

УДК 537.226

©1993

МИКРОВОЛНОВЫЕ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СПЕКТРЫ ТРИГЛИЦИНСУЛЬФАТА

Г.И. Овчинникова, Ю.Ф. Коростелева, А.Н. Сандалов

Предлагается новый подход к анализу микроволновых диэлектрических спектров кристаллов триглицинсульфата, основанный на учете роли диффузии ионов разупорядоченной протонной подрешетки в дисперсии диэлектрической проницаемости. Показано, что в рамках единой модели можно описать все особенности спектра в диапазоне от единиц до сотен ГГц.

1. Дисперсии микроволновой диэлектрической проницаемости $\epsilon(\nu)$ в триглицинсульфате (ТГС) посвящено уже достаточно много работ [1-8]. Они охватывают фактически весь диапазон микроволн от долей до сотен ГГц. Еще недавно этот сегнетоэлектрик считался классическим с точки зрения следования теоретическим представлениям о дисперсии диэлектрической проницаемости, когда стало ясно, что «динамика этого сегнетоэлектрика весьма своеобразна и выходит за рамки простых представлений о мягкой моде» [7].

В самом деле, диэлектрическая дисперсия наблюдалась разными авторами в трех участках микроволнового спектра, а именно: в длинноволновой части микроволнового диапазона [1,2], в миллиметровом диапазоне длин волн [3,4,6] и, наконец, в субмиллиметровом диапазоне [7]. В соответствии с этим в основном идет описание дисперсии, которая разделяется на низкочастотную микроволновую и высокочастотную субмиллиметровую [7]. Считается, что в обоих диапазонах дисперсия имеет релаксационный характер и описывается формулами Дебая для двух релаксаторов. При высоких температурах сила релаксатора сосредоточена в высокочастотной моде; в области температуры фазового перехода она перекачивается в низкочастотный релаксатор, который не имеет собственного дипольного момента, а инициируется за счет связи с высокочастотным релаксатором.

В работе [6], правда, особенности спектров диэлектрической проницаемости в миллиметровом диапазоне объясняются резонансным механизмом с привлечением модели, согласно которой для иона глициния 1 возможны две конфигурации, отвечающие двум возможным положениям иона глициния 1 по отношению к выделенной плоскости. В этой модели рассматривается смешанная решетка, состоящая из упорядоченной, сформированной ионами глициния и обладающей характерной резонансной частотой, и разупорядоченной, образованной водородными ионами, которые связаны между собой эффективными полями поляризации.

Расчет спектров в этом подходе сводится к аппроксимации сильно демпфируемым за счет связи оптических и релаксационных колебаний. Этот подход интересен, поскольку учитывает вклад разупорядочения в спектре, но он требует дальнейшей разработки, чтобы выяснить, какие же физические процессы ответственны за трансформацию спектра с температурой.

Принципиальной особенностью микроволнового спектра диэлектрической проницаемости ТГС, не нашедшей своего отражения в предложенных подходах, является переход действительной части диэлектрической проницаемости через нуль в область отрицательных значений [3,4]. Ни один из способов описания дисперсии не дает возможности ни описать подобное поведение спектра, ни объяснить его физически.

В данной статье предлагается новый подход к анализу спектров ТГС, основанный на привлечении модели, учитывающей увеличение ионного транспорта в области температур фазового перехода в кристаллах ТГС.

2. Для анализа дисперсии диэлектрической проницаемости в микроволновом диапазоне необходимо иметь диэлектрические спектры во всем диапазоне частот, т.е. от долей до тысяч ГГц. Чтобы воспроизвести такие спектры, мы воспользовались работами [2-4,6-8]. На рис. 1,а,б представлены экспериментальные значения (точки) действительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости в диапазоне частот от 0.1 ГГц до почти 10^3 ГГц при температуре, несколько превышающей температуру фазового перехода ($T = 57^\circ \text{C}$).

Таким образом, мы получили полную картину микроволновой дисперсии, начинающуюся в области 1 ГГц от уровня $\epsilon_0 = 370$ и простирающуюся до частот примерно 10^3 ГГц и уровня $\epsilon_\infty \cong 7$. В области частот ~ 25 ГГц наблюдается переход к отрицательным значениям действительной части диэлектрической проницаемости. Данные разных авторов, хотя и отличаются несколько, но все же укладывается в общую характерную картину дисперсии. Если бы не отрицательные значения действительной части диэлектрической проницаемости, то по характеру

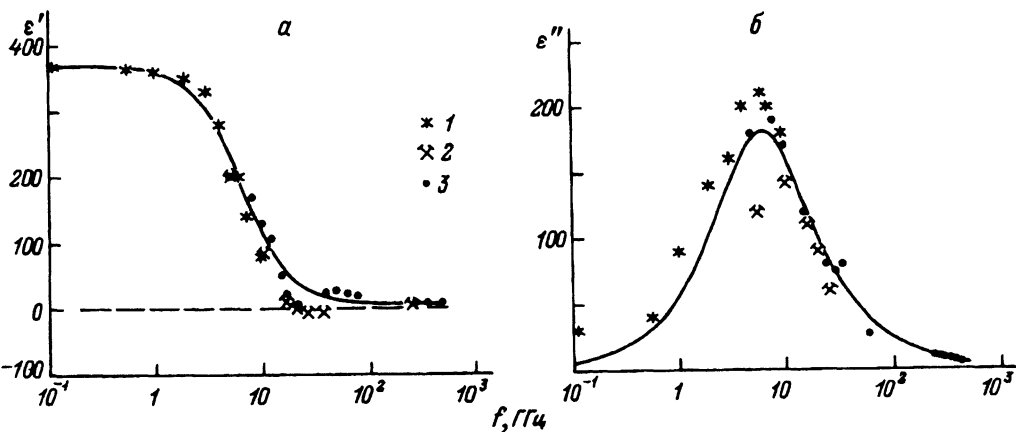


Рис. 1. Частотная зависимость действительной (а) и мнимой (б) частей диэлектрической проницаемости при $T = 57^\circ \text{C}$.

Эксперимент: 1 — [2], 2 — [4], 3 — [6]. Сплошные линии — расчет по формулам Дебая.

частотной зависимости можно было бы сказать, что это релаксационный спектр с широким по частоте пиком поглощения почти на полторы декады (добротность $Q \cong 1$).

Была проведена аппроксимация этого спектра с помощью формул Дебая с использованием экспериментальных значений для $\epsilon_0 = 370$ и $\epsilon_\infty = 7$, параметр $\tau = 2,5 \cdot 10^{-11}$ с. На рис. 1 сплошной и штриховой линиями представлены ϵ' и ϵ'' соответственно, рассчитанные по этим параметрам. Из формул Дебая прямо следует, что $\epsilon''_{\max} = (\epsilon_0 - \epsilon_\infty)/2$. Если взять ϵ_0 и ϵ_∞ (рис. 1, а), то $\epsilon''_{\max} \cong 180$, в то время как экспериментальное значение $\epsilon''_{\max} = 230$, а следовательно, ошибка составляет более 30%. Кроме того, ширина дебаевского спектра поглощения $\Delta\epsilon''$ на половине амплитуды существенно уже экспериментально наблюдаемого и здесь ошибка аппроксимации более 30%. Как отмечается в работе [9], это не случайное отклонение, а характерная особенность широкого круга материалов, спектры которых в микроволновой области обычно считаются дебаевскими. Авторы утверждают, что заметное отклонение этих спектров от дебаевских указывает на наличие другого механизма, ответственного за дисперсию.

Обратим теперь внимание на тот факт, что действительная часть диэлектрической проницаемости ТГС в определенном частотном интервале принимает отрицательные значения [3,4]. Вообще говоря, ТГС не единственный сегнетоэлектрик, диэлектрическая проницаемость которого имеет отрицательные значения в некоторой части микроволнового диапазона. Другим ярким примером является тиомочевина [8], у которой отрицательные значения ϵ' достигают достаточно больших значений.

Одним из механизмов, который может привести к отрицательным значениям диэлектрической проницаемости, является наличие в кристалле свободных или квазисвободных носителей. Если обратить внимание еще на тот факт, что суперионные проводники характеризуются отрицательными значениями действительной части диэлектрической проницаемости в том же частотном диапазоне [8], то гипотеза о том, что увеличение ионного транспорта, сопровождающее фазовый переход в водородсодержащих сегнетоэлектриках, может быть отражено в микроволновых спектрах этих материалов, не будет казаться невероятной.

Отметим также, что в кристаллах ТГС действительно наблюдается возрастание иногда на два порядка как токов термодеполяризации, так и проводимости в области температур фазового перехода [10]. Имеет место также сильная зависимость проводимости и токов термодеполяризации от толщины кристаллов, и здесь разница в величинах токов термодеполяризации может достигать 1–2 порядков. Это в свою очередь может объяснить тот факт, что в различных измерениях получают разные по абсолютному значению результаты и не всегда обнаруживают отрицательную диэлектрическую проницаемость.

В нашей лаборатории также проводились исследования дисперсии диэлектрической проницаемости кристаллов ТГС в 8-мм диапазоне длин волн. Было обнаружено, что абсолютные значения действительной части диэлектрической проницаемости в зависимости от толщины кристаллов и степени их совершенства могут принимать как положительные, так и отрицательные значения в области фазового перехода [11].

3. На основании перечисленных особенностей как микроволновых спектров ТГС, так и его статических характеристик нами была пред-

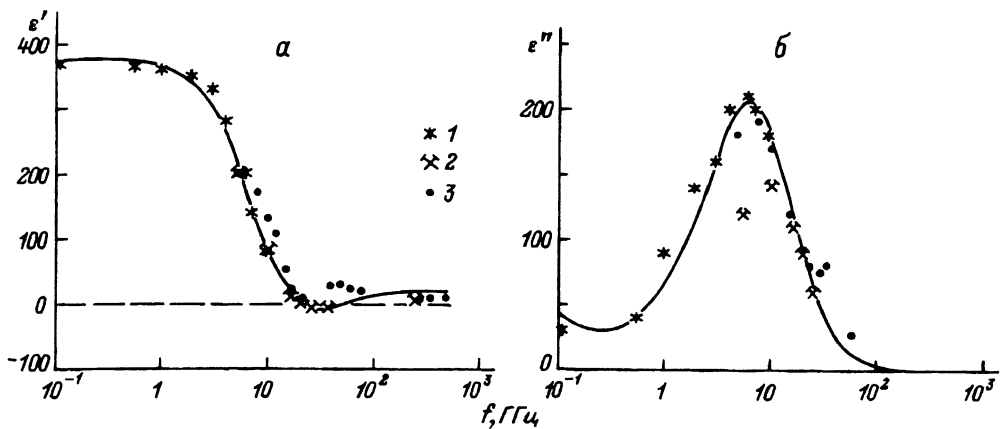


Рис. 2. Зависимость от частоты действительной (а) и мнимой (б) частей диэлектрической проницаемости при $T = 57^\circ \text{C}$.

Эксперимент: 1 — [2], 2 — [4], 3 — [6]. Сплошные линии — расчет по модели [12].

принята попытка аппроксимации диэлектрических спектров ТГС с привлечением феноменологической модели, развитой для описания динамической проводимости материалов с повышенной ионной проводимостью [12].

Микроскопическим механизмом появления заметной статической проводимости, согласно этой модели, является постепенное возрастание амплитуд движения ионов проводящей подсистемы и переход их из локализованных состояний в состояние диффузионного движения. Напомним, что в работе [6] уже была предложена для ТГС модель смешанной решетки, в которой одна из подрешеток, образованная водородными ионами, является разупорядоченной.

Если развить эту модель и предположить, что эта разупорядоченная подрешетка может при определенных температурах переходить в состояние диффузного движения, то это завершит наши рассуждения. Подтверждением правильности подобного подхода являются результаты работы [13], в которой наблюдался массовый выход протонов и других более тяжелых ионов в кристаллах ТГС.

Обобщенное выражение для динамической проводимости во внешнем переменном поле в рамках этого подхода имеет вид

$$\sigma = \frac{ne^2}{m} \frac{\gamma(1 - i\omega\tau_R)}{\gamma\tau_R(\omega_0^2 - \omega^2) - i\omega\gamma(1 + \gamma\tau_R) + \gamma^2 - \omega_0^2}, \quad (1)$$

где n — концентрация частиц, участвующих в диффузии; m , e — масса и заряд носителей; τ_R — время локализации частиц; ω_0 — собственная частота; γ — коэффициент затухания системы.

Используя связь динамической проводимости σ с диэлектрической проницаемостью

$$\sigma^*(\omega) = -i/4\pi\omega\epsilon^*(\omega), \quad (2)$$

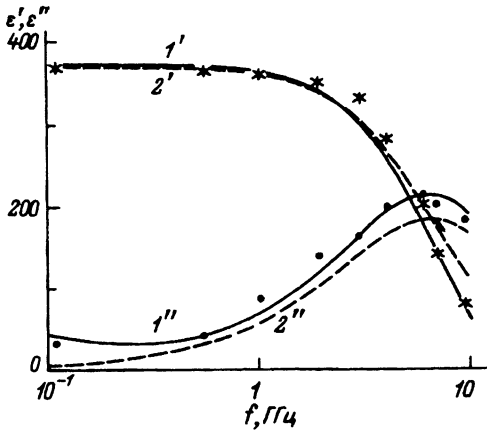


Рис. 3. Зависимости ϵ' и ϵ'' от частоты по данным [2].

Точки — эксперимент; $1', 1''$ — расчет ϵ' и ϵ'' по модели [12]; $2', 2''$ — расчет по формулам Дебая.

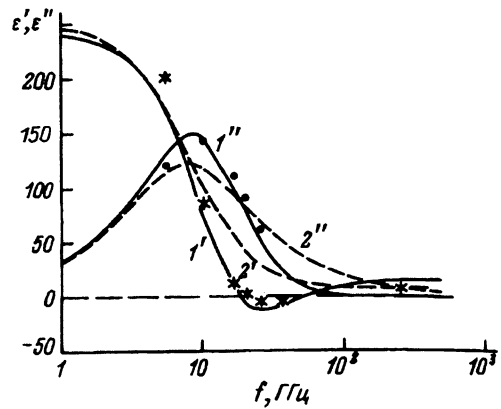


Рис. 4. Зависимости ϵ' и ϵ'' от частоты по данным [4].

Точки — эксперимент; $1', 1''$ — расчет ϵ' и ϵ'' по модели [12]; $2', 2''$ — расчет по формулам Дебая.

получим выражение для действительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости в виде

$$\epsilon' = -4\pi \frac{ne^2}{m} \frac{\epsilon_0 [\gamma^2 (1 + \omega^2 \tau_R^2) + \omega_0^2 \gamma \tau_R (1 - \gamma \tau_R)]}{[(\gamma \tau_R (\omega_0^2 - \omega^2) + (\gamma^2 - \omega_0^2))^2 + (\omega \gamma (1 + \gamma \tau_R))^2]}, \quad (3)$$

$$\epsilon'' = 4\pi \frac{ne^2}{m} \frac{\epsilon_0 \omega [\gamma^2 (1 + \omega^2 \tau_R^2) - \omega_0^2 (1 - \gamma \tau_R)]}{[(\gamma \tau_R (\omega_0^2 - \omega^2) + (\gamma^2 - \omega_0^2))^2 + (\omega \gamma (1 + \gamma \tau_R))^2]}. \quad (4)$$

На рис. 2,а,б представлены результаты расчета ϵ' и ϵ'' по формулам (3) и (4); точками показаны экспериментальные данные. Эта модель, как видно из аппроксимации, позволяет получить все особенности наблюдаемых экспериментально спектров: отрицательные значения действительной части диэлектрической проницаемости ϵ' и довольно широкий максимум поглощения ϵ'' (параметры были выбраны следующими: $\omega_0 = 94 \times 10^9$ рад/с, $\gamma = 251$ рад/с, $\tau_R = 100$ нс, $D = 4\pi e^2 n/m = 2.8 \times 10^{13}$ (Ом·м·с)⁻¹).

Были проведены отдельно расчеты для спектров, полученных в каждой из работ [2-4]. Эти результаты представлены на рис. 3,4. В случаях спектров, полученных на одних и тех же кристаллах в рамках одной работы, удалось добиться хорошей аппроксимации, как качественной, так и количественной (ошибка не превышала единиц процентов), изменением всего лишь параметра D . Это в свою очередь позволяет утверждать, что процессы ионного разупорядочения и диффузионного движения играют заметную роль в дисперсии микроволновой диэлектрической проницаемости и в самом фазовом переходе кристаллов ТГС.

Конечно, необходимо провести дополнительные исследования связи микроволновых спектров со статическими характеристиками кристалла,

чтобы выяснить эту роль. В ближайшее время предполагается опубликовать экспериментальные и рассчитанные в рамках этой модели данные по температурным зависимостям микроволновой диэлектрической проницаемости кристаллов ТГС.

Таким образом, в данной работе предлагается новый подход к анализу микроволновых диэлектрических кристаллов ТГС, который учитывает влияние диффундирующих ионов разупорядоченной протонной подрешетки на дисперсию диэлектрической проницаемости и который, по-видимому, может быть обобщен на все сегнетоэлектрические кристаллы с водородными связями. Кроме того, этот подход позволяет описать в рамках единой модели полный диэлектрический спектр кристаллов ТГС в диапазоне частот от 10^9 до 10^{12} Гц.

Список литературы

- [1] Hill R.M., Ichiki S.K. // Phys. Rev. 1963. V. 132. N 4. P. 1603-1608.
- [2] Luther G. // Phys. Stat. Sol.(a). 1973. V. 20. P. 227.
- [3] Переверзева Л.П., Поплавко Ю.М. // Кристаллография. 1973. Т. 18. С. 784-787.
- [4] Поплавко Ю.М., Переверзева Л.П., Мериакри В.В., Ушаткин В.Ф., Огурцов С.В., Ящишин П.И. // Укр. физ. журн. 1974. Т. 19. № 10. С. 1688-1696.
- [5] Jonscher A.K., Dube D.C. // Ferroelectrics. 1978. V. 17. P. 533-536.
- [6] Огурцов С.В. // ФТТ. 1978. Т. 20. № 6. С. 1612-1615.
- [7] Волков А.А., Козлов Г.В., Пецелт Я. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1987. Т. 51. № 12. С. 2202-2207.
- [8] Субмиллиметровая диэлектрическая спектроскопия твердого тела. Труды ИОФАН. Т. 25. М.: Наука. 1990. 224 с.
- [9] Jonscher A.K. // J. Materials Sci. 1981. V. 16. P. 2037-2060.
- [10] Гаврилова и др. // Неорганические материалы (в печати).
- [11] Войко В.Н., Горохов Ю.В., Овчинникова Г.И. и др. // ФТТ. 1986. Т. 28. № 8. С. 2550-2552.
- [12] Волков А.А., Козлов Г.В., Лебедев С.П., Ракитин А.С. // ФТТ. 1990. Т. 32. № 2. С. 1-9.
- [13] Набитович И.Д., Цаль Н.А., Романюк Н.Н. // Кристаллография. 1989. Т. 34. № 4. С. 985-988.

Московский государственный университет
им.М.В.Ломоносова

Поступило в Редакцию
27 апреля 1993 г.