

УДК 546.65.541

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ ТРИГЛИЦИНСУЛЬФАТА, ВЫРАЩЕННЫХ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ НИЖЕ 0°C

© 2004 г. Ж.Д. Стеханова, О.Б. Яценко, С.Д. Миловидова, А.С. Сидоркин,
О.В. Рогазинская, А.Н.Юрьев

Воронежский государственный университет

Кристаллы триглицинсульфата $(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ – ТГС выращены из водных растворов при температурах ниже 0°C. По результатам измерения пирозлектрических свойств определены значения спонтанной поляризации, обнаружено повышение точки Кюри T_c в этих кристаллах на 0,5-0,7°C по сравнению с данными для кристаллов ТГС, выращенных традиционным способом. Большие значения коэрцитивных полей E_c , уменьшение значений диэлектрической проницаемости ϵ в исследуемом интервале температур свидетельствует о жесткости доменной структуры кристаллов ТГС, выращенных при температурах ниже 0°C, что приводит к смещению точки Кюри в область более высоких температур.

ВВЕДЕНИЕ

Кристаллы триглицинсульфата – $(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ – ТГС при определенных условиях обладают сегнетоэлектрическими свойствами и являются перспективными материалами для твердотельной электроники [1]. Обычно эти кристаллы выращивают из водных растворов, а их свойства в значительной степени определяются водородными связями. Точка Кюри для кристаллов, выращенных при $T \geq 20^\circ\text{C}$, находится при 49°C. Она характеризует прочность связей в кристалле и их способность к формированию доменной структуры, определяющей сегнетоэлектрические свойства. Состояние водородных связей в кристаллах ТГС можно изменять за счет условий их роста, например, изменяя температуру раствора. При этом особый интерес представляет зарождение и рост кристаллов при тех температурах (вблизи 0°C и ниже), при которых водородные связи в воде и водных растворах могут претерпевать существенные изменения.

Наиболее чувствительными к состоянию водородных связей в кристаллах ТГС являются их сегнетоэлектрические свойства. Направленное изменение этих связей в процессе роста кристаллов позволяет получать сегнетоэлектрические материалы с заданными параметрами. Поэтому целью данной работы являлось изучение диэлектрических свойств кристаллов ТГС, выращенных при температуре ниже 0°C.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для выращивания кристаллов из водных растворов при $T < 0^\circ\text{C}$ необходимо знать координаты точки эвтектики на T-x проекции фазовой диаграммы соот-

ветствующей водной системы. Ранее [2-6] были определены точки эвтектики для некоторых бинарных водных систем, в частности “глицин-вода” $(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH} - \text{H}_2\text{O})$ и “триглицинсульфат-вода” $((\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O})$, с использованием специально разработанного для этого способа фракционного плавления льда в соответствующих растворах [6]. Этот способ позволяет определить концентрацию эвтектики в бинарной водной системе по характеру распределения концентрации вещества, растворенного в воде, по фракциям расплава для растворов разной исходной концентрации, а температуру эвтектики – по величине индукционного периода, определяющего время нагрева слитка льда от температуры его формирования до появления первых фракций расплава. Применение этого способа позволяет избежать тех трудностей, которые связаны с необходимостью установления равновесия в водной системе при $T < 0^\circ\text{C}$. В то же время, применение его к водным системам, для которых положения точек эвтектики надежно определены классическими способами [7], показывает хорошее совпадение с известными результатами. Его наиболее целесообразно применять для изучения водных систем со сложным ионно-молекулярным составом, к которым, например, относятся водные растворы аминокислот и их соединений. Проведенные исследования показали, что температура эвтектики в системе ТГС- H_2O составляет – 4°C, а концентрация ТГС – 11,75 масс. %.

Для выращивания кристаллов в качестве исходных использовали растворы ТГС заэвтектической концентрации – 16 масс %.

При снижении температуры раствора от +20°C до -5°C в нем происходит рост кристаллов ТГС с характерными гранями роста. Размеры кристаллов, отбираемых для исследований, составляли по соответствующим кристаллографическим осям X, Y, Z величины, например, 5, 12, 16 мм.

Из таких кристаллов вырезали образцы, имеющие форму прямоугольных пластин, в направлении перпендикулярном полярной оси толщиной 1мм и площадью 3 x 5 мм². Пироэлектрические исследования этих образцов проводили квазистатическим методом [1], петли диэлектрического гистерезиса снимали с помощью стандартной схемы Сойера-Тауэра [8]. Полученные данные сопоставляли с результатами, полученными для аналогичных образцов ТГС, выращенных при T ≥ 20°C по стандартным методикам.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты рентгенофазового анализа, представленные на рис. 1 показывают, что в исследуемом интервале температур роста кристаллов ТГС (от -5 до +20°C) их кристаллическая структура не изменяется.

Пироэлектрические исследования образцов кристалла ТГС, выращенного при температуре ниже 0°C показали достаточно высокие значения пирокоэффициента как при комнатных температурах (γ ~ 70 ÷ 100 CGSE), так и в максимуме (γ ~ 600 ÷ 1000 CGSE). Особенностью этих кристаллов является то, что пироэлектрический эффект заканчивается при темпе-

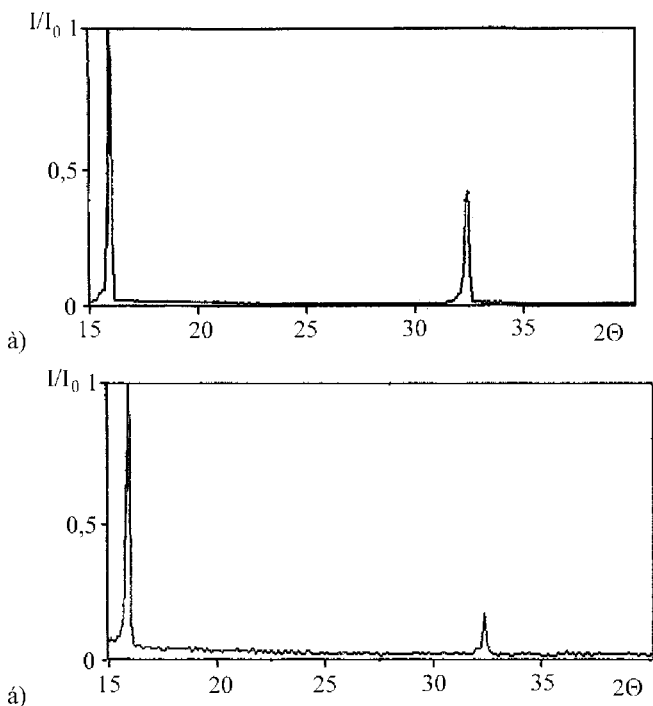


Рис.1. Дифрактограммы кристаллов ТГС: а) выращенных при T=20°C; б) выращенных при T= -5°C.

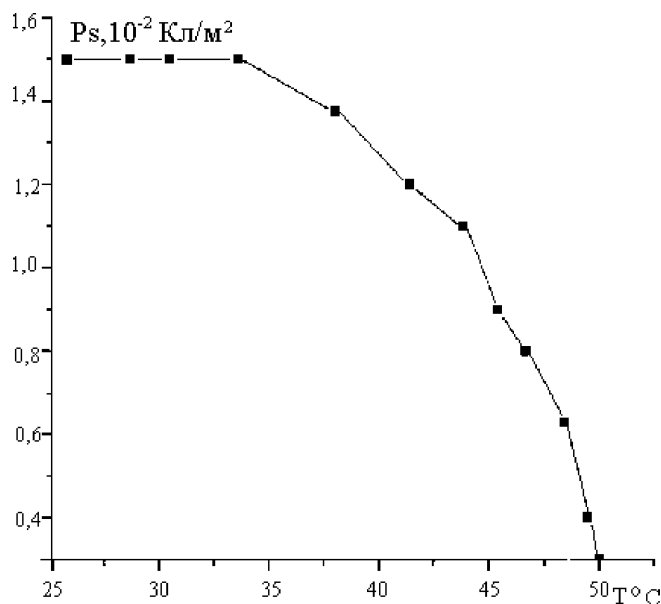


Рис.2. Зависимость спонтанной поляризации Ps от температуры для образца кристалла ТГС, выращенного при T -5° С.

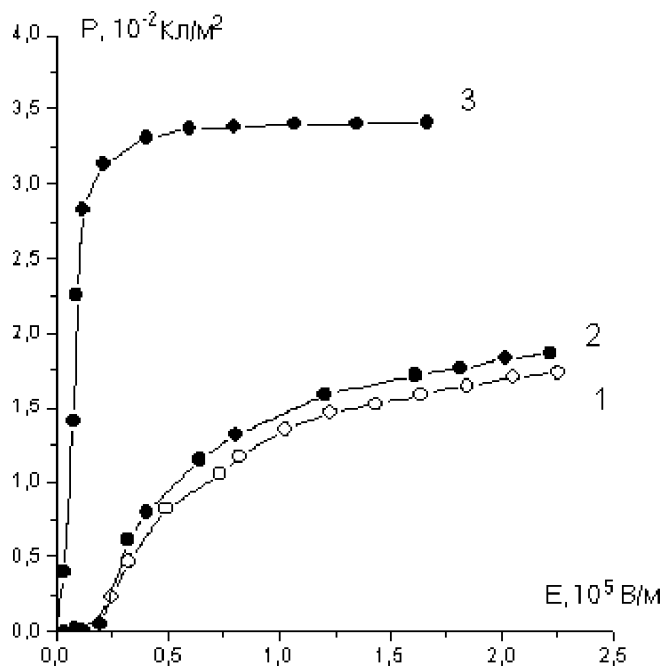


Рис. 3. Зависимость поляризации от напряженности внешнего электрического поля для образцов кристаллов ТГС, выращенных при разных температурах: 1, 2 – T_{роста} = -5°С; 3 – T_{роста} = 20 °С.

ратурах, превышающих точку Кюри обычных кристаллов ТГС на 2 – 3 градуса. Значения макроскопической поляризации P, рассчитанные по пироэлектрическим измерениям (P ~ 1,7 × 10⁻² Кл/м²), близки к значениям спонтанной поляризации, определенным по петлям диэлектрического гистерезиса. Насыщение петель гистерезиса достигается в

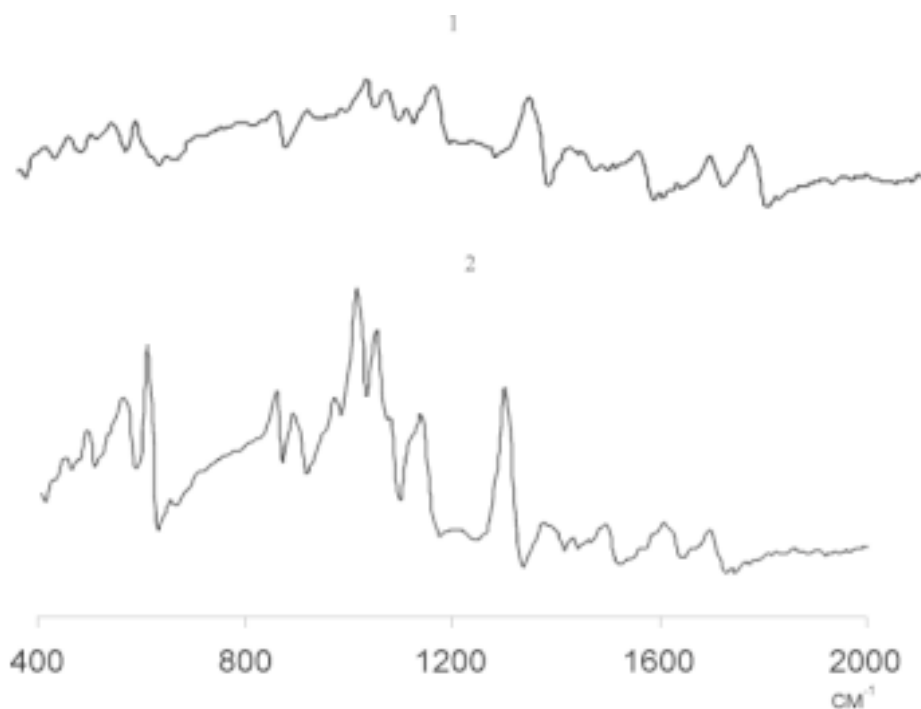


Рис.4. ИК-спектры отражения монокристаллов ТГС: 1) выращенных при $T=20^{\circ}\text{C}$; 2) выращенных при $T= -5^{\circ}\text{C}$.

достаточно больших полях $\sim 3 \times 10^5$ В/м. Коэрцитивные поля имеют большие значения ($\sim 400 \times 10^2$ В/м).

На рис. 2 представлена температурная зависимость спонтанной поляризации для одного из образцов кристалла ТГС, выращенного при температуре -5°C . Петли диэлектрического гистерезиса имеют обычный вид с небольшим смещающим полем. Следует отметить, что петли гистерезиса исчезают при $+50^{\circ}\text{C}$, что выше температуры фазового перехода для обычных кристаллов ТГС (49°C).

Изменение поляризации образцов кристалла ТГС, выращенного при температуре ниже 0°C , с ростом амплитуды измерительного поля показано на рис. 3 (кривые 1 и 2). В отличие от обычного кристалла ТГС до полей $\sim 200 \times 10^2$ В/м поляризация отсутствует. При таких амплитудах измерительного поля в образцах обычного кристалла ТГС уже достигается насыщение поляризации (кривая 3 рис.3).

Затягивание пьезоэлектрического эффекта в парафазу, большие значения коэрцитивных полей, описанная выше зависимость поляризации от амплитуды измерительного поля свидетельствует о жесткости доменной структуры кристаллов ТГС, выращенных при температуре ниже 0°C .

Это подтверждается и уменьшением значений диэлектрической проницаемости ϵ для всех исследованных температур от комнатных до $\sim 55^{\circ}\text{C}$. В точке фазового перехода ϵ имеет значения от 700 до 3000 для разных образцов, в то время как для обычного контрольного кристалла ТГС ($T_{\text{роста}} = 20^{\circ}\text{C}$) значе-

ния ϵ в максимуме составляют $50000 \div 70000$. Необходимо подчеркнуть, что точка Кюри кристаллов, выращенных при низких температурах, превышает T_c обычного ТГС на $0,5 \div 0,7^{\circ}\text{C}$.

ИК-спектры отражения кристаллов ТГС, выращенных традиционно и при $T < 0^{\circ}\text{C}$ (рис.4.) в основном сходны. Это говорит о том, что их химический состав одинаков. Имеется небольшой сдвиг характерных пиков в коротковолновую область для кристаллов, выращенных при $T < 0^{\circ}\text{C}$, что может быть связано с упрочнением водородных связей в низкотемпературных кристаллах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что снижение температуры роста кристаллов ТГС в водных растворах существенно изменяет их диэлектрические свойства. Полученные результаты могут быть связаны с изменениями структуры воды, происходящими вблизи 0°C . При этих температурах сетка водородных связей в воде и водных растворах становится более жесткой, число неразорванных водородных связей увеличивается, что приводит к закреплению доменов и как следствие, к увеличению T_c .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лайнс М. Гласс А. Сегнетоэлектрики и родственные им материалы. М. Мир. 1981.-736с.
2. О.Б. Яценко, И.Г. Чудотворцев, А.А. Федорец, Д.Л. Котова, И.А. Попова. Выращивание кристал-

лов различных хлоридов металлов в водных системах при низких температурах // Неорганические материалы, 2001. – Т.37, № 5. – С. 617-621.

3. *О.Б. Яценко, И.Г. Чудотворцев* Кристаллизация и плавление льда в водно-солевых системах // Неорганические материалы, 2002. – Т.38, № 9. – С.1079–1086.

4. *И.Г. Чудотворцев, И.А. Попова, А.А. Федорец, О.Б. Яценко.* Исследование фазовых диаграмм систем “вода-глицин”, “вода-триглицинсульфат” методом фракционного плавления // Труды VIII Региональной конференции “Проблемы химии и химической технологии” 21-22.09.2000 г. – Воронеж, 2000. – С.230-233.

5. *O.B. Yatsenko, I.G. Chudotvortsev, I.A. Popova, Zh.D. Stekhanova, E.V. Savitskaya, D.L. Kotova, V.F. Selemeney.* Growth of TGS crystals from aqueous solution at $T < 0^{\circ}\text{C}$ // Forth International Conference Single Crystal Growth and Heat & Mass Transfer. Obninsk, 2001. V.1. – P. 183-188.

6. *О.Б. Яценко, Д.Л. Котова, А.А. Федорец, И.Г. Чудотворцев* Особенности кристаллизации и плавления компонентов в водных растворах // Конденсированные среды и межфазные границы, 1999. – Т.1, № 4. – С.328-333.

7. Справочник химика. Т.3. – М.,-Л.: “Химия”, 1973. – 656 с.

8. *Желудев. И.С.* Основы сегнетоэлектричества. – М., Атомиздат. 1973г.-472с.