

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ ТГС, ВЫРАЩЕННЫХ ИЗ ВОДНОГО РАСТВОРА С ИЗОПРОПИЛОВЫМ СПИРТОМ

© 2012 г. С.Д. МИЛОВИДОВА, О.В. РОГАЗИНСКАЯ, А.С. СИДОРКИН,
А.Н. ПОПОВ, Н.Г. ПОПРАВКО, О.Б. ЯЦЕНКО

Воронежский государственный университет
e-mail: sidorkin@phys.vsu.ru

Свойства кристаллов, выращиваемых из водных растворов, определяются не только качеством солей и специально вводимых примесей, но состоянием самой воды и водородных связей в ней.[1]. Природа воды чрезвычайно сложна и пока еще далеко не разгадана, вода самое аномальное из всех известных веществ. Водородные связи в ней непрерывно образуются и рвутся, причем эти процессы протекают кооперативно в пределах короткоживущих (пикосекунды) групп молекул воды, называемых «мерцающими кластерами». В других моделях вода рассматривается как непрерывная сетка водородных связей с пустотами, в которых размещаются молекулы, не образующие связей с молекулами каркаса. Все это объясняет высокую степень подвижности жидкой воды и ее низкую вязкость. Поэтому вода служит одним из самых универсальных растворителей [2].

Одним из классических водородосодержащих сегнетоэлектриков, широко используемых на практике в качестве чувствительных элементов пироприемников, является кристалл триглицинсульфата (ТГС). При этом важным является возможность сохранения в таких кристаллах монокристаллического состояния в течение длительного времени и при отсутствии внешнего поля, что достигается путем создания в кристаллах различного рода дефектов. Дефекты, обычно, создаются в кристалле ТГС в процессе выращивания (введение в раствор примесей внедрения или замещения) или путем воздействия на кристалл электромагнитных квантов высоких энергий [3].

Целью настоящей работы явилось исследование свойств кристаллов ТГС, выращенных из водного раствора с изопропиловым спиртом (или изопропанолом) ($\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$). Все спирты геометрически подобны молекуле воды. Их можно рассматривать как производные воды (H-O-H), в которых один атом водорода замещен на органическую функциональную группу (R-O-H). Молекула изопропанола имеет дипольный момент, равный 1,66 D. Изопропанол хорошо смешивается с водой во всех соотношениях. С ростом концентрации, например, изопропанола (ИПС) в воде температура замерзания уменьшается до -57°C при 90 % содержании ИПС [4]. В водных растворах спиртов происходит изменение водородных связей, что должно приводить к изменению структуры и свойств кристаллов, выращенных из таких растворов.

Исследования настоящей работы проводились на кристаллах ТГС, выращенных при постоянной комнатной температуре $+23^\circ\text{C}$ при естественном испарении насыщенного водного раствора с 20 % содержанием изопропилового спирта из неконтролируемых точечных затравок (в дальнейшем ТГС+ИПС). Кристаллы ТГС+ИПС имели ярко выраженные грани роста обычного ТГС. Скорость роста по направлению спонтанной поляризации была максимальной, немного меньше по оси X и совсем небольшой – по оси Z. Размеры выращенного кристалла по осям X, Y, Z составляли соответственно: 28, 23 и 5 мм. Из кристалла выпиливался брусок вдоль полярного направления, который затем раскалывался по плоскости спайности на плоские пластинки толщиной ~ 1 мм и площадью ~ 25 мм². Electroдами служило серебро, напыленное в вакууме.

Диэлектрические исследования проводились с помощью цифрового моста LCR 41R в слабом измерительном поле амплитудой 5 В/см и частотой 1 кГц. Температура измерялась цифровым термометром с точностью 0,1 К. Все результаты записывались и обрабатывались на ПК. Диэлектрическая нелинейность в сильных полях и петли диэлектрического гистерезиса изучались по стандартным методикам. Все исследования контролировались аналогичными измерениями образцов чистого монокристалла ТГС, представляющих собой пластинки полярного У – среза приблизительно тех же размеров, что и образцы кристалла ТГС+ИПС. Погрешность измерений не превышает размера экспериментальных точек, приведенных на рисунках.

Присутствие изопропанола в воде при выращивании кристалла ТГС привело к смещению температуры фазового перехода T_c вниз по шкале температур на $0,5 \pm 1,0$ °С в разных образцах по сравнению с контрольными образцами чистого ТГС. Однако, значения диэлектрической проницаемости ϵ остались практически такими же во всем температурном интервале, как и у чистого ТГС. В точке Кюри значения ϵ достигают величин порядка 10^4 . Хорошо выполняются законы Кюри-Вейса и «двойки», т.е. тип фазового перехода 2 рода не меняется. Полученное уменьшение температуры фазового перехода согласуется с результатами рентгеноструктурных исследований - уменьшением параметра «b» (совпадающего с полярным направлением). Для кристалла ТГС+ИПС: $b = (12,528 \pm 0.002)$ Å, для ТГС: $b = (12,612 \pm 0.002)$ Å.

На Рис. 1 показаны результаты исследований зависимости $P(E)$ для одного из образцов кристалла ТГС. Можно отметить два участка формирования петли гистерезиса: 1 – от 0 до 500 В/см и 2 - при дальнейшем увеличении напряженности поля (E_-). На первом участке униполярная петля с небольшим смещающим полем (50 В/см). На втором - наблюдается рост поляризации с формированием двойной петли гистерезиса.

Исследования диэлектрической нелинейности на разных частотах показали, что при комнатной температуре (Рис. 2) характер зависимостей эффективной диэлектрической проницаемости с ростом частоты не очень отличаются для образцов чистого кристалла ТГС (Рис. 2a) и с изопропанолом (Рис. 2b). Для кристалла ТГС+ИПС можно отметить проявление внутреннего смещающего поля (начальные участки кривых 2,3,4) при более низких частотах. При приближении к температуре фазового перехода характеры этих зависимостей значительно отличаются (Рис. 2c, d). Для образца кристалла ТГС+ИПС максимумы кривых $\epsilon_{эфф}(E_-)$ с ростом частоты уменьшаются, но наблюдаются приблизительно в одинаковых полях (10 В/см) (Рис. 2d). Для чистого кристалла ТГС эти максимумы наблюдаются в больших полях (от 20 В/см) и при меньших частотах измерительного поля (от 50 до 800 Гц) смещаются в сторону больших полей (кривые 1-5 Рис. 2c). Т.е. коэрцитивное поле в кристаллах ТГС+ИПС меньше зависит от частоты поля.

Доменная структура в исследуемом кристалле ТГС+ИПС представляет собой структуру в виде цепочек вытянутых доменов одного знака, образующих штриховые или разомкнутые линии, на фоне униполярной матрицы доменов противоположного знака. Аналогичные свойства (уменьшение T_c , цепочки мелких доменов и отмеченная выше двойная петля гистерезиса) наблюдаются в кристаллах ТГС, облученных рентге-

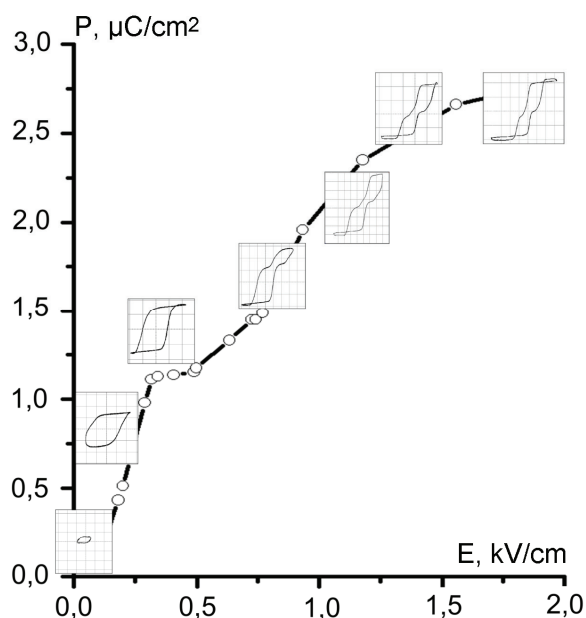


Рис. 1. Зависимость поляризации от напряженности измерительного поля для образца кристалла ТГС с изопропанолом.

новскими лучами. Однако в кристаллах ТГС+ИПС нет типичного для облученных и примесных кристаллов размытия фазового перехода и значительного уменьшения значений диэлектрической проницаемости. Полученные результаты, вероятно, могут быть связаны с изменением водородных связей триглицинсульфата, выращенного из водного раствора с изопропанолом, что хорошо видно из сравнения ИК спектров кристаллов ТГС и ТГС+ИПС (Рис. 3).

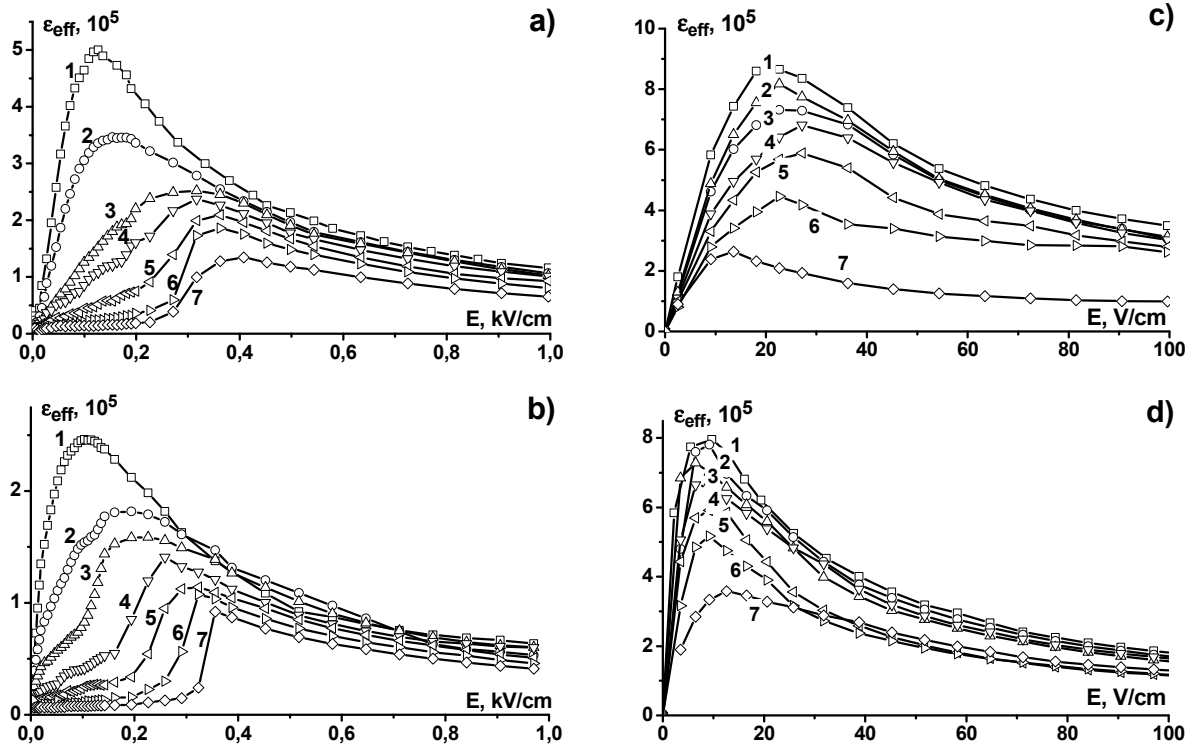


Рис. 2. Зависимость эффективной диэлектрической проницаемости от напряженности переменного электрического поля для образцов чистого кристалла ТГС (а,с) и кристалла ТГС с изопропанолом (b,d) при комнатной температуре (a,b) и при +47 °С (с,d) на разных частотах: 1 -50; 2 – 100; 3 – 200; 4 – 400; 5 – 800; 6 – 1600 и 7 – 3200 Гц.

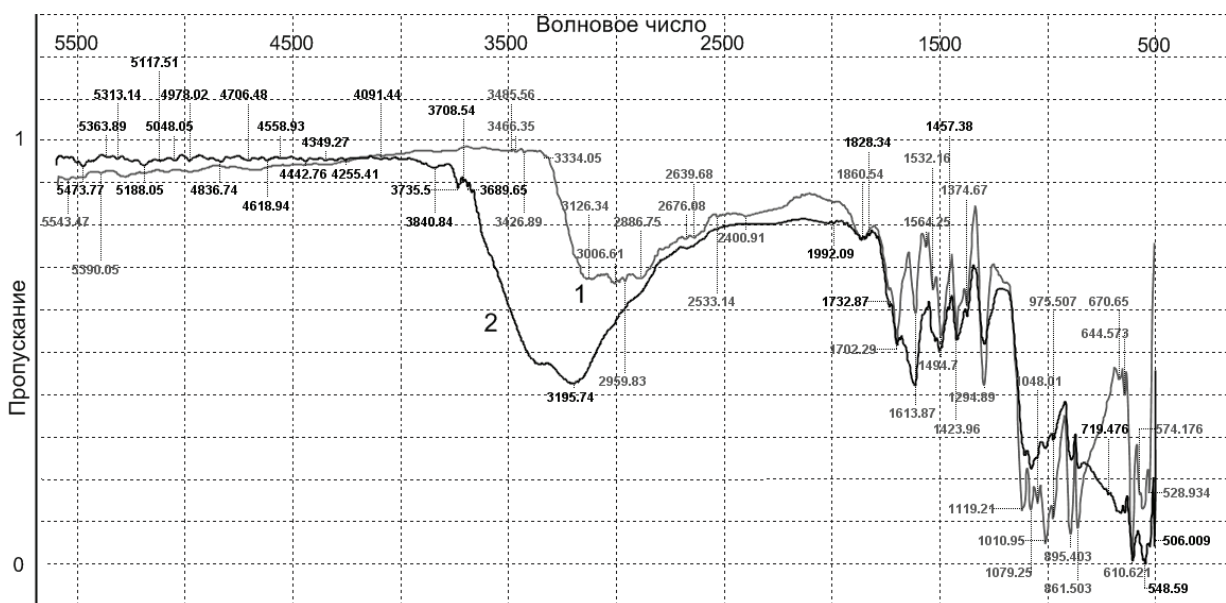


Рис. 3. ИК-спектры пропускания чистого кристалла ТГС (1) и ТГС с изопропанолом (2).

В работе [5] обнаружено, что кристаллы ТГС, выращенные при отрицательных температурах, являются униполярными. В воде при таких температурах ($0 \div -5$ °С) присутствуют в большом количестве макроскопические объекты – так называемые кластеры – группа упорядоченных связанных водородными связями молекул воды. Можно предположить, что и при выращивании кристаллов ТГС в водном растворе с изопропанолом образуются подобные кластеры. Указанные кластеры являются полярными и, по-видимому, в процессе роста воздействуют на кристаллическую решетку, создавая небольшие полярные вкрапления в структуру кристалла и вызывая тем самым появление внутреннего смещающего поля, которое и наблюдается в исследуемом кристалле ТГС с изопропанолом.

Работа выполнена при поддержке Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Яценко О.Б. Особенности фазовых превращений в растворах и рост кристаллов. // Конденсированные среды и межфазные границы.- 2005, т.7, №4, с.467-471.
2. Самойлов О.Я. Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов. // М.: Изд-во АН СССР.1957. 181 с.
3. Lines M., Glass A. Ferroelectrics and related materials.// М., “Mir”, 1981, 736 p.
4. Handbook of chemist. V.3. - Moscow-Leningrad: “Khimiya”, 1973. - 656 p.
5. Rogazinskaya O.V., Milovidova S.D., Sidorkin A.S., Yatsenko O.B., Yuryev A.N., and Stekhanovaa Zh.D. Electrophysic Properties of TGS Crystals Grown at the Temperatures Below 0°C. // Ferroelectrics, 2004, v.307, p.251-254.