимости $\epsilon'(\omega)$ и $\epsilon''(\omega)$ при температуре 24°C . Можно видеть, что частотная зависимость $\epsilon'(\omega)$ хорошо аппроксимируется моделью Дебая с одним временем релаксации, в то время как $\epsilon''(\omega)$ обнаруживает большие отклонения от этой модели на низкочастотной границе. Поэтому был проведен расчет $\epsilon''(\omega)$ с учетом вклада проводящей компоненты по формуле (5). Значение σ_0 было взято из работы [8], в которой была измерена статическая (или по терминологии [9] сквозная) проводимость кристаллов TGS. С учетом данных AFM, согласно которым ток на доменных границах на два порядка выше фонового, была пересчитана и сквозная удельная проводимость, которая в расчетах составила $10^{-10} (\Omega \cdot \text{m})^{-1}$.

Перейдем теперь к расчету микроволновых спектров. Модель Дебая с одним временем релаксации служит хорошей аппроксимацией как для $\epsilon'(\omega)$ (рис. 2), так и для $\epsilon''(\omega)$ при температуре 24°C . Спектр при температуре 46°C можно было описать лишь с привлечением проводящей компоненты. В этом случае значение σ_0 , с помощью которого аппроксимирован спектр $\epsilon'(\omega)$, на несколько порядков больше значения статической проводимости. Более того, аппроксимация частотной зависимости $\epsilon''(\omega)$ при этой температуре также требует другого (на два порядка меньшего) значения σ_0 . Таким образом, эксперимент и его интерпретация с привлечением проводимости указывают на присутствие в сегнетоэлектрике двух типов проводимости: не зависящей от времени статической, или сквозной, и зависящей от времени — динамической, причем частотные (временные) вклады динамической проводимости в $\epsilon'(\omega)$ и $\epsilon''(\omega)$ имеют разный характер. Такого рода процессы рассматриваются как „пролетные эффекты“, характер частотных зависимостей которых определяется соотношением времени нахождения носителей заряда в квазисвободном состоянии (времени пролета) с периодом внешнего поля [10].

Несмотря на кажущуюся на первый взгляд нестыковку диэлектрической дисперсии низкочастотных и микроволновых спектров, они все же дают дополнительную информацию для понимания температурной динамики процессов упорядочения и разупорядочения структуры в кристаллах TGS. При низкой температуре и малой диффузии имеет место как низкочастотная, так и высокочастотная дисперсия, которые отражают процессы упорядочения структурных единиц вдоль внешнего поля. При этом наличие даже малой сквозной проводимости отражается в низкочастотных спектрах в виде дополнительных потерь на низкочастотной границе этих спектров и в их отсутствии в микроволновых спектрах из-за обратной зависимости от частоты. С ростом температуры увеличивается диффузия и растет число диполей, способных выстраиваться по полю, т.е. растет не зависящий от частоты диэлектрический отклик

системы и уменьшается дисперсия, которая исчезает при более высоких температурах, что видно из кривой при $\sim 36^\circ\text{C}$ (рис. 1). Таким образом, при высоких температурах количество диполей, выстраиваемых по полю, достаточно велико и низкочастотная дисперсия отсутствует. При этом в микроволновых спектрах проявляется присутствие динамической проводимости (отрицательна ϵ'). Возможно, это связано с тем, что с ростом температуры выше 35°C наблюдается измельчение доменной структуры: рост числа доменов и увеличение плотности доменных стенок. Последнее может быть причиной роста как сквозной, так и, особенно, динамической проводимости. При дальнейшем росте температуры число доменов и плотность доменных стенок могут достигнуть предельных значений, когда кристалл начнет избавляться от лишних „дефектов“, переходя в более равновесное состояние. Этот процесс проявляется в виде возрастающих резонансных колебаний на высокочастотной границе низкочастотных спектров и в виде минимума на температурно-частотной зависимости ϵ' в микроволновых спектрах. Этот минимум имеет место при некоторой температуре ниже точки фазового перехода, что можно рассматривать как косвенное указание на переход кристалла в квазиравновесное состояние. Конечно, приведенная картина динамики структуры требует дальнейшего исследования и подтверждения путем изучения как температурной динамики доменной структуры методом AFM, так и диэлектрических спектров с расширением диапазона в сторону меньших и больших частот. Дополнительная информация может быть получена сравнением спектров чистых и примесных кристаллов. И это является целью дальнейших исследований.

4. Заключение

Предложенный анализ диэлектрических спектров кристаллов TGS, измеренных в широком частотном и температурном диапазонах, позволяет расширить и углубить понимание динамики доменной структуры. Исследования показывают важность одновременного анализа и сопоставления низкочастотных и сверхвысокочастотных (микроволновых) диэлектрических спектров. Важную роль в подтверждении предложенного подхода играют исследования проводимости с помощью AFM, которые были использованы при расчете диэлектрических спектров.

Список литературы

- [1] Г.И. Овчинникова, Ю.Ф. Коростелева, А.Н. Сандалов. ФТТ **35**, 2542 (1993).
- [2] А.Л. Толстихина. Атомно-силовая микроскопия кристаллов и пленок со сложной морфологией поверхности. Автореф. докт. дис. Ин-т кристаллографии РАН, М. (2013). 36 с.
- [3] Л.П. Переверзева, Ю.М. Поплавко. Кристаллография **18**, 784 (1978).
- [4] Г.И. Дьяконов. Поверхностные и объемные диэлектрические СВЧ-характеристики триглицинсульфата. Автореф. канд. дис. МГУ, М. (1985). 24 с.
- [5] Ю.М. Поплавко, Л.П. Переверзева, И.П. Раевский. Физика активных диэлектриков. Изд-во ЮФУ, Ростов н/Д (2009). 480 с.
- [6] S.V. Danilova, E.S. Ivanova, A.K. Malyshkin, G.I. Ovchinnikova, Yu.A. Pirogov. Phys. Wave Phenom. **21**, 231 (2013).
- [7] A.K. Tagantsev, L.E. Cross, J. Fousek. Domains in ferroic crystals and thin films. Springer-Verlag, NY (2010). 821 p.
- [8] G.I. Ovchinnikova, N.D. Gavrilo. Ferroelectrics **167**, 129 (1995).
- [9] А.С. Богатин, И.В. Лисица, С.А. Богатина. Письма в ЖТФ **28**, 18, 61 (2002).
- [10] С.Д. Гвоздовер. Теория электронных приборов сверхвысоких частот. ГИТТЛ, М. (1956). С. 154.