

УДК 538.956

## ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ ГРУПП ФОРМИАТОВ И МОЧЕВИНЫ

Н. Д. Гаврилова, Н. П. Зайцева, Г. Л. Слабкая, Л. В. Соболева,  
С. В. Богатырева

(кафедра общей физики и волновых процессов)

Проведены температурные исследования электропроводности, рассчитаны значения энергии активации для кристаллов с длинными водородными связями: формиатов лития, иттрия, гольмия, эрбия, мочевины и тиомочевины. Обнаружен слабый пироэлектрический эффект в кристалле мочевины при температуре ниже комнатной. В кристалле тиомочевины при температуре ниже температуры фазового перехода ( $T_c=169$  К) в слабых электрических полях обнаружены аномалии, которые связаны с изменением динамики протонов на водородных связях.

Диэлектрические кристаллы с водородными связями составляют группу соединений, в которых температурные изменения электрических и других свойств в сильной степени обусловлены упорядочением протонов на водородных связях [1—5]. Позиционный порядок протонов сильно зависит от характера Н-связи и для близких по длине (силе) связей одного типа (ОН...О, NH...О или NH...S) области температурных аномалий данного упорядочения также являются близкими. В ряде кристаллов с ОН...О связями (например, кристаллы групп  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  и  $\text{KHSeO}_4$ ) ранее были установлены аномалии диэлектрических и проводящих свойств в области фазовых переходов и суперионная проводимость выше  $100^\circ\text{C}$  [1, 2, 6—8].

Целью данной работы было определение областей температурных аномалий электропроводности и расчет энергий активации  $E_a$  в кристаллах группы формиатов, мочевины и тиомочевины. В процессе работы впервые были проведены измерения удельного сопротивления  $\rho$  в широком интервале температур  $T$ , а также исследован пироэлектрический эффект в кристаллах мочевины и тиомочевины. Эти исследования показали, что, несмотря на различие структуры и состава, кристаллы с близкими характеристиками Н-связей имеют аналогичный характер проводимости (протонный) и близкие области аномалий  $\rho(T)$  и энергии (энтальпии) активации  $E_a$ .

К сожалению, полученные в работе значения энергии активации для образцов с водородными связями верны лишь по порядку величины. Вследствие значительной растянутости во времени процессов обрыва водородных связей (десятки часов) за время проведения эксперимента эти процессы полностью не заканчиваются, что не позволяет получить воспроизводимые результаты в циклах нагрев—охлаждение. При охлаждении на восстановление водородной связи требуется времени много больше, чем те 10—30 мин, в течение которых длятся измерения. Однако ценность полученных результатов в том, что на большом количестве образцов показана идентичность процессов температурного изменения протонной проводимости: области спада удельного сопротивления  $\rho$  для кристаллов с различной длиной и характером ОН...О-, NH...О-, NH...S-связей близки и энергии активации лежат в узких пределах 0,4—1,2 эВ. Одинаково протекают и процессы восстановления водородной подсистемы, что особенно интересно для технологических разработок при применении диэлектриков с водородными связями.

В работе измерялись температурные зависимости удельного сопротивления  $\rho$ , диэлектрической проницаемости  $\epsilon/\epsilon_0$ , пьезоэлектрического коэффициента  $\gamma$ . Измерения проводились в области температур от 77 до 380 К со стабилизацией температуры не хуже  $10^{-2}$ — $5 \cdot 10^{-3}$  К и возможностью выдерживать температуру в течение нескольких десятков минут. Величины  $\rho$ ,  $\epsilon$  и  $\gamma$  измерялись статическим методом с помощью электрометра VA-J-51 с записью тока на самопишущем потенциометре.

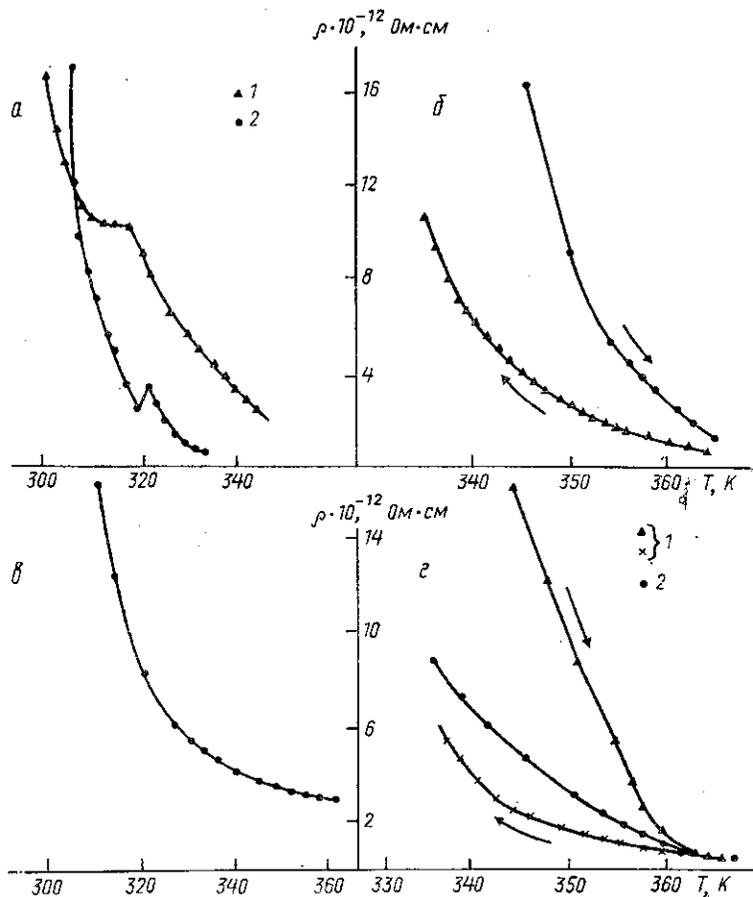


Рис. 1. Температурная зависимость удельного сопротивления монокристаллов: а — формиатов иттрия (1) и лития (2), б — формиата гольмия, в — формиата эрбия, г — мочевины (1) и тиомочевины (2)

Для измерения удельного сопротивления использовалась схема делителя напряжения, в одно из плеч которого включалось эталонное сопротивление ( $\sim 10^{12}$  Ом), а в другое — кристаллический образец, снабженный электродами. Внутреннее сопротивление электрометра не менее  $10^{14}$  Ом.

Диэлектрическая проницаемость измерялась мостом переменного тока Р5058 на частоте  $\sim 1$  кГц.

Образцы изготавливались в лабораторных условиях. На пластины размером  $\sim 0,1 \times 0,2 \times 0,4$  см наносились электроды из сусального се-

ребра, кристаллы формиатов редкоземельных элементов ориентировались перпендикулярно одной из трех винтовых осей второго порядка, для мочевины использовались  $z$ -срезы (перпендикулярные оси  $c$ ), для тиомочевины — полярные срезы. Измерения удельного сопротивления проводились в основном на неполярных пластинах.

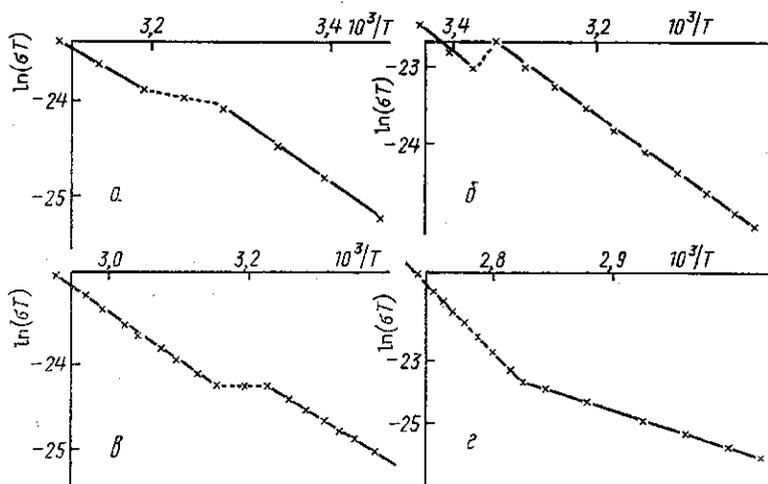


Рис. 2. Температурная зависимость протонной проводимости монокристаллов (в координатах Аррениуса) формиатов эрбия (а), лития (б), иттрия (в), мочевины (д)

Результаты измерений представлены на рис. 1—4. Полученные зависимости  $\rho(T)$  (рис. 1) типичны для диэлектриков с водородными связями. Мы видим, что кривые  $\rho(T)$  для формиатов, содержащих слабые связи  $\text{OH} \dots \text{O}$ , и для мочевины и тиомочевины, содержащих слабые связи  $\text{NH} \dots \text{O}$ , одинаковы (заметим, что эти сильные связи соответствуют связям  $\text{OH} \dots \text{O}$  средней силы, т. е. приближаются по свойствам к кристаллам группы, к которой примыкают формиаты). Действительно, спад  $\rho(T)$  начинается от 300 или 330 К; на порядок  $\rho$  спадает приблизительно через 40—50 К.

В таблице приведены значения для энергии активации  $E$ , вычисленной методом наименьших квадратов по данным рис. 2. Обращает на себя внимание тот факт, что для всех исследованных кристаллов (на рис. 2 приведены наиболее типичные результаты) зависимости  $\ln(\sigma T)$  от  $1/T$  являются линейными. Это свидетельствует о термоактивационном характере протонной проводимости кристаллов с водородными связями в области выше 300 К, т. е. с уве-

Значком (+) обозначен нагрев, (—) — охлаждение.

Значком (+) обозначен нагрев, (—) — охлаждение.

ренностью можно сказать, что выше этих температур происходит изменение силы связи и динамики протона на  $\text{OH} \dots \text{O}$ ,  $\text{NH} \dots \text{S}$  и  $\text{NH} \dots \text{O}$  мостиках. Многолетние исследования проводимости самых разных кристаллов (групп дигидрофосфата калия, триглицинсульфата, тригидроселенитов и т. д.) показали, что независимо от химического состава образцов характер поведения кривых  $\rho(T)$  у них очень близкий (спад в области 350—390 К), для зависимостей  $\ln(\sigma T)$  от  $1/T$  выполняется закон Аррениуса и значения энергии активации лежат в пределах  $E \sim 0,4-1,2$  эВ.

Механизм изменения связей в такого рода кристаллах представлен в работах [3, 4]. В частности, в работе [4] методом масс-спектропического анализа триглицинсульфата показано, что обрыв связей внутри фрагментов молекул  $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO}$  отражается на чувствительных к водородной связи электрических характеристиках: диэлектрической проницаемости, пироэлектрическом коэффициенте, сопротивлении и т. д. Деструкция связей начинается с поверхности и требуется длительная выдержка при данной температуре для завершения процесса (отжиг в течение нескольких часов); при возвращении к комнатной температуре разорванные связи восстанавливаются через несколько суток.

На основании значений  $\rho$  и  $E$ , приведенных в работе [3], можно предположить, что для форматов при температурах ниже 330 К осуществляется дрейф протона по многоминимумному потенциалу в направлении внешнего электрического поля, а выше этой области температур, возможно, уже действует дефектный механизм, который в конечном итоге приводит к протонной сверхпроводимости, т. е. к суперионной электропроводности. Это особенно справедливо для кристаллов мочевины и тиомочевины, обрыв связей  $\text{NH} \dots \text{O}$  и  $\text{NH} \dots \text{S}$  в которых происходит особенно легко.

Дефектность решетки, по-видимому, играет определенную роль и в появлении пироэлектрического эффекта в области температур 140—330 К в монокристаллах мочевины (рис. 3), имеющих неполярную симметрию  $\bar{4}2m$ . Небольшие пироэлектрические сигналы мы также наблюдали в тиомочевине при температурах выше точки Кюри (202 К). Можно предположить, что обрыв водородных связей при повышении температуры в кристаллах мочевины и тиомочевины создает

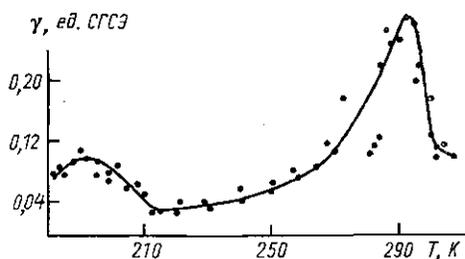


Рис. 3. Температурная зависимость пироэлектрического коэффициента монокристаллов мочевины

неизотропное распределение дефектов, в результате чего возникает выделенное полярное направление в решетке, которое и определяет пироэлектрический отклик образцов на изменение температуры.

Ниже точки Кюри (202 К) в области 140—202 К были измерены статический пироэлектрический коэффициент и диэлектрическая проницаемость в тиомочевине (рис. 4). Как и в кристаллах других сегнетоэлектриков с водородными связями (см., напр., [2, 7, 8]), мы наблюдали две области аномального поведения  $\gamma(T)$  в точке Кюри и ниже этой температуры, где, как мы предполагаем, происходит замораживание осцилляций протона между ямами двухминимумного потенциала.

Подобная последовательность «фазовых переходов» может быть описана в рамках модели, построенной с помощью теории особенностей [9]. В случае кристаллов с водородными связями предполагается наличие двух взаимодействующих подсистем — каркаса тяжелых ионов (жесткая подсистема) и сетки водородных связей (подвижная подсистема), описываемых однокомпонентными параметрами порядка.

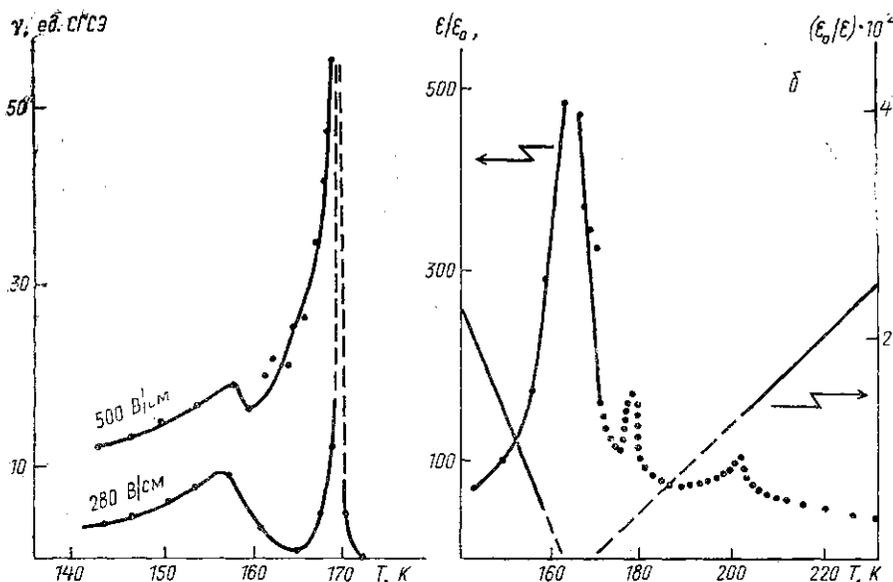


Рис. 4. Температурная зависимость пьезоэлектрического коэффициента (а) и диэлектрической проницаемости и ее обратной величины (б) монокристаллов мочевины

Причем сначала упорядочивается жесткая подсистема, что соответствует фазовому переходу, а затем происходит доупорядочение подвижной подсистемы, что соответствует «замораживанию» протонов на водородных связях на 30—60 градусов ниже точки Кюри.

В заключение авторы благодарят В. К. Новика и С. В. Павлова за плодотворные дискуссии и интерес к работе.

#### ЛИТЕРАТУРА

- [1] Баранов А. И. // Изв. АН СССР, сер. физ. 1987. 51, № 12. С. 2146.  
 [2] Лотонов А. М., Гаврилова Н. Д., Зацепина Г. Н. // Изв. АН СССР, сер. неорг. материалы. 1990. 26, № 10. С. 2156. [3] Colomban P., Novak A. // J. Mol. Struct. 1988. 77. P. 277. [4] Набитович И. Д., Цаль Н. А., Романюк М. Н. // Кристаллография. 1989, 34, № 4. С. 985. [5] Вайнштейн Б. К., Лобачев А. Н. // Кристаллография. 1961. 6, № 3. С. 395. [6] Гаврилова Н. Д., Козлова Ю. П. // Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. 1986. 27, № 5. С. 93. [7] Гаврилова Н. Д. // ФТТ. 1987. 29, № 1. С. 223. [8] Павлов С. В. // Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. 1990. 31, № 1. С. 70.

Поступила в редакцию  
13.05.91