

## Влияние изопропанола на сегнетоэлектрические свойства кристаллов триглицинсульфата

© С.Д. Миловидова, О.В. Рогазинская, А.С. Сидоркин, Х.Т. Нгуен, А.В. Быкова

Воронежский государственный университет,  
Воронеж, Россия

E-mail: sidorkin@phys.vsu.ru

Исследованы диэлектрические и переключаемые свойства кристаллов триглицинсульфата (TGS), выращенных из водного раствора с изопропанолом. Показано, что их поведение имеет черты, сходные с поведением как кристаллов TGS, облученных рентгеновскими лучами, так и кристаллов TGS, легированных *L*,  $\alpha$ -аланином.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 14-12-00583).

Одним из классических водорастворимых сегнетоэлектриков, широко используемых на практике в качестве чувствительного элемента пироприемников, является кристалл триглицинсульфата (TGS). Его применение обусловлено возможностью сохранения в сегнетоэлектрических кристаллах монокристаллического состояния в течение длительного времени, что достигается путем введения в них различного рода дефектов. Обычно указанные дефекты в кристалле TGS создаются в процессе выращивания (путем введения в раствор примесей внедрения или замещения) или при воздействии на кристалл электромагнитных квантов высоких энергий [1,2].

В работе [3] зафиксирована высокая униполярность кристаллов TGS, выращенных при отрицательных температурах, которая связывается с изменением водородных связей при таких температурах и формированием ростовых дефектов.

Изменить водородные связи в кристалле TGS можно и путем введения в водный раствор изопропанолового спирта ( $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ ), что должно приводить к изменению структуры и свойств кристаллов, выращиваемых из таких растворов.

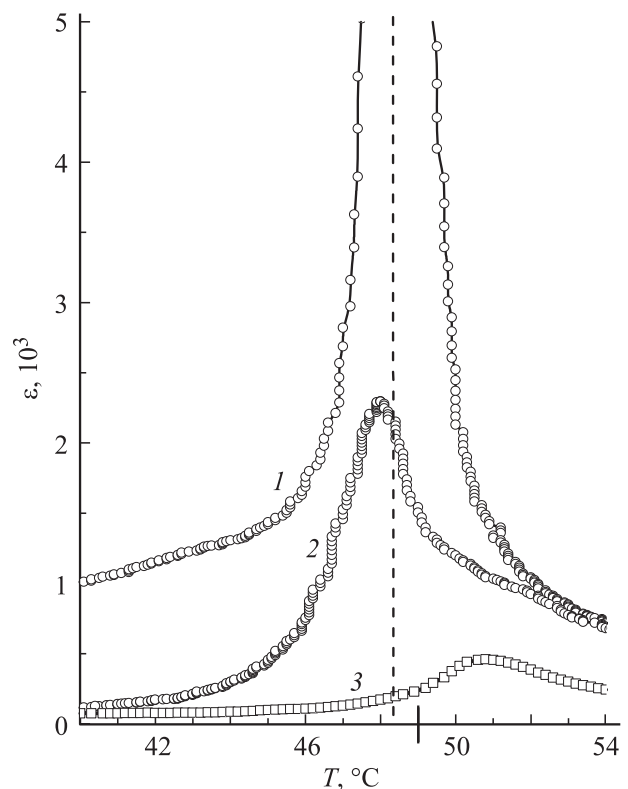
Ранее [4] нами было показано, что присутствие изопропанола в воде при выращивании кристалла TGS приводит к смещению температуры фазового перехода  $T_c$  вниз по шкале температур на  $0.5\text{--}1.0^\circ\text{C}$  в разных образцах. Значения диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  при этом во всем температурном интервале остались практически такими же, как у чистого TGS. Характерным для таких образцов является наличие мелких штриховых цепочек доменов одного знака на фоне униполярной матрицы другого знака, а также наличие двойных петель диэлектрического гистерезиса.

Аналогичные свойства (понижение  $T_c$ , наличие цепочек мелких доменов, двойная петля гистерезиса) наблюдаются в кристаллах TGS, облученных рентгеновскими лучами [2]. С другой стороны, молекулы изопропанола, как и молекулы *L*,  $\alpha$ -аланина, являются дипольными, поэтому для кристаллов TGS, выращенных из раствора с изопропанолом, можно ожидать определенное сход-

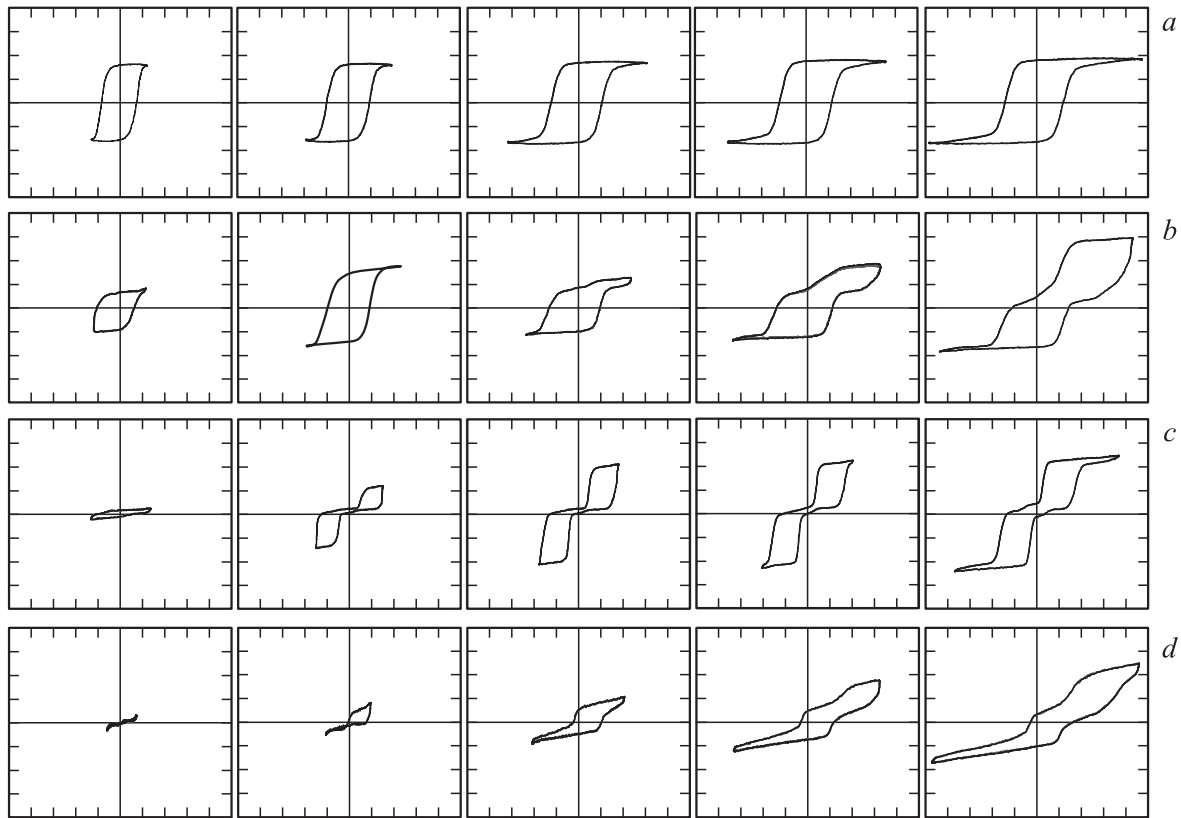
ство с поведением кристаллов TGS, легированных *L*,  $\alpha$ -аланином [1].

Целью настоящей работы является сравнение диэлектрических и переключаемых свойств кристаллов TGS, выращенных из водного раствора с изопропанолом, с образцами кристаллов TGS, облученных рентгеновскими лучами и выращенных с примесью молекул *L*,  $\alpha$ -аланина.

Для исследований были выращены кристаллы TGS при постоянной комнатной температуре ( $+23^\circ\text{C}$ ) при естественном испарении насыщенного водного раствора



**Рис. 1.** Зависимость диэлектрической проницаемости от температуры для различных образцов кристалла TGS: 1 — с изопропанолом, 2 — облученных рентгеновскими лучами, 3 — с примесью молекул *L*,  $\alpha$ -аланина.



**Рис. 2.** Формирование петель диэлектрического гистерезиса для различных образцов кристалла TGS: *a* — чистого, *b* — с изопропанолом, *c* — облученного рентгеновскими лучами, *d* — с примесью молекул *L*,  $\alpha$ -аланина. Значения полей (в V/cm) слева направо: *a* — 100, 300, 500, 850, 1000; *b* — 300, 450, 650, 900, 1200; *c* — 900, 950, 1000, 1400, 2500; *d* — 500, 1000, 2000, 2500, 3100.

с 20% содержанием изопропилового спирта из неконтролируемых точечных затравок (далее TGS + IPA). Для изучения влияния рентгеновского облучения использовались образцы чистого кристалла TGS, подвергнутые влиянию дозы рентгеновского облучения  $\sim 10^5$  R. Для сравнительного исследования образцов кристалла TGS с примесью молекул *L*,  $\alpha$ -аланина (5 mol.% в растворе) использовались кристаллы, выращенные по методике, описанной в работе [5].

Все готовые образцы для исследований имели вид плоских пластинок полярного *Y*-среза размером  $5 \times 5 \times 1$  mm с напыленными серебряными электродами. Исследования, проводимые на легированных или облученных образцах, контролировались аналогичными измерениями образцов чистого монокристалла TGS тех же размеров, что и образцы указанных кристаллов.

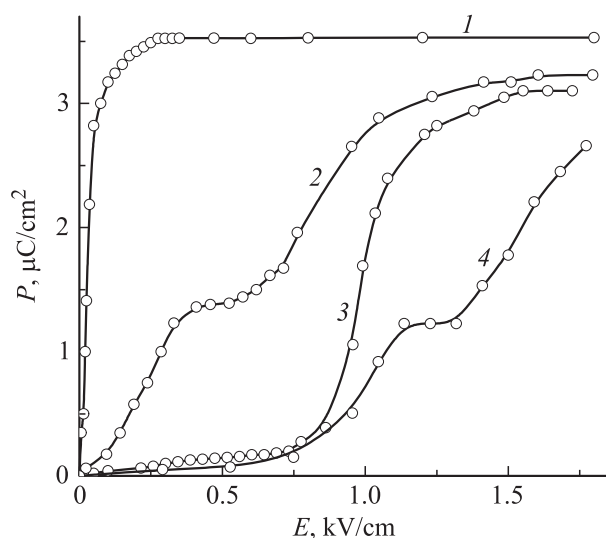
Температурные зависимости емкости и тангенса угла диэлектрических потерь приготовленных образцов исследовались с помощью цифрового моста LCR-meter 41R в слабом измерительном поле напряженностью  $\sim 5$  V/cm на частоте 1 kHz. Температура измерялась цифровым термометром с точностью 0.1 K.

Диэлектрическая нелинейность в сильных полях и петли диэлектрического гистерезиса изучались по стан-

дартным методикам. Погрешность измерений не превышает размера экспериментальных точек, приведенных на рисунках.

На рис. 1 показана температурная зависимость диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  для одного из образцов кристалла TGS с изопропанолом. Температура фазового перехода в нем оказывается равной  $+48.4^\circ\text{C}$ , значения  $\epsilon$  в максимуме достигают  $10^4$  (кривая 1 на рис. 1). Для образца кристалла TGS, облученного рентгеновскими лучами, точка Кюри  $T_c$  еще больше смещена вниз по шкале температур (кривая 2 на рис. 1) относительно  $T_c$  чистого кристалла TGS (жирный штрих на шкале температур при  $+49^\circ\text{C}$ ). В образцах кристалла TGS с примесью молекул *L*,  $\alpha$ -аланина  $T_c$  смещается, наоборот, в сторону более высоких температур на  $2^\circ\text{C}$  (кривая 3 на рис. 1), что согласуется с результатом других авторов [6].

Результаты исследований петель диэлектрического гистерезиса и полученная по этим данным зависимость поляризации от напряженности измерительного поля представлены на рис. 2 и 3 соответственно. В образцах кристалла TGS с изопропанолом обнаружено наличие небольших внутренних смещающих полей  $\sim 50$ – $100$  V/cm. Уже в малых полях петля гистерезиса



**Рис. 3.** Зависимость поляризации от напряженности переменного электрического поля для различных образцов кристалла TGS: 1 — чистого, 2 — с изопропанолом, 3 — облученных рентгеновскими лучами, 4 — с примесью молекул  $L$ ,  $\alpha$ -аланина.

зиса в кристаллах TGS + IPA несимметрична (рис. 2, *b*), в то время как для чистого кристалла TGS она является симметричной, начиная с малых полей и до насыщения (рис. 2, *a*). В образце кристалла TGS с изопропанолом петля гистерезиса становится насыщенной при 500 V/cm (рис. 2, *b*) и на зависимости поляризации от напряженности также наблюдается соответствующий участок насыщения (кривая 2 на рис. 3). Однако при дальнейшем росте напряженности измерительного поля петля диэлектрического гистерезиса начинает разворачиваться с одной стороны и возникает смещенная петля с перетяжкой.

После облучения образца кристалла TGS рентгеновскими лучами петля гистерезиса не разворачивается до 900 V/cm, а при дальнейшем росте поля сразу становится двойной, достигая насыщения при 1500 V/cm (рис. 2, *c*) и поляризация увеличивается незначительно (кривая 3 на рис. 3).

Некоторое сходство в формировании петли гистерезиса наблюдается для образца кристалла TGS + IPA и кристалла TGS с примесью молекул  $L$ ,  $\alpha$ -аланина (рис. 2, *d*). В последних образцах также появляется смещенная петля гистерезиса, но в значительно больших по величине полях (1000 V/cm). Поляризация с ростом напряженности достигает некоторого насыщения (кривая 4 на рис. 3). При дальнейшем увеличении поля петля гистерезиса начинает, как и в кристалле TGS с изопропанолом, разворачиваться с одной стороны и возникает смещенная петля с перетяжкой, которая в пределах измерительных полей не достигает насыщения.

Определенное сходство в изменении свойств для кристаллов TGS с изопропанолом с кристаллами, облученными рентгеновскими лучами, и кристаллами, легиро-

ванными  $L$ ,  $\alpha$ -аланином, можно попытаться объяснить следующим образом.

Наличие двойных петель с перетяжкой указывает на то, что молекулы изопропанола в кристалле TGS ведут себя как жесткие неориентируемые дефекты с двумя возможными ориентациями, которые фиксируют совпадающее с ними направление поляризации в окружающих доменах. Наличие преимущественной ориентации полярных молекул изопропанола в выращенном кристалле, созданное, например, их взаимодействием с фронтом кристаллизации, ведет к аналогичному формированию так называемого внутреннего поля смещения, которое создается в кристалле TGS полярными молекулами  $L$ ,  $\alpha$ -аланина [7].

## Список литературы

- [1] M. Lines, A. Glass. *Ferroelectrics and related materials*. Mir, M., (1981). 736 p.
- [2] Е.В. Пешиков. Радиационные эффекты в сегнетоэлектриках. Фан, Ташкент (1986). 138 с.
- [3] O.V. Rogazinskaya, S.D. Milovidova, A.S. Sidorkin, O.B. Yatsenko, A.N. Yuryev, Zh.D. Stekhanovaa. *Ferroelectrics* **307**, 251 (2004).
- [4] S.D. Milovidova, O.V. Rogazinskaya, A.S. Sidorkin, A.N. Popov, N.G. Popravko, O.B. Yatsenko, I.V. Pisklenov. *Ferroelectrics* **444**, 156 (2013).
- [5] С.Д. Миловидова, О.В. Рогазинская, А.С. Сидоркин, Е.В. Ионова, А.П. Кириченко, С.А. Бавькин. *Кристаллография* **55**, 875 (2010).
- [6] E.F. Keve, K.L. Bye, P.W. Whipps, A.D. Annis. *Ferroelectrics* **39**, 3 (1971).
- [7] B.M. Darinskii, A.S. Sidorkin, S.D. Milovidova. *Ferroelectrics* **142**, 45 (1993).