

УДК 536.227

ОСОБЕННОСТИ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ОТКЛИКА КРИСТАЛЛОВ ТРИГЛИЦИНСЕЛЕНАТА ВБЛИЗИ ТОЧКИ КЮРИ

Н. Д. Гаврилова, А. А. Железняк, А. М. Лотонов, В. К. Новик

(кафедра физики полимеров и кристаллов)

E-mail: lotonov@polly.phys.msu.su

На примере исследования низкочастотной диэлектрической дисперсии монокристаллов ТГСел вблизи точки Кюри продемонстрированы плавный переход от одного механизма диэлектрического отклика к другому при изменении частот и температур и выполнение универсального фрактально-степенного закона для зависимостей $\lg \varepsilon'(\lg \omega)$ и $\lg \varepsilon''(\lg \omega)$.

Введение

Метод диэлектрической дисперсии широко применяется для изучения кристаллов и полимеров. Этим способом, несмотря на сложную структурную организацию большинства твердотельных объектов, можно обнаружить ряд общих закономерностей в поведении дисперсии в самом широком частотном диапазоне ($10^{-3} \div 10^9$) Гц. Применительно к сегнетоэлектрикам метод позволяет выявить причины многочисленных особенностей диэлектрических свойств, в том числе и их зависимости от времени [1].

Экспериментальные исследования различных типов диэлектриков, сегнетоэлектриков, полупроводников, полимеров и биологических объектов свидетельствуют о том, что соотношения Дебая (соответственно и диаграммы Коула–Коула) могут быть использованы лишь в исключительных случаях. Как правило, эти соотношения неприменимы в диапазонах частот ниже и выше звуковых. Иными словами, даже при применимости соотношения Дебая постоянная времени в этом соотношении характеризует лишь некий частный колебательный континуум. Естественно, что столь упрощенная картина может рассматриваться как приближенная к реальной действительности лишь при полном доминировании этого континуума над остальными элементами структуры. Более объективное описание дисперсии дается в рамках других развитых представлений [2, 3], в частности в рамках так называемого универсального закона диэлектрической дисперсии, обоснованного в ряде работ [4, 5] и экспериментально подтвержденного [6, 7] применительно к сегнетоэлектрикам.

Основой формализма этого закона является тот многократно подтвержденный факт, что зависимости для реальной $\varepsilon'(\omega)$ и мнимой $\varepsilon''(\omega)$ частей диэлектрической проницаемости, а также проводимости ($\sigma'(\omega)$ и $\sigma''(\omega)$) в широком интервале частот ω и температур T описываются фрактально-степенными соотношениями. Ниже приводятся основные представления о закономерностях поведения диэлектрической дисперсии.

Теория Дебая. Исторически первой и широко известной физической моделью диэлектрического отклика была теория Дебая, исходившая из того, что единственной характеристикой диэлектрической среды является температурно-зависимая постоянная времени τ , определяющая релаксацию среды при наложении электрического поля.

В предположении $\tau = \tau_0 \exp(-\frac{U}{kT})$ теория приводит к следующему соотношению:

$$\varepsilon^* = \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty}{1 - i\omega\tau}, \quad (1)$$

отсюда

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty}{1 + \omega^2\tau^2},$$

$$\varepsilon''(\omega) = (\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty) \frac{\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2},$$

где ε_0 и ε_∞ — диэлектрическая проницаемость соответственно на нулевой и бесконечной частотах, $\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty$ — глубина дисперсии. Этим соотношениям соответствуют известные диаграммы (рис. 1, а, б).

Теория Коула–Коула является модификацией теории Дебая. Модификация выражается в том, что предполагается существование в диэлектрической среде не одного фиксируемого температурно-зависимого времени релаксации, а некоей функции распределения, симметричной относительно наиболее вероятного времени релаксации τ_0 :

$$\varepsilon^*(\omega) - \varepsilon_\infty = \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty}{1 + (i\omega\tau_0)^{1-\lambda}},$$

где $\lambda = 2\psi/\pi$ — ширина спектра времен релаксации.

Отсюда диэлектрическая дисперсия (рис. 1, в) имеет вид

$$(\omega\tau_0)^{1-\lambda} = \frac{\sqrt{(\varepsilon_0 - \varepsilon')^2 + (\varepsilon'')^2}}{\sqrt{(\varepsilon' - \varepsilon_\infty)^2 + (\varepsilon'')^2}}. \quad (2)$$

Теория Гаврильяка–Негами [2] — это модификация теории Коула–Коула, исходящая из асиммет-

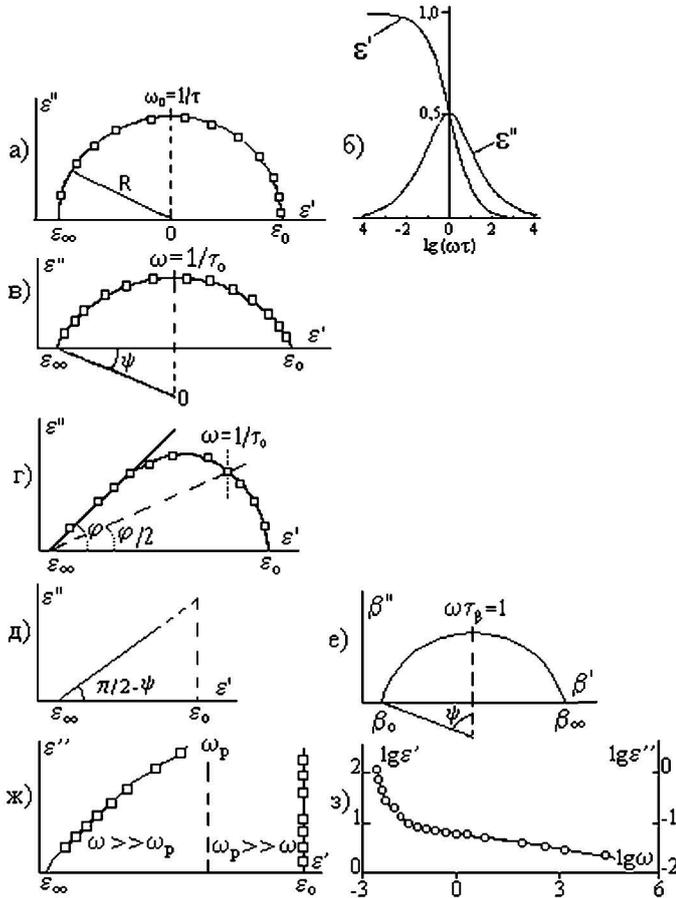


Рис. 1. Диаграммы диэлектрической дисперсии, следующие из теории Дебая (а, б), теории Коула-Коула (в), теории Гаврильяка-Негами (г), расчетного приема [3] (д, е) и теории Йоншера — вариант резонанса (ж), вариант отсутствия резонанса (з)

ричной функции распределения времен релаксации, присущих диэлектрической среде:

$$\varepsilon^*(\omega) - \varepsilon_\infty = \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty}{[1 + (i\omega\tau_0)^{1-\lambda}]^\alpha}, \quad (3)$$

где τ_0 — наиболее вероятное время релаксации, λ — ширина спектра времен релаксации; α — параметр асимметричности спектра времен релаксации. В явном виде выражение для функции $\varepsilon'' = f(\varepsilon')$ для этого случая достаточно сложно. Диаграмма диэлектрической дисперсии, полученная с помощью численного расчета [8, с. 35], представлена на рис. 1, г.

Эмпирический расчетный прием [3]. Для экспериментально определяемых диаграмм типа линейной дисперсии (рис. 1, д) в работе [3] была предложена методика, позволяющая определить хотя бы один параметр диэлектрической среды (например, эффективное значение постоянной времени релаксационных процессов), который в дальнейшем рассматривается как объективная количественная мера диэлектрического отклика.

Методика основана на пренебрежении величиной диэлектрической проницаемости на низких частотах

(на рис. 1, д она представлена как виртуальная величина), т.е. предметом анализа остается лишь высокочастотная область дисперсии. В эксперименте к таковой отнесен, однако, диапазон частот, не превышающий 10^4 Гц. Суть приема состоит в переходе к величинам, обратным компонентам комплексной диэлектрической проницаемости.

Исходя из выражения

$$\varepsilon^* = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_\infty}{(i\omega\tau_\varepsilon)^{1-\lambda}}$$

и вводя обратные величины $\beta_\infty = 1/\varepsilon_\infty$, $\tau_\varepsilon = \tau_\beta$, авторы [3] получают соотношение

$$\beta^* = \beta_\infty + \frac{\beta_\infty}{1 + (i\omega\tau_\beta)^{1-\lambda}}, \quad (4)$$

формально подобное соотношению Коула-Коула. Соответствующая диаграмма диэлектрической дисперсии (рис. 1, е) позволяет количественно определить постоянную времени τ_β и сделать предположение о ее физическом механизме. Существенным преимуществом методики является возможность определения частотной зависимости проводимости диэлектрической среды:

$$\sigma'(\omega) = \varepsilon''(\omega)\omega\varepsilon_0 \sim \omega^s, \quad (5)$$

где $\varepsilon_0 = 8.854 \cdot 10^{-12}$ Ф/м, s — фрактально-степенной параметр среды.

Эмпирический «универсальный закон» Йоншера [5]. Результаты множества исследований диэлектрического отклика самых разнообразных сред (моно- и поликристаллических, аморфных, малодфектных и насыщенных дефектами, неорганических и органических, включая биологические объекты) поддаются описанию с единых позиций при разделении этого экспериментального массива на две группы по виду частотной зависимости потерь: 1) на зависимости присутствует пик потерь; 2) потери монотонно растут при уменьшении частоты.

Для первой группы материалов характерно присутствие в диэлектрической среде дипольных мотивов, смещения которых конечны во внешнем поле. В этом случае подгоночная формула частотной зависимости компонент диэлектрической восприимчивости $\chi'(\omega) \sim \varepsilon'(\omega)$ и $\chi''(\omega) \sim \varepsilon''(\omega)$ имеет вид

$$\begin{cases} \chi'(\omega) \sim \omega^{n-1} & (\omega \gg \omega_p), \\ \chi'(\omega) = \text{const} & (\omega \ll \omega_p), \end{cases} \quad (6)$$

$$\chi''(\omega) = \frac{A}{(\omega/\omega_p)^{-m} + (\omega/\omega_p)^{1-n}},$$

где ω_p — частота, соответствующая пику потерь.

Подгоночные показатели степени m и $(1-n)$, как правило, оказываются меньше единицы, что служит основанием для использования пространственно-временных фрактальных представлений в

физических механизмах при объяснении такого поведения дисперсии. Типичная диаграмма диэлектрической дисперсии, характерная для этой модели, представлена на рис. 1, ж.

Во второй группе материалов диэлектрический отклик рассматривается как реакция на внешнее поле локализованных носителей зарядов, участвующих в общей проводимости. Подгоночная формула для комплексной диэлектрической восприимчивости $\chi^*(\omega) \sim \varepsilon^*(\omega)$ в этом случае имеет вид

$$\chi^*(\omega) = A_l (i\omega)^{n_2-1} + A_h (i\omega)^{n_1-1} \quad (n_2 \approx 0 \text{ и } n_1 \approx 1), \quad (7)$$

а диаграмма диэлектрической дисперсии приведена на рис. 1, з.

Перечисленные модели представляют собой малую часть развитого теоретического арсенала [5, 8]. Но и на выбранных примерах видна тенденция к усложнению предлагаемых моделей и к переходу ко все более обобщенным, интегральным эффективным величинам (λ , τ , ω_p), лишь опосредованно связанным собственно с микроскопической структурой, отвечающей за диэлектрический отклик конкретной среды.

Диаграммы диэлектрической дисперсии качественно различаются по своей конфигурации, и, казалось бы, простая близость теоретической диаграммы к экспериментально полученной зависимости $\varepsilon'' = f(\varepsilon')$ при $\omega = \text{var}$ должна рассматриваться как свидетельство близости реальных свойств образца к свойствам, заложенным в ту или иную модель. Но эта безусловно правильная мысль может стать руководством к действию, только если исходить из посылки, что макроскопическая реакция колебательного континуума конденсированной среды на внешнее электрическое поле в принципе может соответствовать одной модели, а не суперпозиции нескольких, в свою очередь обобщающих, моделей. Более определенной ситуация становится для ограниченного частотного диапазона. По высказанным причинам сама постановка проблемы анализа диэлектрического отклика сред сложной иерархии нуждается в четком определении.

В самом деле: какую эвристическую ценность имеют безукоризненно определенные интегральные параметры — времена релаксации, энергии активации, квазирезонансные частоты (частоты максимумов некоторых величин)? То же самое можно спросить применительно к эквивалентным RC -цепям. Могут ли они дать информацию о реакции конкретных элементов среды или хотя бы качественно осветить структуру иерархии отклика, обосновать физические механизмы, привлеченные для объяснения особенностей отклика?

В настоящее время, к сожалению, приходится довольствоваться лишь объективной констатацией того, что существует сочетание механизмов, уча-

ствующих в диэлектрическом отклике. Наиболее сложной для анализа областью является область низких и инфранизких частот, где отмечается повышенное, сравнительно с диапазоном $\omega \geq 10^6 \text{ с}^{-1}$, число проявляющихся в отклике физических механизмов, в том числе длительные, часовые процессы установления стационарного состояния после электрических и тепловых воздействий.

Результаты эксперимента и их обсуждение

Нами была исследована низкочастотная диэлектрическая дисперсия технически чистого (с дефектами) сегнетоэлектрика ТГСел вблизи температуры Кюри. Выбор этого объекта обусловлен следующими причинами. Сегнетоэлектрики в области низких частот являют собой пример среды со сложной многоступенчатой иерархией колеблющихся дипольных мотивов. Это собственно домены, доменные стенки, кластеры (ассоциаты) вокруг примесных центров (дефектов), свободные или локализованные носители зарядов (группа разнородных механизмов проводимости), реориентируемые молекулярные диполи.

Цель исследования состояла в демонстрации плавного перехода от одного механизма диэлектрического отклика к другому при изменении частот и температур, что должно показать отсутствие отдельных механизмов, доминирующих в отклике реальных кристаллов, и неизбежность введения фрактально-степенных критериев, которые позволяют выбрать превалирующие физические механизмы.

В работе изучались зависимости $\varepsilon'(\omega)$ и $\varepsilon''(\omega)$, $\sigma'(\omega)$ и $\sigma''(\omega)$ в области частот $f = 20 \text{ Гц} \div 20 \text{ кГц}$ ($\omega = 2\pi f$) и температур от ($T_c - 18 \text{ К}$) до точки Кюри ($T_c = 295.6 \text{ К}$). Термодинамическое поведение ТГСел в районе фазового перехода подробно анализировалось в работах [9–11]. Все параметры термодинамического разложения хорошо известны, и мы на них не останавливаемся. На рис. 2, а показана эволюция экспериментальных кривых $\varepsilon'' = f(\varepsilon')$ при приближении к T_c . Нетрудно видеть, что линейная зависимость $\varepsilon'' = f(\varepsilon')$ ($T = 278 \text{ К}$) начинает деформироваться в области повышенных частот при $T = 288.2 \text{ К}$, а при $T = 293.2 \text{ К}$ и 294.05 К наглядно выделяются две области диэлектрической дисперсии. Частотные области, аппроксимируемые дугами окружности, хорошо описываются теорией Коула–Коула (2) с увеличением значения постоянной времени τ_0 по мере приближения к точке Кюри (критическое замедление). Линейные участки тех же зависимостей, характерные для всех изученных температур, могут быть сопоставлены только с диаграммой d на рис. 1. Для этих линейных участков в узком ($0.04 \div 10 \text{ кГц}$) частотном диапазоне вполне приемлемо исходить из применимости одной теоретической модели или, другими словами, пренебречь вероятностью действия сочетания различных механизмов дисперсии. Другие представленные на рис. 1

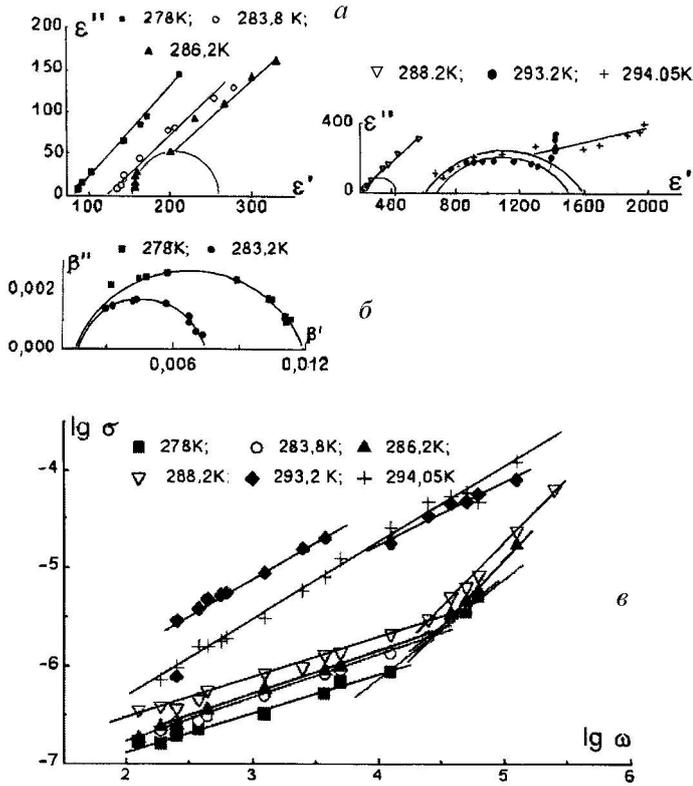


Рис. 2. Экспериментально найденные диаграммы диэлектрической дисперсии для различных температур (а); эквивалентные колебательные параметры (б) и частотные зависимости проводимости (в), определенные для тех же температур расчетным приемом [3]

диаграммы имеют качественное различие с полученными нами экспериментальными зависимостями.

Анализ экспериментальных данных требует аргументированного обоснования моделей, в соответствии с которыми обрабатываются экспериментальные данные. В нашем случае численные параметры, характеризующие собственные колебательные свойства среды, устанавливались посредством эмпирического расчетного приема (4), а определение механизмов проводимости — по модели Йоншера (7). Использование двух подходов для объяснения одних и тех же исходных экспериментальных данных не несет в себе какого-либо противоречия. Анализ частотных свойств по Йоншеру слишком усложнен, хотя приводит практически к тому же результату, что и эмпирический расчетный прием [3]. В то же время признаки идентификации механизмов проводимости по Йоншеру разносторонне развиты [5]. В целом для узкого частотного интервала наших исследований эти методы следует рассматривать как взаимодополняющие.

Эквивалентные частотные параметры монокристалла для температур 278 К и 283.8 К, определенные по методу [3], приведены на рис. 2, б. Практически совпадающие для этих температур значения постоянных времени ($\tau \approx 2.5$ мс) оказываются сравнительно велики, их величина типична для движущихся доменных стенок множественных мелких доменов. Частотные зависимости проводимости σ

для различных температур, рассчитанные применительно к линейным участкам кривых $\epsilon'' = f(\epsilon')$ по выражению (6), представлены на рис. 2, в. На всех кривых отмечается излом или разрыв (неопределенность) вблизи значения $\lg \omega \approx 4$, что коррелирует с зависимостью $\lg \epsilon''(\lg \omega)$ (рис. 3).

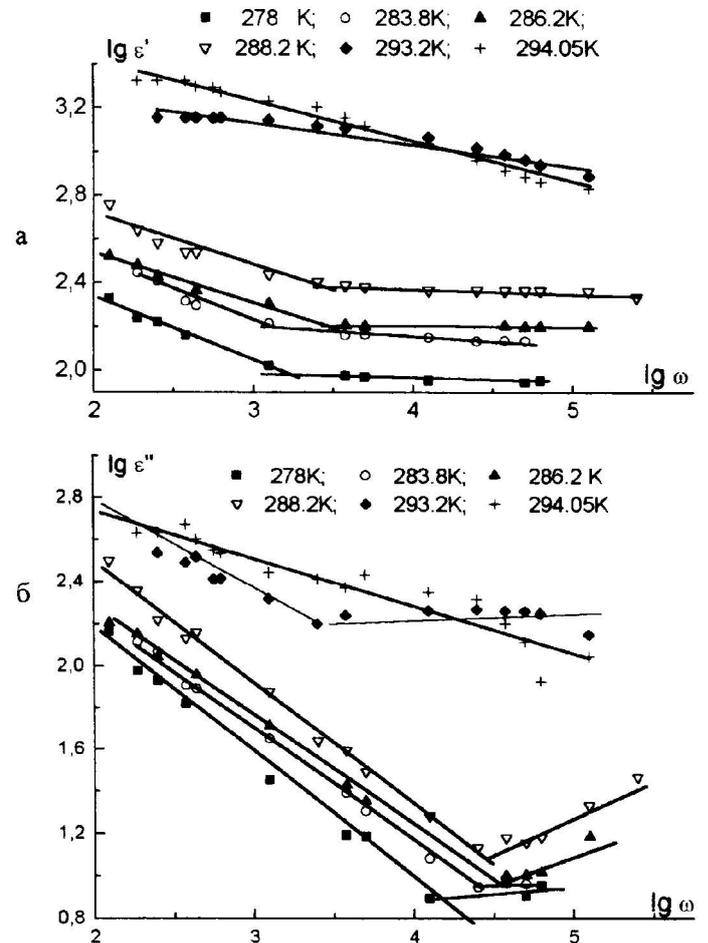


Рис. 3. Выполнение фрактально-степенного закона зависимостями $\lg \epsilon'(\lg \omega)$ (а) и $\lg \epsilon''(\lg \omega)$ (б) для различных температур ниже точки Кюри. Показатели степени для линейных зависимостей: $|n_1| \leq 0.5$ для $\lg \epsilon'(\lg \omega)$ и $|k_1| \leq 0.5$ для $\lg \epsilon''(\lg \omega)$

Физическая причина увеличения проводимости при повышении частоты состоит в следующем. При сокращении времени и пути движения во внешнем поле тяжелый заряженный элемент структуры встречает меньше препятствий и рассеивает меньше энергии, т.е. испытывает меньшее эффективное сопротивление. Экстраполяция зависимостей $\sigma(\omega)$ к нулевой частоте (принятой в расчете равной $\omega = 10^{-4}$ с $^{-1}$) показывает устойчивую тенденцию снижения проводимости при приближении к точке Кюри, что совпадает с широко известным фактом и, следовательно, может служить подтверждением правильности расчетного эмпирического метода [3]. Анализ частотных зависимостей $\lg \epsilon'(\lg \omega)$ и $\lg \epsilon''(\lg \omega)$ (рис. 3), проведенный по модели Йоншера (7), позволяет высказать несколько предположений о температурной эволюции механизмов ди-

электрического отклика. На рис. 3 демонстрируется важный экспериментальный факт: универсальный фрактально-степенной закон выполняется для обеих компонент диэлектрического отклика в пределах изученных частот. Механизм, ответственный за такой закон, определяется реакцией слабосвязанных носителей заряда на внешнее поле. Показатели степени в низкочастотной области: $|n_1| \leq 0.5$ и $|k_1| \leq 0.5$ (см. рис. 3), что свидетельствует о преимущественном вкладе в диэлектрический отклик диффузии зарядов на дефектах кристалла [5]. При температурах до $T_c - 5$ К на зависимостях $\lg \epsilon'(\lg \omega)$ и $\lg \epsilon''(\lg \omega)$ для $f > 1$ кГц отмечается излом при сохранении линейного характера зависимостей. Физически этот факт соответствует доминирующему вкладу в диэлектрический отклик дрейфового механизма проводимости [5]. Для $\lg \epsilon'(\lg \omega)$ частота, соответствующая точке излома, увеличивается с ростом температуры и постепенно уходит из области изученного частотного диапазона. По тем же зависимостям нетрудно проследить снижение абсолютного уровня дисперсии при подходе к T_c . Именно этим объясняется практическое совпадение кривых $1/\epsilon(T)$ для разных частот при $T = T_c \pm 4$ К в случае выполнения закона Кюри–Вейсса (рис. 4).

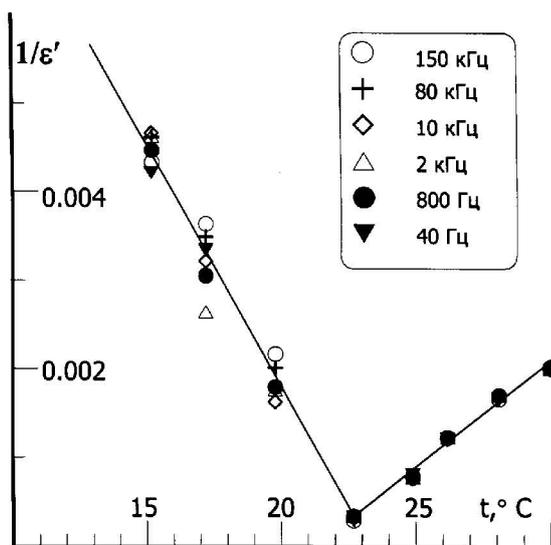


Рис. 4. Выполнение закона Кюри–Вейсса при различных частотах измерительного поля

Строгое количественное исследование диэлектрической дисперсии требует стационарного (т.е. не зависящего от времени) состояния образца для данной температуры и частоты. Приведенные результаты получены для состояния, которое лишь с известным приближением можно назвать стационарным. Поэтому они дают лишь качественную картину, т.е. температурные зависимости показателей степени n и k характерны только для данного эксперимента и не определяют общие свойства вещества. Временные процессы релаксации состояния кристаллической среды при изменении как темпе-

ратуры, так и частоты весьма длительны, особенно при приближении к T_c , в первую очередь из-за чувствительности доменной структуры к любым воздействиям. Проявления подобных релаксационных явлений наблюдались даже при измерении удельной теплоемкости ТГС $c_p(T)$ динамическим методом на частотах $0.1 \div 1$ Гц. Зависимость c_p от времени при жестко фиксированной температуре $T \approx T_c$ была обусловлена снижением числа доменных стенок, т.е. спонтанной монодоменизацией образца [12].

Заключение

Изложенные результаты иллюстрируют некоторые общие закономерности изменения диэлектрической дисперсии для систем со сложной структурной организацией. Реальные (с дефектами) сегнетоэлектрики могут рассматриваться как модельные объекты таких систем. Микроскопическая структура, ответственная за отдельные механизмы таких систем, может приниматься во внимание только для условий измерения, соответствующих стационарному состоянию среды, длительно (часами) релаксирующей при изменении температуры и частоты приложенного поля.

Литература

1. Przeslawski J., Fernandez del Castillo J.R., Iglesias T. et al. // *Ferroelectrics*. 1996. **186**. P. 329.
2. Гаврильях С., Негами С. Переходы и релаксационные явления в полимерах / Под ред. Р. Бойера. М.: Мир, 1968. С. 118.
3. Kyritsis A., Pissis P. // *J. Polymer. Sci. B: Polym. Phys.* 1997. **35**. P. 1545.
4. Jonscher A.K. *Dielectric Relaxation in Solids*. L.: Chelsea Dielectric Press, 1983.
5. Jonscher A.K. *Universal Relaxation Law*. L.: Chelsea Dielectric Press, 1996.
6. Большакова Н.Н., Гаврилова Н.Д., Малышкина И.А. и др. // *Кристаллография*. 1998. **43**, № 6. С. 1124.
7. Гаврилова Н.Д., Кочервинский В.В., Малышкина И.А. и др. // *Высокомолек. соед. Сер. Б*. 1999. **41**, № 9. С. 1473.
8. Усманов С.М. Релаксационная поляризация диэлектриков. Расчет спектров времен электрической релаксации. М.: Наука, 1996.
9. Струков Б.А., Тараскин С.А., Варикаш В.М. // *ФТТ*. 1968. **10**, № 6. С. 18.
10. Гаврилова Н.Д., Новик В.К., Копчик В.А. // *Кристаллография*. 1968. **13**, № 6. С. 1088.
11. Варикаш В.М., Гаврилова Н.Д., Зарембовская Т.А. и др. // *Кристаллография*. 1972. **17**, № 5. С. 1066.
12. Новик В.К. Дис. ... д-ра физ.-мат. наук. Ростов-на-Дону (РГУ), 1984. С. 168.