

Пироэлектрический, пьезоэлектрический и поляризационный отклики кристаллов глицин-фосфита с примесью глицин-фосфата

© В.В. Леманов, С.Г. Шульман, В.К. Ярмаркин, С.Н. Попов, Г.А. Панкова*

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

* Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук,
199034 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: lemanov@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 16 декабря 2003 г.)

Исследованы температурные зависимости пироэлектрического, пьезоэлектрического и поляризационного откликов кристаллов глицин-фосфита с различным содержанием примеси глицин-фосфата в интервале температур 120 ... 320 К. На основе полученных экспериментальных данных сделано заключение о наличии в этих кристаллах внутреннего поля смещения, направленного вдоль оси симметрии 2-го порядка. Установлено, что величина этого поля составляет 5 кВ/см. Высказано предположение об определяющей роли внутреннего поля смещения в формировании пироэлектрического и пьезоэлектрического откликов кристаллов в интервале температур 225 ... 280 К, значительно превышающих температуру сегнетоэлектрического фазового перехода в кристаллах номинально чистого фосфита глицина (224 К).

Работа выполнялась при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 02-02-17666), Программы поддержки ведущих научных школ (грант Президента РФ НШ-2168.2003.2) и Программы ОФН РАН.

Исследование кристаллов белковых аминокислот и их производных, многие из которых относятся к группам симметрии без центра инверсии, в том числе к полярным группам, и могут обладать пьезо-, пиро- и сегнетоэлектрическими свойствами, представляет интерес как для физики кристаллов, так и для биофизики (см. обзоры [1,2] и приведенные там ссылки). Обнаруженный недавно в кристаллах глицин-фосфита $(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}) \cdot \text{H}_3\text{PO}_3$ ($\text{Gly} \cdot \text{H}_3\text{PO}_3$) [3] при температуре около 224 К фазовый переход из параэлектрической фазы с симметрией C_{2h} в сегнетоэлектрическую фазу с симметрией C_2 делает интересным исследование кристаллов глицин-фосфита с примесью глицин-фосфата ($\text{Gly} \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$). Это следует из того, что кристаллы $\text{Gly} \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$, имеющие, как и кристаллы $\text{Gly} \cdot \text{H}_3\text{PO}_3$, при комнатной температуре centrosymmetric моноκлинную структуру C_{2h} , сохраняют эту структуру при охлаждении по крайней мере до 120 К и не проявляют пьезоэлектрических свойств в данном интервале температур [4].

1. Методика эксперимента

В настоящей работе исследовались монокристаллы, выращенные из насыщенных смесей водных растворов $\text{Gly} \cdot \text{H}_3\text{PO}_3$ и $\text{Gly} \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$, взятых в соотношении 90:10, 75:25, 60:40 и 10:90. Кристаллы выращивались при медленном охлаждении растворов от 25 до 8°C со скоростью 1 градус в сутки и имели объем около 1 см³. Рентгеноструктурный анализ кристаллов различного состава показывал исключительно структуру чистого глицин-фосфита для составов со стороны глицин-фосфита и, наоборот, чистого глицин-фосфата для составов со сто-

роны глицин-фосфата, что указывало на низкую взаимную растворимость компонентов в твердой фазе (по нашим оценкам, не более 0.1%). Наиболее детально исследовались пироэлектрические, пьезоэлектрические и диэлектрические свойства кристаллов, выращенных из растворов с соотношением компонентов 75:25.

Кристаллы $\text{Gly} \cdot \text{H}_3\text{PO}_3$ имеют при комнатной температуре пространственную группу моноκлинной системы $P2_1/a-C_{2h}^5$ [5]. Образцы для исследований пироэлектрических и диэлектрических свойств вырезались из монокристаллов в форме пластинок размером $8 \times 3 \times 0.2$ мм, ориентированных большей плоскостью перпендикулярно оси симметрии 2-го порядка. Проводящие электроны наносились из суспензии на основе мелкодисперсного серебра. Измерения осуществлялись в вакууме 10^{-5} бар в интервале температур 200 ... 293 К.

Измерения пироэлектрического отклика кристаллов проводились по методике ступенчатого воздействия инфракрасного излучения [6]. В качестве источника ИК излучений использовалась лампа накаливания с фильтром из кремния толщиной 0.2 мм. Напряжение, снимаемое с нагрузочного сопротивления $10 \text{ G}\Omega$, подавалось на вход операционного усилителя на основе микросхемы КР544-УД-1А с коэффициентом усиления по напряжению, равным единице, и регистрировалось с помощью электронного самопишущего прибора. В качестве иллюстрации на рис. 1 представлена типичная для исследованных кристаллов зависимость напряжения пироэлектрического отклика от времени после включения источника ИК излучения, полученная для кристаллов номинально чистого глицин-фосфита при температуре 210 К. Количественной характеристикой пироотклика в настоящей работе служило значение пироэлектриче-

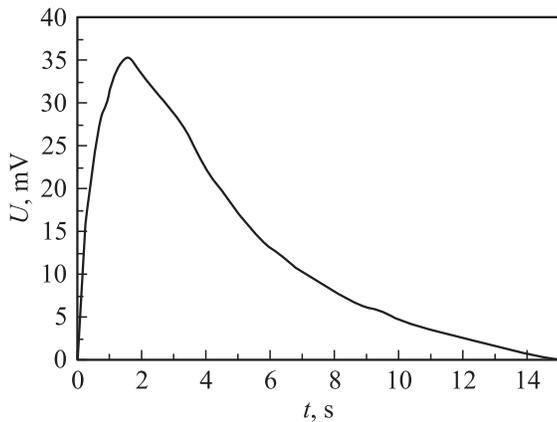


Рис. 1. Зависимость напряжения пироэлектрического отклика кристаллов номинально чистого глицин-фосфита от времени после включения источника ИК излучения. (210 К).

ского напряжения в максимуме, пропорциональное величине пироэлектрического коэффициента исследуемого материала [6].

Петли диэлектрического гистерезиса измерялись с помощью обычной схемы Сойера–Тауэра на частоте 50 Hz при подаче на образцы от внешнего источника постоянного напряжения смещения в интервале значений от 0 до ± 200 V. Диэлектрическая проницаемость (ϵ) и тангенс угла диэлектрических потерь ($\text{tg } \delta$) измерялись в диапазоне частот 1 kHz ... 1 MHz при амплитуде измерительного напряжения 4 V и 100 mV с помощью мостов E7–8 и E7–12 соответственно.

Интегральный пьезоэлектрический отклик кристаллов измерялся в интервале температур 120 ... 320 K на установке ядерного квадрупольного резонанса ИС-2 [4]. Исследуемый образец в виде набора мелких кристалликов помещался в конденсатор контура, на который подавались импульсы напряжения длительностью 4 μ s с радиочастотным заполнением с частотой 10 MHz при частоте следования импульсов 12 Hz и максимальной амплитуде напряжения на контуре около 4 kV; регистрация сигналов пьезоэлектрического отклика осуществлялась с помощью многоканального анализатора импульсов АИ-1024.

2. Экспериментальные результаты и их обсуждение

На рис. 2 приведены измеренные в одинаковых условиях температурные зависимости пироотклика кристаллов номинально чистого глицин-фосфита и глицин-фосфита с примесью глицин-фосфата; приведенные на этом рисунке данные, относящиеся к легированным кристаллам, получены на кристаллах, выращенных из водного раствора $\text{Gly} \cdot \text{H}_3\text{PO}_3$ и $\text{Gly} \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$ при соотношении компонентов 75 : 25. Видно, что введение примеси приводит к смещению пика пироотклика в сторону более

низких температур и уменьшению его интенсивности. Кроме указанного пика в кристаллах $\text{Gly} \cdot \text{H}_3\text{PO}_3$ с примесью $\text{Gly} \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$ в области температур, значительно превышающих температуру Кюри T_C (вплоть до 280 K), наблюдался соизмеримый с ним по величине пироотклик противоположной полярности. Предварительная поляризация кристаллов полем ± 10 kV/cm при снижении температуры от комнатной до 200 K не изменяла ни знака, ни величины пирооткликов. Это дает основание предположить, что в кристаллах глицин-фосфита с примесью глицин-фосфата имеется внутреннее поле смещения, подобное обнаруженному ранее в кристаллах природного колеманита [7] и несколько позже в кристаллах триглицинсульфата с примесью L-аланина [8] и в некоторых других материалах.

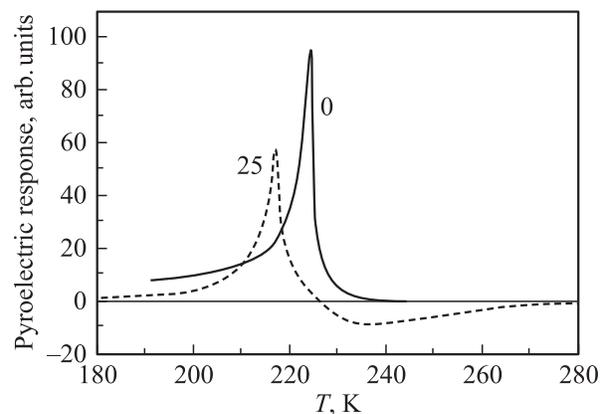


Рис. 2. Температурные зависимости пироотклика кристаллов номинально чистого глицин-фосфита (сплошная линия) и с примесью глицин-фосфата (штриховая линия). Цифрами у кривых обозначено процентное содержание примеси глицин-фосфата в исходном водном растворе.

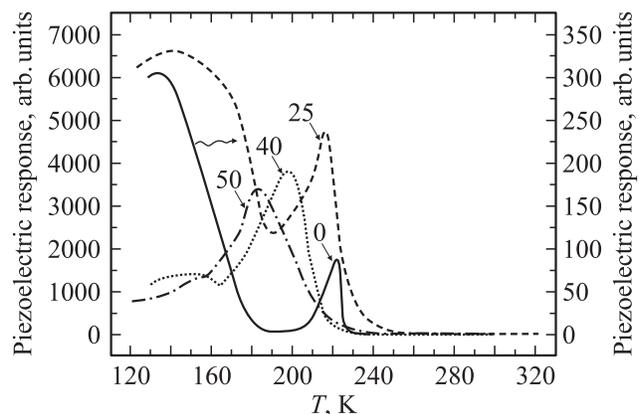


Рис. 3. Температурные зависимости пьезоотклика кристаллов номинально чистого глицин-фосфита и с различным содержанием примеси глицин-фосфата. Цифры у кривых те же, что и на рис. 2; шкала численных значений отклика для чистых кристаллов (в произвольных единицах) приведена на правой оси ординат, а для легированных — на левой.

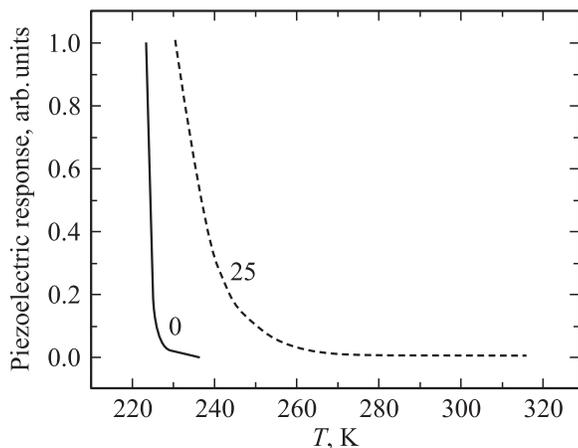


Рис. 4. Температурные зависимости пьезоотклика кристаллов номинально чистого и легированного кристаллов глицин-фосфита. Цифры у кривых те же, что и на рис. 3.

На рис. 3 приведены температурные зависимости интегрального пьезоотклика кристаллов $\text{Gly} \cdot \text{H}_3\text{PO}_3$, выращенных при различных концентрациях $\text{Gly} \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$ в исходном водном растворе (под интегральным пьезооткликом понимается полная интенсивность сигнала пьезоотклика, которая определяется как коэффициентом электромеханической связи, так и временем „звучания“ образца, т.е. временем затухания упругих колебаний). Видно, что при понижении температуры от температуры фазового перехода чистого $\text{Gly} \cdot \text{H}_3\text{PO}_3$ (224 К [3]) наблюдается немонотонная зависимость пьезоотклика от температуры. Кроме того, из рис. 3 следует, что при увеличении концентрации $\text{Gly} \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$ происходит смещение максимумов и минимумов этих зависимостей в сторону низких температур. Следует отметить также относительно малую величину пьезоотклика чистых кристаллов в сравнении с легированными, что можно объяснить большим затуханием упругих колебаний в чистых кристаллах.

На рис. 4 представлены температурные зависимости интегрального пьезоотклика (в относительных единицах) чистого и легированного кристаллов глицин-фосфита в области температур вблизи сегнетоэлектрического фазового перехода чистого $\text{Gly} \cdot \text{H}_3\text{PO}_3$, на которых отчетливо видно значительное расширение в сторону высоких температур температурного интервала пьезоотклика легированных кристаллов по сравнению с номинально чистыми. Возможные причины такого поведения будут рассмотрены далее.

На рис. 5, 6 приведены петли диэлектрического гистерезиса $P(E)$, измеренные на образцах номинально чистого и легированного глицин-фосфита соответственно. Из сопоставления этих зависимостей, измеренных при одинаковой температуре (220 К) в отсутствие и при наличии напряжения смещения различной полярности от внешнего источника, можно сделать вывод о наличии в кристалле глицин-фосфита с примесью глицин-фосфата

внутреннего поля смещения около 5 kV/cm , направленного параллельно кристаллографической оси C_2 . Это следует как непосредственно из резко асимметричной формы петли гистерезиса кристалла с примесью глицин-фосфата, измеренной без напряжения смещения, так и из наблюдаемого характера изменения формы петель диэлектрического гистерезиса при подаче на кристалл напряжения смещения различной полярности от внешнего источника. Так, приложение к верхнему электроду, непосредственно связанному с источником переменного напряжения в схеме Сойера–Тауэра, напряжения смещения отрицательной полярности, создающего в кристаллах поле $E_b = -3 \text{ kV/cm}$, приводит к значительно-

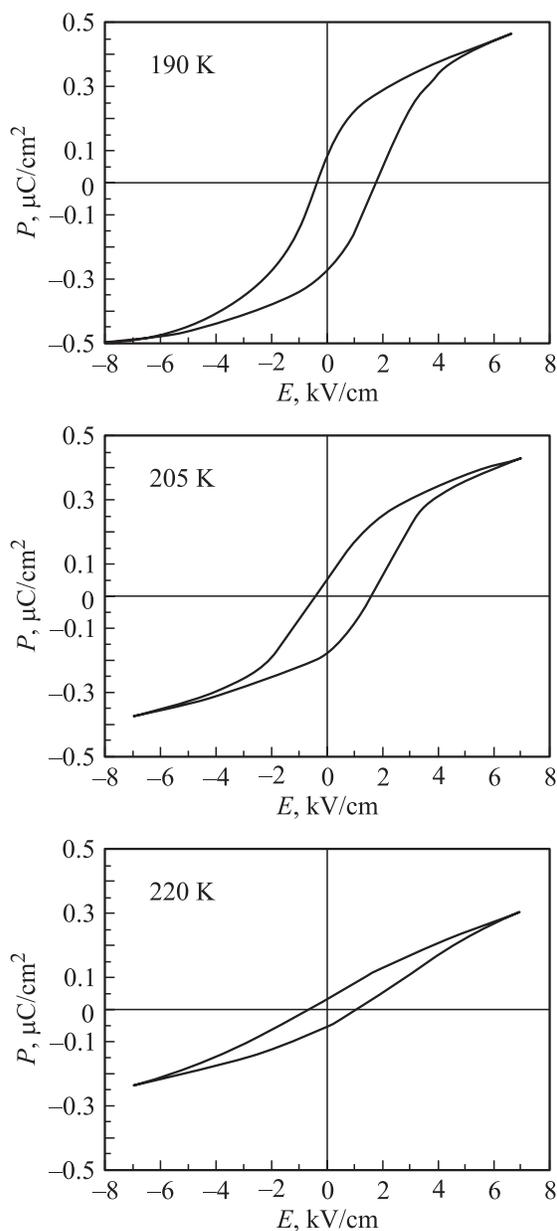


Рис. 5. Петли диэлектрического гистерезиса кристаллов номинально чистого глицин-фосфита на частоте 50 Hz при различных температурах.

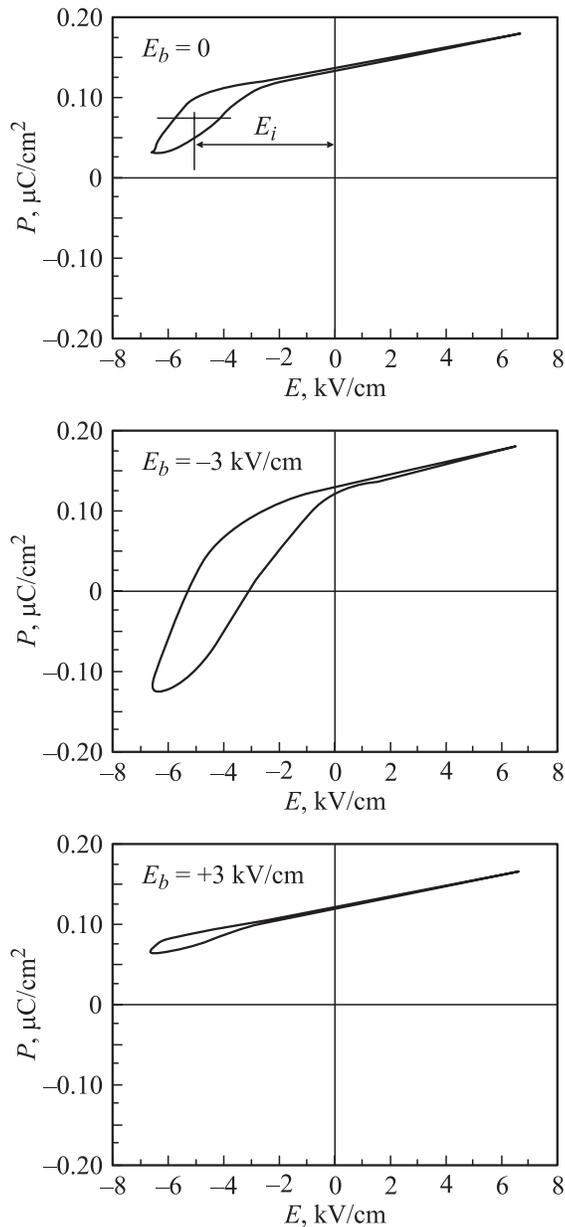


Рис. 6. Петли диэлектрического гистерезиса кристаллов глицин-фосфита с примесью глицин-фосфата (состав в растворе 75:25) при различных значениях поля смещения от внешнего источника E_b . Температура 220 К; частота измерительного напряжения 50 Hz. Знаками „+“ и „-“ обозначены направления поля E_b , параллельные и антипараллельные направлению внутреннего поля смещения E_i соответственно.

му возрастанию величины изменения поляризации под действием измерительного напряжения, в то время как напряжение смещения положительной полярности, создающее поле $E_b = +3$ kV/cm, приводит к уменьшению изменения поляризации. Это можно объяснить тем, что в первом случае поле смещения от внешнего источника направлено противоположно внутреннему полю в кристалле и частично компенсирует это поле. Во втором случае поле смещения от внешнего источника,

направленное в ту же сторону, что и внутреннее поле, складывается с этим полем, приводя лишь к дальнейшему насыщению поляризации зажатого внутренним полем смещения кристалла и подавлению процесса переключения поляризации под действием измерительного переменного напряжения. Следует отметить, что значительно меньшее, чем в кристаллах легированного глицин-фосфита, внутреннее поле смещения (не более 500 V/cm) имеется и в исследованных кристаллах чистого глицин-фосфита, о чем свидетельствует относительно небольшая асимметрия петель гистерезиса, приведенных на рис. 5, и что согласуется с приведенными в литературе данными [9]; наиболее вероятной причиной появления этого поля в номинально чистых кристаллах является наличие в них неконтролируемых примесей и дефектов.

На рис. 7, 8 приведены температурные зависимости диэлектрической проницаемости чистого и легированно-

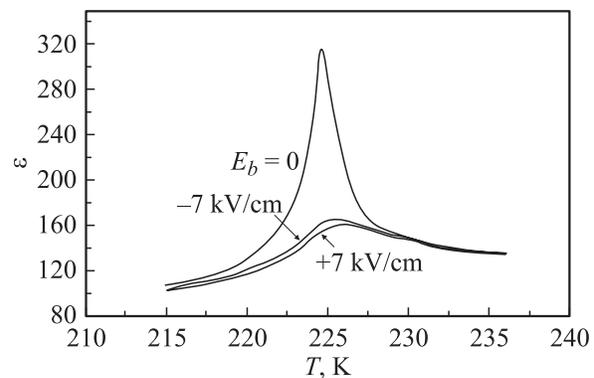


Рис. 7. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости кристаллов номинально чистого глицин-фосфита при различных напряженностях поля смещения от внешнего источника E_b . Частота измерительного напряжения 1 MHz, поле 5 V/cm. Знаки „+“ и „-“ обозначают то же, что и на рис. 6.

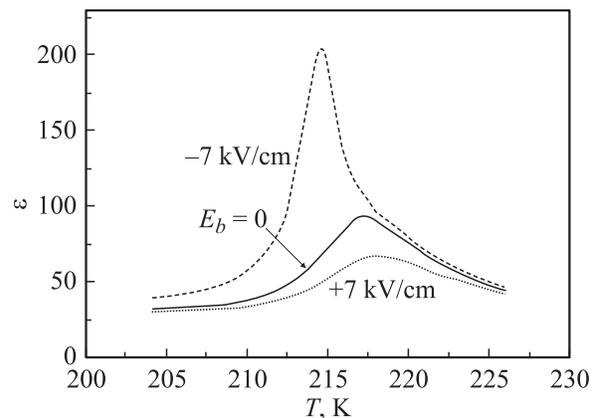


Рис. 8. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости кристаллов глицин-фосфита с примесью глицин-фосфата (состав в растворе 75:25) при различных напряженностях поля смещения от внешнего источника E_b . Условия измерения и обозначения у кривых те же, что и на рис. 7.

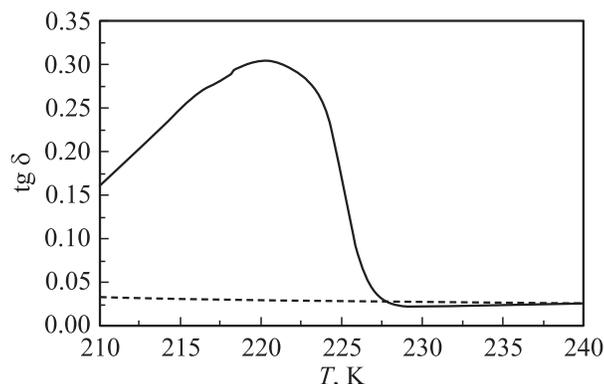


Рис. 9. Температурные зависимости $\text{tg } \delta$ кристаллов номинально чистого глицин-фосфита (сплошная линия) и с примесью глицин-фосфата (состав в растворе 60:40, штриховая линия). Частота измерительного напряжения 1 kHz, поле 200 V/cm.

го кристаллов глицин-фосфита, измеренные на тех же образцах без напряжения смещения от внешнего источника и при наличии напряжения смещения различной полярности. Видно, что приложение напряжения смещения к образцам чистого глицин-фосфита приводит к приблизительно одинаковому уменьшению ε в максимуме температурной зависимости для обеих полярностей напряжения (рис. 7), в то время как приложение напряжения смещения к кристаллам с примесью глицин-фосфата (рис. 8) дает существенно различные результаты при изменении его полярности: при ориентации внешнего поля против направления внутреннего поля смещения ($E_b = -7 \text{ kV/cm}$) величина пика ε возрастает, а при его противоположном направлении ($E_b = +7 \text{ kV/cm}$) — уменьшается.

Дополнительным свидетельством наличия сильного внутреннего поля в кристаллах с примесью глицин-фосфата могут служить приведенные на рис. 9 температурные зависимости $\text{tg } \delta$ чистого и легированного (состав 60:40) кристаллов глицин-фосфита, измеренные на частоте 1 kHz при амплитуде измерительного напряжения 4 V (т.е. при напряженности электрического поля 200 V/cm). Видно, что в отличие от чистых кристаллов, у которых величина $\text{tg } \delta$ резко возрастает при снижении температуры и достигает максимума при температуре, на несколько градусов ниже T_C , в легированных кристаллах величина $\text{tg } \delta$ сохраняет относительно низкие значения в исследованном интервале температур. С учетом отмеченного в [10] вклада молекулярных движений в сегнетоэлектрический фазовый переход в кристаллах глицин-фосфита, это можно объяснить тем, что внутреннее поле смещения в легированных кристаллах затормаживает указанные молекулярные движения, ответственные, по-видимому, за большие значения $\text{tg } \delta$ и отмеченное выше сильное затухание упругих колебаний в чистых кристаллах.

Таким образом, совокупность полученных результатов позволяет сделать вывод о наличии в кристаллах глицин-

фосфита с примесью глицин-фосфата сильного (около 5 kV/cm) внутреннего поля смещения, направленного вдоль кристаллографической оси C_2 . Можно предположить, что обнаруженное внутреннее поле смещения является причиной появления пиро- и пьезооткликов в кристаллах с примесью глицин-фосфата при температурах, значительно превышающих температуру сегнетоэлектрического фазового перехода, вызывая относительно небольшое, но достаточное для проявления пиро- и пьезоактивности кристаллов искажение кристаллической решетки глицин-фосфита в интервале температур от 225 до 280 K. Для экспериментальной проверки этого предположения необходимо проведение дополнительных исследований, в первую очередь, детального рентгеноструктурного анализа легированных кристаллов глицин-фосфита в указанном интервале температур.

Наличие в кристаллах $\text{Gly} \cdot \text{H}_3\text{PO}_3$ с примесью $\text{Gly} \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$ внутреннего поля смещения позволяет объяснить (по крайней мере, качественно) и отмеченное выше изменение знака пироотклика при переходе через температуру Кюри T_C . Как и в исследованных ранее кристаллах колеманита, в которых было обнаружено смещение петель гистерезиса в отсутствие внешнего поля смещения [7], в кристаллах триглицинсульфата с примесью *L*-аланина [8,11], в дейтерированном глицин-фосфите [12] и в керамике BaTiO_3 , легированной акцепторными примесями [13], причиной формирования внутреннего поля смещения E_i в легированных кристаллах глицин-фосфита являются, скорее всего, дефекты структуры, обладающие электрическим дипольным моментом и ориентированные определенным образом относительно кристаллографических осей. Наличие преимущественной ориентации дипольных дефектов связывается обычно с энергией их электрического и/или упругого взаимодействия с кристаллической решеткой [7,8,11–15]. В случае кристаллов $\text{Gly} \cdot \text{H}_3\text{PO}_3$ с примесью $\text{Gly} \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$ в качестве таких дипольных дефектов могут выступать комплексы, включающие в себя разнозаряженные и имеющие различную пространственную конфигурацию и размеры анионы $[\text{HPO}_3]^{-2}$ и $[\text{PO}_4]^{-3}$. Преимущественная ориентация этих дефектов, формируемых, скорее всего, в процессе выращивания кристаллов, создает в них при $T > T_C$ поляризацию P_i , которая при охлаждении кристалла ниже T_C складывается алгебраически со спонтанной поляризацией P_s , направленной вдоль оси симметрии C_2 , так что полная поляризация кристалла при $T < T_C$ составляет $P_\Sigma = P_i + P_s$, причем направления векторов P_i и P_s могут оказаться как параллельными, так и антипараллельными друг другу в зависимости от величины и соотношения энергий электрического и упругого взаимодействий [13].

На рис. 10 схематически показаны предполагаемые направления векторов \mathbf{P}_i , \mathbf{P}_s , \mathbf{P}_Σ и \mathbf{E}_i в исследуемых кристаллах и соответствующий им характер температурной зависимости пирокоэффициента dP/dT при температурах выше и ниже T_C . Обусловленная диполями

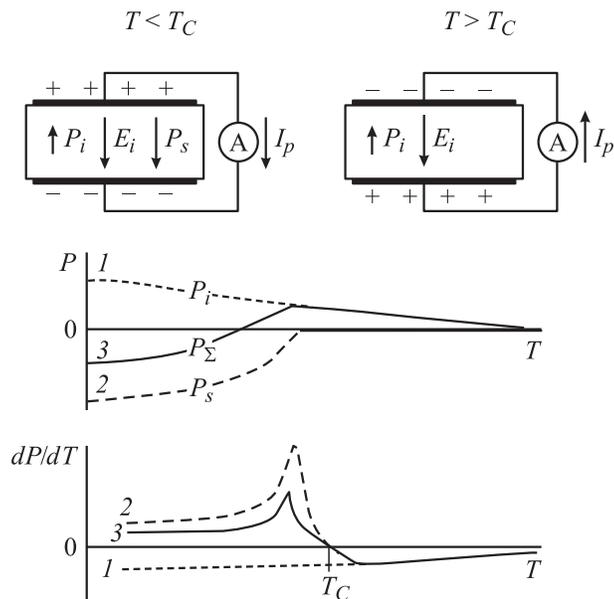


Рис. 10. Схематическое изображение кристалла глицин-фосфита с примесью глицин-фосфата в схеме измерения пироотклика и температурных зависимостей поляризации \mathbf{P} и пирокоэффициента dP/dT . \mathbf{P}_i — поляризация, обусловленная наличием в кристалле ориентированных диполей; \mathbf{E}_i — поле диполей (внутреннее поле смещения); \mathbf{P}_s — спонтанная поляризация; \mathbf{P}_Σ — полная (суммарная) поляризация. Знаками „+“ и „-“ обозначена полярность свободных зарядов на электродах. 1–3 — температурные зависимости P_i , P_s , P_Σ и их производных соответственно; I_p — пироток.

поляризация \mathbf{P}_i вызывает при $T > T_C$ (в силу непрерывности нормальной компоненты вектора электрической индукции $\mathbf{D} = \epsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P}$) перераспределение свободных зарядов между электродами кристалла, соединенными между собой при измерениях пироотклика через сопротивление нагрузки, так что поверхностная плотность зарядов на электродах σ оказывается равной $|P_i|$. При нагревании кристалла в результате воздействия на него ИК излучения абсолютная величина P_i уменьшается, и в измерительной цепи появляется пироток; при этом значение пироотклика, пропорционального dP_i/dT , относительно слабо меняется с температурой и для ориентации диполей, представленной на рис. 10, оказывается отрицательным при $T > T_C$. В случае антипараллельной (по отношению к P_i) ориентации вектора спонтанной поляризации \mathbf{P}_s , возникающей при охлаждении ниже T_C , и при $|\mathbf{P}_s| > |\mathbf{P}_i|$ знак пироотклика, пропорционального dP_Σ/dT , в области температур $T < T_C$ становится положительным.

Список литературы

[1] V.V. Lemanov. Piezoelectric materials: advances in science, technology and applications / Ed. by C. Galassi et al. Kluwer-Academic Publ. (2000).
 [2] V.V. Lemanov. Ferroelectrics **238**, 211 (2000).

[3] S. Dacko, Z. Czaplа, J. Baran, M. Drozd. Phys. Lett. A **223**, 217 (1996).
 [4] В.В. Леманов, С.Н. Попов, Г.А. Панкова. ФТТ **44**, 113 (2002).
 [5] M.-T. Averbuch-Pouchot. Acta Cryst. C **49**, 815 (1993).
 [6] M. Simhony, A. Shaulov. J. Appl. Phys. **42**, 3741 (1971).
 [7] H.H. Wieder. J. Appl. Phys. **30**, 1010 (1959).
 [8] P.J. Lock. Appl. Phys. Lett. **19**, 390 (1971).
 [9] R. Tchukvinskyi, R. Cach, Z. Czaplа, S. Dacko. Phys. Stat. Sol. (a) **165**, 309 (1998).
 [10] P. Morawski, M. Gramza, J. Goslar, W. Hilczer, J. Szczepanska, S.K. Hoffman. Ferroelectric Lett. **23**, 121 (1998).
 [11] E.T. Keve, K.L. Bye, P.W. Whipps, A.D. Annis. Ferroelectrics **3**, 39 (1971).
 [12] S. Dacko, Z. Czaplа. Ferroelectric Lett. **27**, 17 (2000).
 [13] G. Arlt, H. Neumann. Ferroelectrics **87**, 109 (1989).
 [14] А.П. Леванюк, В.В. Осипов, А.С. Сигов, А.А. Собынин. ЖЭТФ **76**, 345 (1979).
 [15] Н.И. Лебедев, А.П. Леванюк, А.С. Сигов. ЖЭТФ **85**, 1423 (1983).