

Динамика релаксационных процессов монокристалла триглицинселената в сегнетофазе

А. В. Воробьев^a, Н. Д. Гаврилова, А. М. Лотонов^b

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: ^a vorobyev@polly.phys.msu.ru, ^b lotonov@polly.phys.msu.ru

Статья поступила 01.10.2013, подписана в печать 17.11.2013.

Экспериментально изучено отклонение спектров релаксации от дебаевской и показано наличие недебаевской релаксации, которая в различных температурных диапазонах определяется либо протонными мультипозиционными перескоками ниже температуры Кюри T_c , либо релаксациями доменных и межфазных границ вблизи T_c . Для триглицинселената использованы методы анализа диэлектрических спектров недебаевского типа.

Ключевые слова: диэлектрическая дисперсия, диэлектрическая проницаемость, время релаксации, проводимость, триглицинселенат.

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

Введение

Для сравнения феноменологических и микроскопических теорий сегнетоэлектричества с экспериментом широко используют триглицинсульфат (ТГС) [1] и изоморфные ему кристаллы, например триглицинселенат, как тест-объекты с водородными связями $\text{OH}\cdots\text{O}$ и $\text{NH}\cdots\text{O}$. Настоящая статья посвящена исследованию электрических свойств монокристалла триглицинселената (ТГСел) $(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_3\text{H}_2\text{SeO}_4$ [2, 3]. Известно, что ТГСел проявляет сегнетоэлектрические свойства [2, 3] и имеет фазовый переход второго рода. Температура Кюри T_c равна 22°C [2]. Кристаллическая решетка ТГСел является моноклинной. Выше температуры Кюри кристалл принадлежит к пространственной группе $P2_1/m$, ниже — к пространственной группе $P2_1$ [4]. ТГСел имеет сегнетоэлектрические свойства в направлении моноклинной оси b . Согласно результатам, приведенным в статье [5], параметры элементарной кристаллической решетки: $a = 9.520(1) \text{ \AA}$, $b = 12.8477(2) \text{ \AA}$, $c = 5.8658(6) \text{ \AA}$, $\beta = 110.554(5)^\circ$.

Следует отметить, что множество динамических и структурных исследований было выполнено на кристаллах семейства триглицина. В результате изучения сегнетоэлектрического фазового перехода этих кристаллов был сделан вывод, что важными единицами при этом переходе являются $-\text{NH}_3^+$ -группа одного из трех ионов глицина (GI) и водородная связь между двумя другими ионами глицина (GII и GIII) [6–9].

Результаты исследований диэлектрической проницаемости монокристалла ТГС были приведены в статьях [10, 11]. В этих работах при обсуждении экспериментальных данных были сделаны выводы о том, что дисперсия диэлектрической проницаемости обусловлена различными механизмами в трех частотных областях вблизи точки фазового перехода. Было сделано предположение, что дисперсия обусловлена колебанием доменных стенок, зарождением новых доменов и собственной электропроводностью кристалла, которая связана с переносом протонов по сетке водородных связей.

Монокристалл ТГСел изучался методом диэлектрической спектроскопии. Этот метод является одним из наиболее информативных для исследования релаксационных свойств структуры веществ. Данная работа находится на переднем крае проблем фундаментальной физики — фрактально-синергетического направления в материаловедении для разработки новых технологий управления свойствами перспективных веществ. В его основе лежат неравновесная термодинамика, теория поля, с помощью которой описывают взаимодействие дефектов с доменными границами, а также барьерные и микроскопические модели, разработанные для однородных сред, и динамика точечных и протяженных дефектов.

Методика эксперимента

Измерения характеристик монокристалла ТГСел проводились на широкополосном диэлектрическом спектрометре BDS (Concept 40) фирмы Novocontrol. Установка состоит из импедансного анализатора, измерительной ячейки, системы термостатирования, системы автоматического сбора данных и сосуда Дьюара с системой испарения и подачи газообразного азота. Установка позволяет измерять комплексный импеданс Z^* , комплексную диэлектрическую проницаемость ε^* , проводимость σ , тангенс угла диэлектрических потерь $\text{tg } \delta$, комплексный диэлектрический модуль $M^* = 1/\varepsilon^*$ и т.д. в диапазоне частот от 3 мГц до 20 МГц в температурном интервале от -160 до $+400^\circ\text{C}$. Система термостатирования позволяет стабилизировать температуру с точностью 0.01°C . Образец монокристалла ТГСел (плоскопараллельная пластинка полярного среза площадью 18 мм^2 и толщиной 0.8 мм) в процессе эксперимента находился в парах азота и контакта с атмосферой не имел. В качестве электродов использовалось сусальное серебро. Измерения проводились при повышении температуры от -25 до $+20^\circ\text{C}$ в диапазоне частот от 0.1 Гц до 10 МГц. На образец накладывалось переменное напряжение амплитудой 1 В.

Экспериментальные результаты

В настоящей работе изучалось поведение ТГСел в сегнетоэлектрической фазе. На рис. 1 приведена зависимость мнимой части диэлектрической проницаемости ε'' от температуры и частоты.

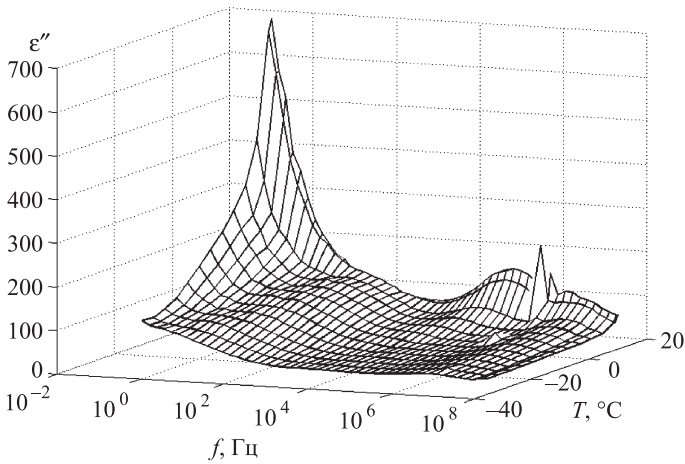


Рис. 1. Температурно-частотная зависимость мнимой части диэлектрической проницаемости монокристалла триглицинселената при нагревании от -25 до 20°C

При нагревании образца ТГСел была получена зависимость $M'' = \varepsilon'' / ((\varepsilon')^2 + (\varepsilon'')^2)$ от частоты для различных температур, которая приведена на рис. 2. С повышением температуры пик мнимой части диэлектрического модуля смещается в сторону высоких частот. Смещение пика прекращается при температурах свыше 7°C .

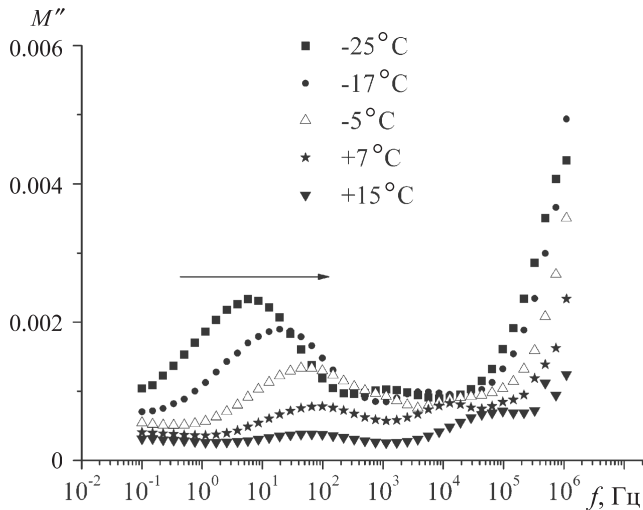


Рис. 2. Частотная зависимость мнимой части диэлектрического модуля M'' монокристалла триглицинселената при нагревании при различных температурах

На рис. 3 приведена зависимость логарифма времени релаксации $\ln \tau_{\max}$ ($\tau_{\max} = 1/2\pi f_{\max}$, где f_{\max} — частота максимальной величины пика M'') от обратной температуры $1/T$ (аррениусовы координаты). Эта зависимость была аппроксимирована при помощи закона Аррениуса $\ln \tau_{\max} = \ln \tau_0 + \Delta U/(kT)$, где k — постоянная Больцмана и ΔU — энергия активации.

Это позволило определить величину $\Delta U = 0.56$ эВ. На рис. 3 наблюдаются две аномальные температурные точки: -1 и -13°C .

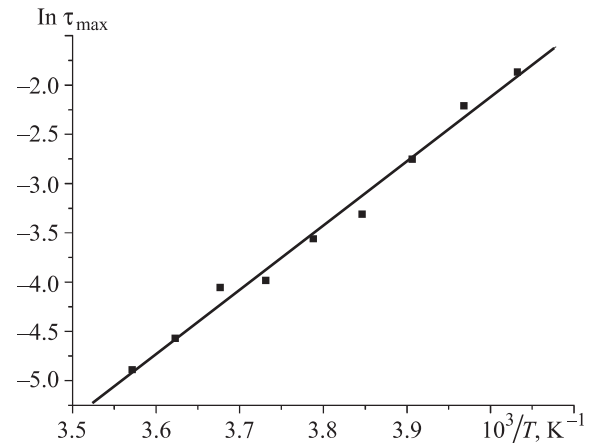


Рис. 3. Зависимость времени релаксации монокристалла триглицинселената от обратной температуры

На рис. 4 приведены нормированные по частоте и амплитуде зависимости диэлектрических модулей M''/M''_{\max} от f/f_{\max} для различных температур. Там же представлена зависимость, описывающая дебаевскую релаксацию.

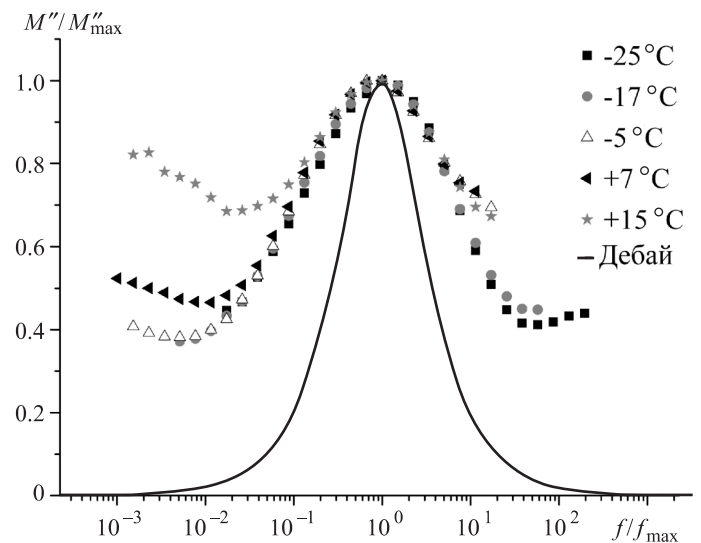


Рис. 4. Нормированные по частоте и амплитуде зависимости $M''(f)$ для монокристалла триглицинселената при различных температурах

При сравнении экспериментальных кривых с зависимостью, которая следует из формулы Дебая, можно увидеть, что они имеют более широкие пики и не спадают до нуля. Уширение пиков можно объяснить тем, что при изменении температуры и частоты в структуре образца активируются процессы проводимости и релаксации. Возникающие процессы приводят к большему рассеянию энергии, что проявляется в уширении пика и отличии его от дебаевского, где потери имеют меньшую величину [12].

На графиках (рис. 5 и 6) с ростом температуры наблюдается развитие трех релаксационных процессов.

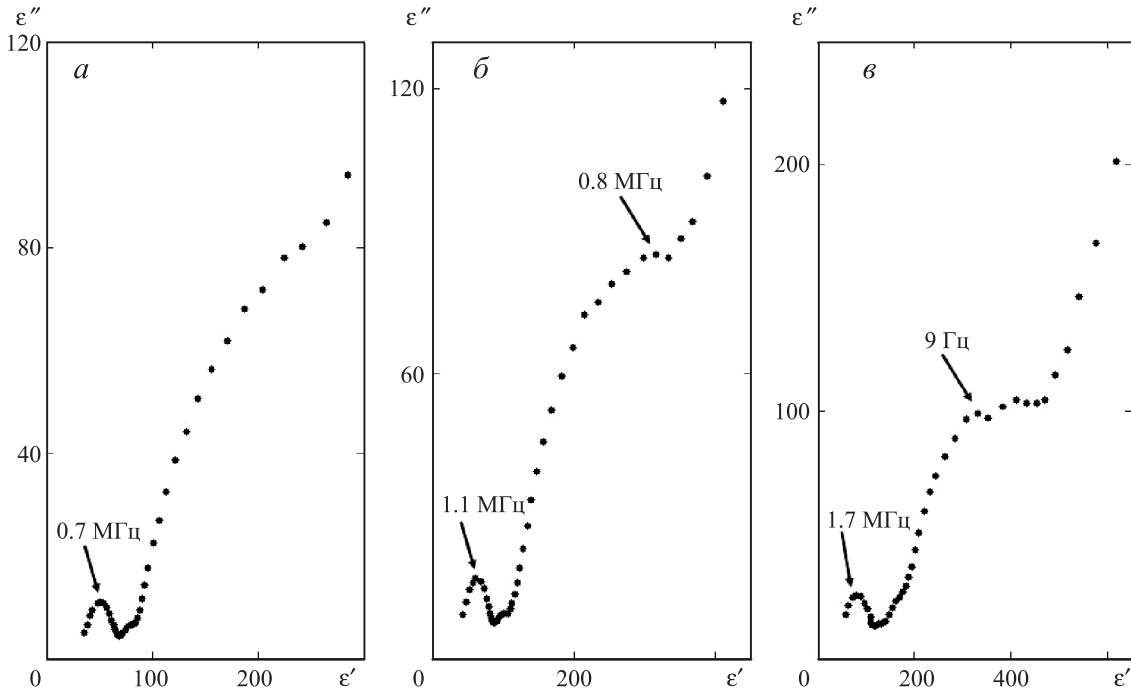


Рис. 5. Диаграммы Коула–Коула для монокристалла триглицинселената (зависимость $\epsilon''(\epsilon')$) при различных температурах: $-25\text{ }^\circ\text{C}$ (а), $-13\text{ }^\circ\text{C}$ (б), $-1\text{ }^\circ\text{C}$ (в)

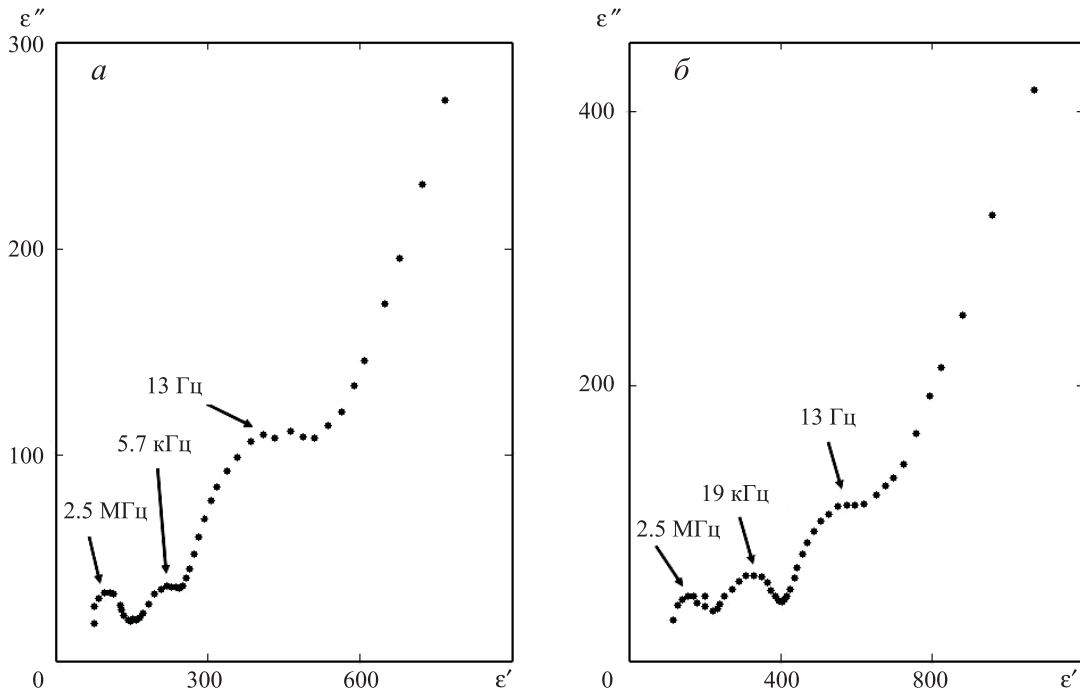


Рис. 6. Диаграммы Коула–Коула для монокристалла триглицинселената (зависимость $\epsilon''(\epsilon')$) при различных температурах: $+7\text{ }^\circ\text{C}$ (а), $+15\text{ }^\circ\text{C}$ (б)

Первый процесс происходит в низкочастотной области. Можно предположить, что этот процесс связан с водородными связями. Второй процесс начинает заметно проявляться в области 10 кГц при температуре $+7\text{ }^\circ\text{C}$ и выше (рис. 6). Третий процесс обнаружен в мегагерцевой области. На диаграммах Коула–Коула присутствует область линейной дисперсии в низкочастотной части, которая, как известно из литературы [13–15], проявляется во многих других веществах. Причиной линейной

дисперсии является протонная проводимость.

Экспериментальные данные, полученные в ходе экспериментов, аппроксимировались с помощью функции Гавриляка–Негами [16]:

$$\begin{aligned} \epsilon^*(\omega) &= \epsilon' - i\epsilon'' = \\ &= -i \left(\frac{\sigma_0}{\epsilon_v \omega} \right)^N + \sum_{k=1}^3 \left[\frac{\Delta\epsilon_k}{(1 + (i\omega\tau_k)^{\alpha_k})^{\beta_k}} + \epsilon_{\infty k} \right], \end{aligned}$$

где $\varepsilon_{\infty k}$ — диэлектрическая проницаемость при бесконечной частоте; τ_k — время релаксации, $\Delta\varepsilon_k$ — глубина дисперсии k -го процесса; α_k и β_k — параметры k -го процесса, которые характеризуют отклонение процесса от дебаевского для которого $\alpha_k = \beta_k = 1$. Параметр $0 \leq \alpha_k \leq 1$ характеризует ширину распределения времен релаксации, β_k — асимметричность релаксационной кривой, σ_0 — проводимость на нулевой частоте, ε_0 — диэлектрическая проницаемость вакуума, $0 < N \leq 1$.

Эта функция содержит релаксационные слагаемые и вклад проводимости в диэлектрическую проницаемость. На рис. 7 и 8 изображены результаты аппроксимации для температур -25 , $+19^\circ\text{C}$. Цифры на графиках обозначают различные вклады в величину диэлектрической проницаемости: 1, 2, 3 — релаксационные процессы, 4 — вклад проводимости. «Крестики» на графиках обозначают экспериментальные данные, а кривая, проходящая через них, — результат аппроксимации (сумма кривых 1, 2, 3, 4).

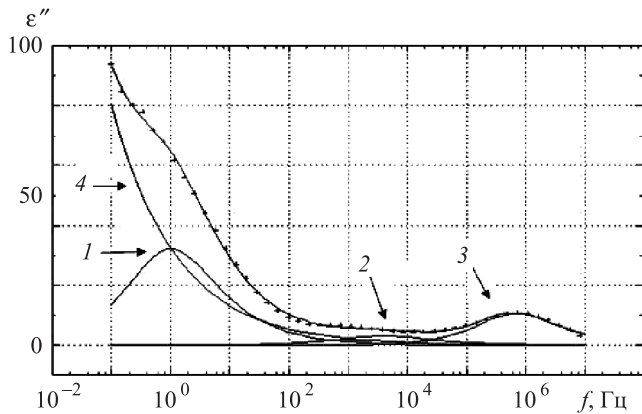


Рис. 7. Аппроксимация экспериментальной зависимости $\varepsilon''(f)$ для монокристалла триглицинселената формулой Гавриляка–Негами для температуры -25°C

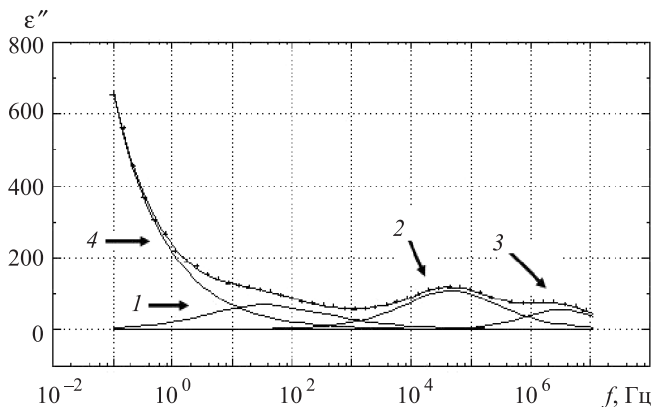


Рис. 8. Аппроксимация экспериментальной зависимости $\varepsilon''(f)$ для монокристалла триглицинселената формулой Гавриляка–Негами для температуры $+19^\circ\text{C}$

Из графиков видно, что с повышением температуры интенсивность первого релаксационного процесса возрастает и его пик сдвигается в сторону высоких частот. Величина второго и третьего пика почти не изменяется. При этом второй пик не показывает направленного сме-

щения с ростом температуры, тогда как пик третьего процесса смещается в сторону высоких частот. Начиная с $T = +7^\circ\text{C}$ интенсивно увеличивается второй пик, при этом он смещается в сторону высоких частот, а смещение первого пика прекращается. При $T = +19^\circ\text{C}$ второй процесс доминирует, а первый несколько теряет свою интенсивность. Можно предположить, что это связано с движением доменных и межфазных границ, которые были заморожены при низких температурах.

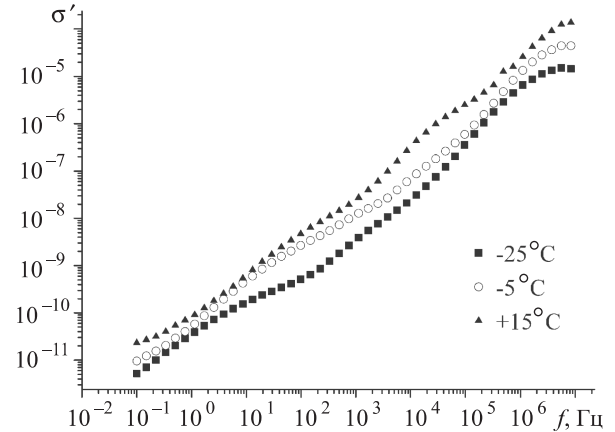


Рис. 9. Зависимость проводимости от частоты для монокристалла триглицинселената при температурах -25 , -5 , $+15^\circ\text{C}$

На рис. 9 приводятся зависимости проводимости от частоты при температурах, указанных на графике. Из экспериментальных данных был определен степенной параметр s фрактально-степенного закона $\sigma' \sim \omega^s$ для высоких и низких частот [17]. Для низких частот $s = 0.76$ при $T = -25^\circ\text{C}$, $s = 0.88$ при $T = -5^\circ\text{C}$, $s = 0.85$ при $T = +15^\circ\text{C}$. Для высоких частот $s = 1.22$ при $T = -25^\circ\text{C}$, $s = 1.18$ при $T = -5^\circ\text{C}$, $s = 1.01$ при $T = +15^\circ\text{C}$. Значения параметра s соответствуют прыжковой проводимости протонов. При низких частотах повышается вероятность многопозиционных перескоков.

Заключение

В результате исследования диэлектрических свойств совершенного кристалла ТГСел установлено:

В области температурных изменений обнаружены две области диэлектрической дисперсии: -25 до $+15^\circ\text{C}$ — низкотемпературная (НТ) область и высокотемпературная выше $+15^\circ\text{C}$ (вблизи точки фазового перехода).

В области НТ зависимость $\varepsilon''(f)$ имеет три релаксационных процесса.

Можно предположить, что низкочастотный релаксационный процесс связан с водородными связями.

Проводимость в области низких частот имеет многопозиционный прыжковый характер (при низких частотах $s \sim 0.8$). Энергия активации равна 0.56 эВ по данным зависимости $M''(f)$ при различных температурах, что свидетельствует о протонной природе проводимости.

В диапазоне температур от -25 до $+15^\circ\text{C}$ наблюдается линейная дисперсия, которая определяется многопозиционной протонной проводимостью.

Начиная с температуры $+7^\circ\text{C}$ возрастает интенсивность процесса за счет релаксации доменных и межфазных границ. Выше $+15^\circ\text{C}$ этот вид дисперсии становится преобладающим.

Список литературы

1. Новик В.К., Лотонов А.М., Гаврилова Н.Д. // ФТТ. 2009. **51**. С. 1338.
2. Matthias B., Miller G., Remeika I. // Phys. Rev. 1956. **104**. P. 849.
3. Hoshino S., Mitsui T., Iona F., Pepinsky R. // Phys. Rev. 1957. **107**. P. 1255.
4. Wood B., Holden A. // Acta Cryst. 1957. **10**. P. 145.
5. Choudhury R.R., Chitra R., Ramanadham M. // Phase Transition. 2004. **77**. N 4. P. 385.
6. Stankowski J. // Physics Reports. 1981. **77**. P. 1.
7. Genowefa S., Heuer A., Zimmermann H., Haebleren U. // J. Phys. Condense Matter. 1989. **1**. P. 5931.
8. Itoh K., Mitsui T. // Ferroelectrics. 1973. **5**. P. 235.
9. Kay M.I., Kleinberg R. // Ferroelectrics. 1973. **5**. P. 45.
10. Лотонов А.М., Новик В.К., Гаврилова Н.Д. // Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. 2006. № 5. С. 27.
11. Лотонов А.М., Новик В.К., Гаврилова Н.Д. // ФТТ. 2006. **48**. № 6. С. 969.
12. Jianjun Liu, Chun-Gang Duan, Wei-Guo Yin et al. // J. Chem. Phys. 2003. **119**, N 5. P. 2812.
13. Гаврилова Н.Д., Лотонов А.М., Давыдова А.А. // Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. 2013. № 1. С. 50.
14. Гаврилова Н.Д., Давыдова А.А. // Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. 2013. № 2. С. 50.
15. Гаврилова Н.Д., Лотонов А.М., Давыдова А.А. // Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. 2012. № 1. С. 87.
16. Havriliak S., Negami S. // Polymer. 1967. **8**. P. 161.
17. Mauritz K. A. // Macromolecules. 1989. **22**. P. 4483.

Dynamics of relaxation processes in a triglycine selenate single crystal in a ferroelectric phase

A. V. Vorobyev^a, N. D. Gavrilova, A. M. Lotonov^b

Department of Physics of Polymers and Crystals, Faculty of Physics, M. V. Lomonosov Moscow State University, Moscow 119991, Russia.

E-mail: ^avorobyev@polly.phys.msu.ru, ^blotonov@polly.phys.msu.ru.

The deviation of the relaxation spectrum from the Debye type is studied experimentally and the presence of the non-Debye relaxation is shown, which is defined in different temperature ranges either by proton multiposition transitions below the Curie point T_c or relaxation domain and interphase boundaries in the vicinity of T_c . For triglycine selenate, the methods of analysis of dielectric non-Debye spectra are used.

Keywords: dielectric dispersion, dielectric permittivity, relaxation time, conductivity, triglycine selenate.

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

Received 1 October 2013.

English version: *Moscow University Physics Bulletin* 2(2014).

Сведения об авторах

1. Воробьев Андрей Владимирович — аспирант.
2. Гаврилова Надежда Дмитриевна — доктор физ.-мат. наук, профессор, вед. науч. сотрудник; тел.: (495) 939-44-08; e-mail: novikmp@orc.ru.
3. Лотонов Александр Михайлович — канд. физ.-мат. наук, ст. науч. сотрудник; тел.: (495) 939-44-08; e-mail: lotonov@polly.phys.msu.ru.