

ФИЗИКА КОНДЕНСИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ ВЕЩЕСТВА

Диэлектрические свойства монокристалла диглициннитрата вблизи точки фазового перехода в диапазоне частот 1 Гц – 10 МГц

А. М. Лотонов

Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, физический факультет, кафедра физики полимеров и кристаллов. Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 2.

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

Статья поступила 12.03.2009, подписана в печать 22.06.2009.

Исследуются диэлектрические свойства полярного среза монокристалла диглициннитрата в зависимости от температуры, частоты приложенного внешнего измерительного поля и времени. При помощи уравнений модели Гавриляка–Негами экспериментальные частотные зависимости диэлектрической проницаемости аппроксимированы функциями Гавриляка–Негами. Для каждой температурной точки получен спектр времен релаксации. Построена температурная зависимость времен релаксации вблизи точки Кюри.

Ключевые слова: диэлектрическая проницаемость, время релаксации, уравнения Гавриляка–Негами, температурная зависимость, диглициннитрат, диэлектрические свойства.

УДК: 537.226.4. PACS: 77.22.–d, 77.84.Jd, 77.80.Bh.

Введение

Кристаллы диглициннитрата ($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_2 \cdot \text{HNO}_3$ (ДГН) впервые были открыты и исследованы в работе [1]. Автор работы наблюдал также аномалию диэлектрической проницаемости при фазовом переходе ($T \approx 206$ К) и появление спонтанной поляризации ниже этой температуры.

В настоящее время кристалл ДГН хорошо изучен. Исследованы диэлектрические свойства чистого кристалла [2, 3, 4] и с примесями [5]. Кристалл испытывает сегнетоэлектрический фазовый переход II рода, типа «порядок–беспорядок» с изменением точечной группы симметрии $2/m \rightarrow m$ [4, 6].

Зависимости диэлектрической проницаемости от температуры, снятые в широком диапазоне частот, позволяют наглядно увидеть начало формирования полярной фазы, проследить за релаксационными процессами в сегнетофазе. Целью настоящей работы было получение более детальной как по частоте, так и по температуре информации об изменении диэлектрических характеристик при переходе кристалла в сегнетофазу ($-150 \div -60$ °С) в широком диапазоне частот (от 10 Гц до 10 МГц) с использованием современного измерительного комплекса BDS 40 Novocontrol и расчет из полученных данных температурных зависимостей времен релаксации.

Методика эксперимента

Образцы для опытов вырезались из монокристалла ДГН перпендикулярно полярной оси. Затем путем шлифовки на влажной ткани им придавалась форма параллелепипеда $7 \times 4 \times 1.5$ мм. На большие грани образца в качестве электродов наносилось сусальное серебро.

Исследование проводилось на широкополосном диэлектрическом спектрометре Novocontrol. Для эксперимента образец помещался в термостатируемую камеру,

в которой проходящим потоком газа азота с хорошей точностью (± 0.01 °С) поддерживалась заданная температура. Таким образом, образец постоянно находился в среде азота, что исключало влияние атмосферной влаги на него.

При каждой заданной температуре производилось измерение электрических характеристик образца на частотах от 10 Гц до 10 МГц. В ходе экспериментов рассчитывались следующие величины: действительная и мнимая части (ϵ' , ϵ'') диэлектрической проницаемости, тангенс угла диэлектрических потерь ($\tan \delta$) и проводимость σ .

Экспериментальные результаты

На рис. 1 представлен результат измерения диэлектрической проницаемости ϵ' образца кристалла ДГН в режиме охлаждения от -60 до -150 °С. Перед экспериментом образец был нагрет до 40 °С. Парафаза кристалла ДГН на графике $\epsilon'(f, T)$ представлена почти параллельными прямыми, практически не зависящими от частоты. При приближении к точке фазового перехода

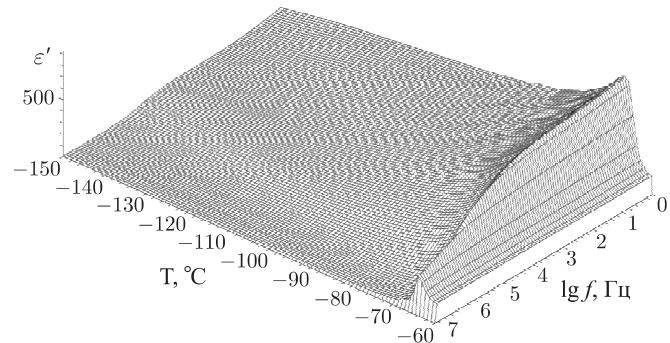


Рис. 1. Фазовый переход в кристалле диглициннитрата при измерении на охлаждение. На осях отложены величины действительной части диэлектрической проницаемости, температура и частота

характер частотных зависимостей $\varepsilon'(f)$ претерпевает значительные изменения. Появляется резкое искривление линий $\varepsilon'(f)$ по мере понижения температуры, вызванное предпереходными процессами в кристалле. Такое явление наблюдалось в кристалле триглицинсульфата [7] и некоторых других.

Довольно интересно ведет себя температурно-частотная зависимость мнимой части диэлектрической проницаемости (рис. 2). Результаты, представленные на рис. 1 и 2, измерялись со стабилизацией температуры, в каждой точке порядка 7–10 мин. На графике хорошо прослеживаются два «гребня» на трехмерной поверхности, появляющиеся при переходе кристалла в сегнетоферазу. С понижением температуры «гребни» смещаются по частоте в сторону более низких частот, один более быстро, другой медленнее. Можно сказать, что наблюдается динамика двух релаксационных процессов, которые выходят из одной области $\sim 10^6$ Гц и с понижением температуры разбиваются на два процесса различной амплитуды и скорости смещения максимума по частоте.

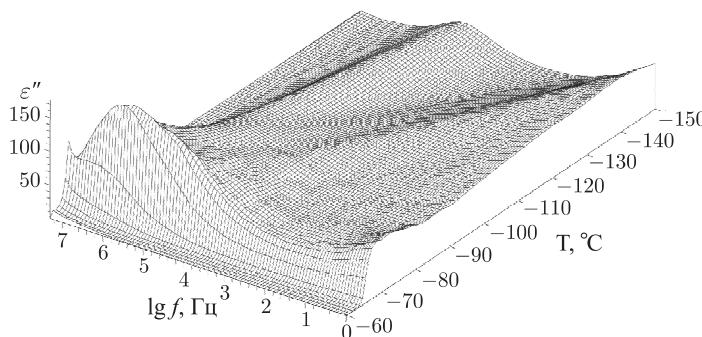


Рис. 2. Релаксационные процессы в сегнетоферазе кристалла диглициннитрата. На осях отложены величины температуры, частоты и мнимой части диэлектрической проницаемости

Для аппроксимации данных рис. 1 использовалась двухпараметрическая модель Гавриляка–Негами, являющаяся обобщением однопараметрических моделей:

$$\varepsilon_{HN}^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon}{(1 + (i\omega\tau_{HN})^\beta)^\gamma}, \quad (1)$$

где $0 < \beta$, $\beta\gamma \leqslant 1$. Параметр β описывает уширение пика, γ — его асимметричность, ω — циклическая

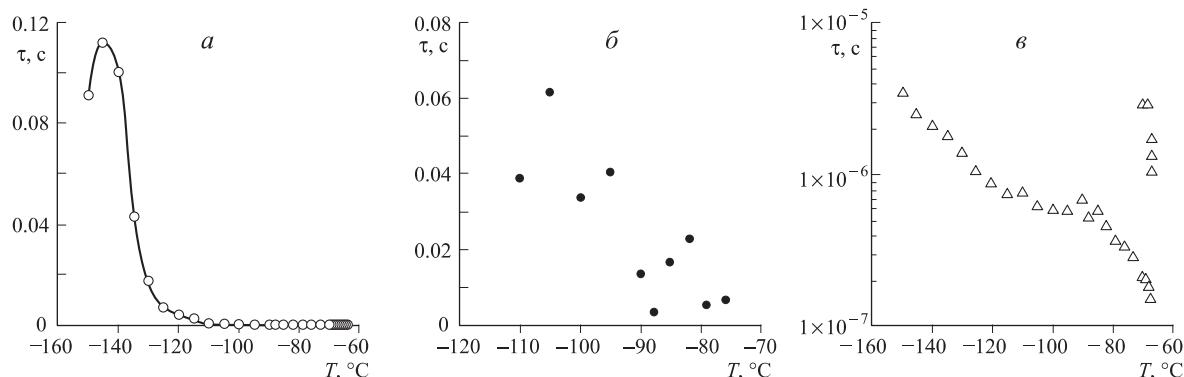


Рис. 3. Зависимости времен релаксации от температуры, рассчитанные по данным рис. 2 для каждой температурной точки с использованием метода Гавриляка–Негами

частота, τ — время релаксации. Предельный случай $\beta = \gamma = 1$ приводит к функции Дебая [8, 9]. Аппроксимация проводилась с использованием программного обеспечения WinFit (Novocontrol). В температурной области от -60 до -150°C получены два массива данных τ : один в диапазоне $0.4 \div 0.12$ с с аномалией при температуре -145°C , другой порядка $\sim 10^{-5}$ с с аномалией при температуре близкой к фазовому переходу (рис. 3, *a*, *в*). Но в диапазоне температур $-110 \div -75^\circ\text{C}$ успешно аппроксимировать экспериментальную кривую удавалось лишь с помощью трех дробно степенных слагаемых уравнения (1). Расчетные данные третьего массива τ не имеют вида монотонной зависимости (рис. 3, *б*), но дают сигнальную информацию о возможном наличии третьего релаксационного процесса, пусть и не явно оформленного, как первые два (рис. 3, *a*, *в*).

Следующий эксперимент имел целью выяснить время релаксации образца к равновесному состоянию после изменения температуры. Схожие эксперименты проводились для кристаллов ТГС: чистых [7] по изменению ε во времени при фиксированной температуре и с примесью по изменению с течением времени величины статического пирокоэффициента γ^σ [10].

Для эксперимента образец ДГН охлаждался от комнатной температуры до температуры, при которой наблюдалось максимальное значение $\varepsilon' = -65^\circ\text{C}$, и выдерживался в условиях температурной стабилизации длительное время. Каждые 180 с снималась дисперсионная кривая $\varepsilon'(f)$. Результат представлен на графике (рис. 4). Величина ε' получилась меньше, чем на рис. 1, что обусловлено релаксацией ε' во время стабилизации температуры до начала первого измерения. Судя по графику, можно сказать, что процесс релаксации в данной температурной точке завершается примерно через 84 мин. Эксперимент произведен только для одной температуры и является оценочным для выявления примерных условий термостабилизации с целью получения реальных данных о кристалле в данной конкретной температурной точке.

Заключение

Проведена экспериментальная работа по исследованию диэлектрических свойств монокристалла диглициннитрата. Представлены экспериментальные результаты измерений диэлектрической проницаемости обширных областей частот и температур, показывающих

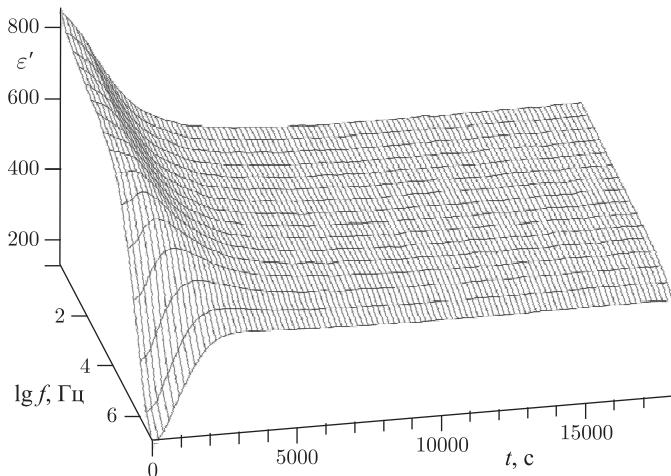


Рис. 4. Изменение вида кривой $\epsilon'(f)$ в зависимости от времени выдержки при фиксированной температуре (-65°C)

динамику развития релаксационных процессов в сегнетоэлектрической фазе исследуемого кристалла.

Выводы

1. В работе представлены результаты измерений некоторых диэлектрических параметров (ϵ , $\tg \delta$) полярного среза кристалла диглициннитрата в диапазоне частот $10\text{ Гц} - 10\text{ МГц}$ и температур $-65 \div -150^{\circ}\text{C}$.

2. По полученным данным можно определить температуру начала формирования полярной фазы кристалла и проследить развитие релаксационных процессов в полярной фазе.

3. Частотные зависимости диэлектрической проницаемости аппроксимированы с использованием модели Гавриляка–Негами. Зависимости рассчитанных времен релаксации от температуры показывают температурную эволюцию трех процессов. На кривых выявлены аномалии времен релаксации в точке фазового перехода и при температуре -145°C .

4. Оценено время перехода в равновесное состояние (~ 84 мин) при температуре максимума значений диэлектрической проницаемости (-65°C).

Список литературы

1. *Pepinsky R., Vedam H., Hoshino S. et al.* // Phys. Rev. 1958. **111**. N 2. P. 430.
2. Игошин И.П. // ФТТ. 1984. **26**, № 4. С. 985.
3. Бондаренко В.В., Варикаш В.М., Гридинев С.А. и др. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1983. **47**, № 4. С. 825.
4. Игошин И.П., Гладкий В.В., Кириков В.А. // ФТТ. 1984. **26**, № 12. С. 3688.
5. Хасиневич Н.И., Баранов А.И., Родин С.В. // ФТТ. 1986. **28**, № 5. С. 1465.
6. Варикаш В.М., Жаров С.Ю., Хасиневич Н.И. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1984. **48**, № 6. С. 1201.
7. Лотонов А.М., Новик В.К., Гаврилова Н.Д. // ФТТ. 2007. **49**, № 7. С. 1268.
8. Усманов С.М. Релаксационная поляризация диэлектриков. Расчет спектров времен электрической релаксации. М., 1996.
9. Kremer F., Schonhals A. Broadband dielectric spectroscopy. Berlin; N. Y., 2003.
10. Никишина А.И., Дрождин С.Н., Голицына О.М. // ФТТ. 2006. **48**, № 6. С. 1073.

Dielectric properties of monocrystal diglycine nitrate near the phase transition point in the frequency range 1 Hz – 10 MHz

A. M. Lotonov

*Department of Physics of Polymers and Crystals, Faculty of Physics, M. V. Lomonosov Moscow State University, Moscow 119991, Russia.
E-mail: lotonov@polly.phys.msu.ru.*

The dielectric properties of polar cut of monocrystal of diglycine nitrate (DGN), depending on the temperature, the frequency of the applied external field and the measuring time, are studied. Using Havriliak–Negami equations, an approximation of the experimental frequency dependence of permittivity is made. For each temperature point an experimental spectrum for the relaxation times is obtained. Temperature dependence of these times in the vicinity of the Curie point is plotted.

Keywords: permittivity, relaxation time, the Havriliak–Negami model, temperature dependence, diglycine nitrate, dielectric properties.

PACS: 77.22.-d, 77.84.Jd, 77.80.Bh.

Received 12 March 2009.

English version: *Moscow University Physics Bulletin* 5(2009).

Сведения об авторе

Лотонов Александр Михайлович — канд. физ.-мат. наук, ст. науч. сотр.; тел.: (495) 939-44-08, e-mail: lotonov@polly.phys.msu.ru.