

УДК 548.0 : 537.226.4

## МЕДЛЕННАЯ РЕЛАКСАЦИЯ ПОЛЯРИЗАЦИИ И ОСОБЕННОСТИ НИЗКОЧАСТОТНОГО ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СПЕКТРА ТРИГЛИЦИНСУЛЬФАТА В ОБЛАСТИ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА

Н. М. Галиярова

Предложено эмпирическое уравнение для участка спектра  $\epsilon^* = \epsilon' - i\epsilon''$  ТГС с линейной зависимостью между  $\epsilon'$  и  $\epsilon''$ , на основании которого определены время релаксации и другие релаксационные параметры и исследованы их температурные зависимости в области фазового перехода. Обсуждаются причины несоответствия наблюдаемой дисперсии  $\epsilon^*$  и диэлектрической дисперсии дебаевского типа.

В диэлектрических спектрах монокристаллов триглицинсульфата (ТГС) на частотах электрического поля порядка нескольких герц и ниже часто наблюдалась область дисперсии  $\epsilon^* = \epsilon' - i\epsilon''$  с линейной зависимостью между  $\epsilon'$  и  $\epsilon''$  (см., например, [1-3]). Однако закономерности зависимости  $\epsilon^*$  ( $\omega$ ) и их связь с параметрами релаксации поляризации до настоящего времени не были установлены. Это обстоятельство существенно ограничивает возможности метода диэлектрической спектроскопии и, как правило, приводит к тому, что соответствующая часть экспериментальных данных об  $\epsilon^*$  ( $\omega$ ) не анализировалась. При изучении медленной релаксации поляризации ТГС использовались косвенные методы определения времени релаксации [4], являющиеся весьма трудоемкими и не всегда в достаточной степени точными.

В связи с этим в настоящей работе была поставлена задача выявить закономерности дисперсии диэлектрической проницаемости в области инфранизких частот с целью определения параметров соответствующей части спектра  $\epsilon^*$  ( $\omega$ ) и выяснить чувствительность последних к изменениям состояния кристалла. Для исследования были выбраны хорошо изученные и описанные в литературе монокристаллы ТГС, являющиеся в данном случае модельными объектами для наблюдения проявлений процессов перестройки доменной структуры кристалла как при фазовом переходе, так и в процессе старения кристалла.

### Методика измерений

Диэлектрические спектры монокристаллов ТГС были исследованы в диапазоне частот от 0.1 Гц до 10 кГц синусоидального электрического поля амплитудой 3.8 В/м мостовым методом [5] с отдельным уравниванием активной и реактивной составляющих напряжения. Образцы представляли собой пластины Y-среза кристалла ТГС размерами 4×5×1.5 мм с напыленными золотыми электродами. Измерения выполнялись в температурном интервале (300, 343 К) в области фазового перехода (ФП) ТГС при стабилизации температуры не хуже ±0.01°. Время выдержки образца при стабильной температуре (от 0.5 ч при измерениях в неполярной фазе до двух суток при измерениях в полярной фазе) обеспечивало в каждой температурной точке состояние кристалла, близкое к равновесному.

# Экспериментальные результаты и их анализ на основе уравнений релаксации

Типичный диэлектрический спектр, наблюдаемый в полярной фазе ТГС, показан на рис. 1. В высокочастотном крае спектра выявляются области дисперсии, близкие к зависимостям, описываемым уравнением Коула—Коула

$$\epsilon^* - \epsilon_\infty = \Delta\epsilon / [1 + (i\omega\tau)^{1-\alpha}], \quad (1)$$

где  $\Delta\epsilon = \epsilon_s - \epsilon_\infty$  — амплитуда (или глубина) дисперсии;  $\epsilon_s, \epsilon_\infty$  — соответственно низко- и высокочастотные пределы области дисперсии  $\epsilon^*$ ;  $\tau$  — время релаксации;  $\alpha$  — параметр, характеризующий распределение времен релаксации.

Инфранизкочастотный край спектра  $\epsilon^*$ , являющийся предметом настоящего исследования, имеет вид характерной линейной зависимости

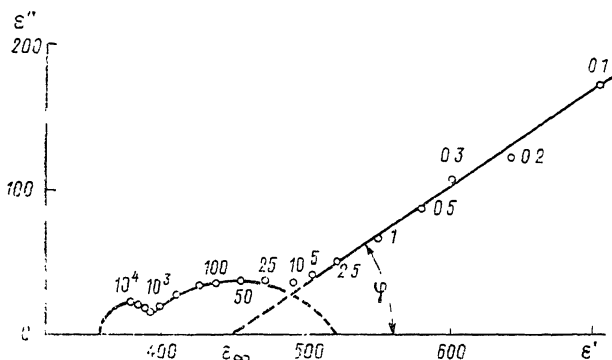


Рис. 1. Типичный диэлектрический спектр для полярной фазы ТГС (317.83 К).

Точками обозначены экспериментальные данные при соответствующих частотах измерительного поля (в  $\text{с}^{-1}$ ). Отрезок прямой линии — расчет по уравнению (2):  $\epsilon_\infty = 449, \beta = 0.38, \tau = 193 \text{ с}$ .

между величинами  $\epsilon'$  и  $\epsilon''$ , образующей угол  $\varphi$  с осью  $\epsilon'$ . В логарифмических координатах зависимости величин  $\epsilon''$  и  $\epsilon' - \epsilon_\infty$  от  $1/\omega$  являются прямыми с одинаковым тангенсом угла наклона  $\beta$ . Величины  $\beta$  и  $\varphi$  взаимосвязаны,  $\varphi \approx \beta\pi/2$ . Величина  $\epsilon_\infty$  определялась при экстраполяции линейного участка  $\epsilon'' = f(\epsilon')$  до пересечения с осью  $\epsilon'$  (рис. 1).

Отмеченные закономерности описанной области дисперсии (будем называть ее для краткости линейной) явились основанием для предлагаемого эмпирического уравнения

$$\epsilon^* - \epsilon_\infty = \epsilon_\infty (i\omega\tau)^{-\beta}, \quad (2)$$

которое в пределах погрешности измерения  $\epsilon'$  и  $\epsilon''$  описывает экспериментальные данные. В соответствии с (2) действительная и мнимая части диэлектрической проницаемости равны

$$\epsilon' = \epsilon_\infty (1 + \cos \beta\pi/2) (\omega\tau)^{-\beta}, \quad \epsilon'' = \epsilon_\infty (\sin \beta\pi/2) (\omega\tau)^{-\beta}. \quad (3), (4)$$

В формулах (2)—(4) параметры  $\epsilon_\infty, \tau$  и  $\beta$  ( $0 < \beta < 1$ ) имеют тот же смысл, что и в (1). Согласно (2) и в соответствии с экспериментом, величина  $\epsilon''/(\epsilon' - \epsilon_\infty) = \text{tg } \beta\pi/2$  не зависит от  $\omega$ .

Линейная дисперсия  $\epsilon^*(\omega)$ , ярко проявляясь вблизи точки Кюри  $T_c$ , имеет место как в полярной фазе кристалла ТГС, так и в неполярной фазе до температур  $T_c + 1$ . Свообразные послепереходные и предпереходные явления в виде линейной дисперсии  $\epsilon^*$  наблюдались и при прохождении точки ФП при нагреве из полярной фазы и при охлаждении (после выдержки образца в течение суток при температуре 343 К).

На рис. 2 показаны температурные зависимости параметров уравнения (2)  $\epsilon_\infty, \beta$  и частоты релаксации  $\nu_p = 2\pi/\tau$ , выявляющие, с одной сто-

роны, их высокую чувствительность к изменению состояния кристалла при ФП, а с другой стороны, иллюстрирующие принципиальную возможность исследования крайне медленных релаксационных процессов. В температурном интервале  $0.5^\circ$  вблизи  $T_c$  происходит резкое замедление процессов релаксации — время релаксации увеличивается на 7 порядков, достигая при  $T_c = 321.82$  К значения  $\tau = 1.3 \cdot 10^9$  с.

Исследование эволюции спектра  $\epsilon^*(\omega)$  (2) с течением времени при фиксированной температуре 312.7 К показало, что старение сопровождается

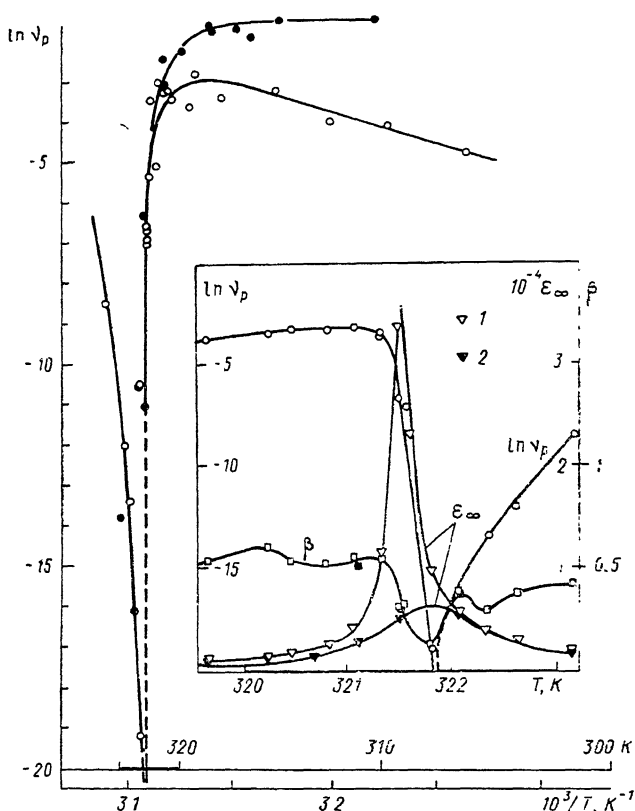


Рис. 2. Зависимости  $\ln \nu_p$  от  $1/T$  вблизи точки фазового перехода ТГС.

Светлые и темные кружки соответствуют разным образцам. Размерность частоты релаксации  $[\nu_p] = \text{с}^{-1}$ . На вставке — температурные зависимости параметров уравнения (2). Отличие  $\epsilon_\infty$  для режимов охлаждения (1) и нагревания (2) образца выявляет влияние предыстории кристалла ТГС на величину этого параметра.

уменьшением частоты релаксации при практически постоянных  $\epsilon_\infty$  и  $\beta$ , что принципиально отличается от закономерностей изменения параметров коуловской дисперсии (1) при старении кристалла сегнетовой соли [6], сопровождающемся уменьшением  $\Delta\epsilon$  при постоянстве  $\tau$  и  $\alpha$ .

С целью выяснения причин различного диэлектрического отклика системы, приводящих к дисперсии  $\epsilon^*$  типов (1) и (2), сравним релаксационные уравнения, соответствующие наиболее простым предельным случаям  $\alpha=0$  в (1) и  $\beta=1$  в (2). При этом поляризацию системы представим в виде

$$P = P_\infty + P_{\text{ред}}, \quad (5)$$

где  $P_\infty$  — высокочастотная, быстро устанавливающаяся, а  $P_{\text{ред}}$  — релаксирующая части поляризации.

Известно [7], что уравнение Дебая, соответствующее (1) с  $\alpha=0$

$$\epsilon^* = \epsilon_\infty + \Delta\epsilon / (1 + i\omega\tau), \quad (6)$$

справедливо для системы, в которой  $P_{\infty} = \varepsilon_0 \chi_{\infty} E$ , а скорость релаксации поляризации  $\dot{P}_{\text{рел}}$  пропорциональна отклонению полной поляризации  $P$  от ее равновесного значения

$$\dot{P}_{\text{рел}} = -1/\tau (P - \varepsilon_0 \chi_0 E). \quad (7)$$

Величины  $\chi_0$ ,  $\chi_{\infty}$  обозначают соответственно равновесную и высокочастотную диэлектрические восприимчивости;  $\varepsilon_0$  — диэлектрическая постоянная вакуума.

Легко показать, что уравнение

$$\varepsilon^* - \varepsilon_{\infty} = \varepsilon_{\infty} (i\omega\tau)^{-1}, \quad (8)$$

соответствующее (2) с  $\beta=1$  описывает дисперсию  $\varepsilon^*$  в гармоническом поле  $E = E_0 \exp(-i\omega t)$ , если скорость релаксации поляризации пропорциональна полю

$$\dot{P}_{\text{рел}} = (-\varepsilon_0 \chi_0 / \tau) E. \quad (9)$$

В полидоменных кристаллах, когда релаксирующая часть поляризации пропорциональна смещению доменных стенок из равновесного состояния, отличие условий поляризации (7) и (9) может быть обусловлено различным характером движения доменных стенок. Используя представления об обратимом и необратимом движении границ доменов [8], покажем это на примере плоского смещения  $180^\circ$  доменной стенки. Согласно [9], релаксирующая часть поляризации равна

$$P_{\text{рел}} = (2P_s/D) x, \quad (10)$$

где  $P_s$  — спонтанная поляризация,  $D$  — средняя ширина домена,  $x$  — боковое смещение доменной стенки. Для обратимого безынерционного движения стенки под действием внешней силы  $2P_s E$ , действующей на единицу площади со стороны внешнего поля, при учете упругой возвращающей силы  $-kx$  и вязкого трения  $-\eta\dot{x}$  из уравнения [10]

$$kx + \eta\dot{x} = 2P_s E \quad (11)$$

следует релаксационное уравнение (7) и дебаевский диэлектрический спектр (6) с временем релаксации  $\tau = \eta/k$  [10, 11].

Если роль упругих сил пренебрежимо мала, то уравнение

$$\eta\dot{x} + 2P_s E = 0 \quad (12)$$

описывает необратимое движение стенки: стенка движется под действием поля, не возвращаясь к исходному положению. Соотношение (12) приводит с учетом (10) к уравнениям (8) и (9), в которых время релаксации равно

$$\tau = \eta\varepsilon_0\varepsilon_{\infty} D / 4P_s^2. \quad (13)$$

Следует отметить, что, согласно (13), в окрестности точки ФП, когда  $P_s$  мала, а также при старении, сопровождающемся натеканием дефектов в пристеночные области и ростом  $\eta$ , следует ожидать увеличения времени релаксации, что и наблюдалось экспериментально в полярной фазе ТГС.

Дисперсия  $\varepsilon^*$ , наблюдаемая вблизи  $T_c$  в неполярной фазе ТГС, может быть связана с существованием полярных кластеров, образующихся на дефектах структуры кристалла в предпереходном состоянии или сохраняющихся после фазового перехода. Установление взаимосвязи между характером диэлектрических спектров, соответствующими релаксационными параметрами и динамическими особенностями обратимого и необратимого движения фазовой границы (поверхности кластера) является целью дальнейшего исследования.

В заключение отметим следующее.

1. Исследование линейных диэлектрических спектров ТГС в области инфранизких частот, анализ их на основе предложенного эмпирического уравнения (2) позволили определить время релаксации и другие пара-

метры медленных релаксационных процессов в критической области ТГС. Выявлено существенное замедление времени релаксации вблизи точки фазового перехода.

2. Показано, что переход от дебаевской дисперсии  $\epsilon^*$  к линейному диэлектрическому спектру соответствует изменению условий релаксации поляризации и для  $\beta=1$  выражается релаксационным уравнением (9).

3. Для случая, когда поляризация обусловлена боковым смещением плоской  $180^\circ$  доменной стенки, линейной дисперсии  $\epsilon^*$  отвечает простое уравнение необратимого движения доменной стенки (12). При этом время релаксации (13) существенно зависит от  $P_0^2$  и эффективного коэффициента вязкости  $\eta$ , характеризующего влияние слабых дефектов кристалла на динамику доменов.

4. Хотя общность уравнений (9) и (12) ограничена значением параметра  $\beta=1$ , можно полагать, что эти ограничения не имеют принципиального характера и скорее всего отличие  $\beta$  от 1 вызывается не изменением условий поляризации, а теми же причинами, что и отклонения Дебая — распределением времен релаксации.

В заключение автору хотелось бы выразить глубокую благодарность своим коллегам — С. В. Горину за поддержку и помощь при выполнении эксперимента и А. В. Шильникову, указавшему на необратимость движения доменных стенок как на возможную причину отклонений диэлектрических спектров от дебаевского типа, — за плодотворные дискуссии и интерес к работе.

#### Список литературы

- [1] Fousek J., Janoušek V. // Phys. St. Sol. 1966. V. 13. P. 195—206.
- [2] Gilletta F. // Phys. St. Sol. (a). 1972. V. 12. P. 143—151.
- [3] Шильников А. В., Попов Э. С., Шувалов Л. А., Донцова Л. П., Савин А. М., Константинова В. П. Физика диэлектриков и полупроводников. Волгоград, 1978. С. 7—18.
- [4] Гріднев С. А., Попов В. М., Шувалов Л. А. // Изв. АН СССР сер. физ. 1984. Т. 48. № 6. С. 1226—1229.
- [5] АТМ 150-70. Методы определения диэлектрической проницаемости и диэлектрических потерь твердых электроизоляционных материалов при переменном токе. Сб. стандартов США, 1979. ЦИОНТ ПИК ВИНТИ № 25. С. 188—207.
- [6] Галиярова Н. М., Горин С. В., Шильников А. В. Физика диэлектриков и полупроводников. Волгоград, 1986. С. 140—167.
- [7] Де Гроот С., Мазур П. Неравновесная термодинамика: Пер. с англ. М., 1964. 456 с.
- [8] Шильников А. В. // Автореф. канд. дис. Воронеж, 1972. 19 с.
- [9] Nakamura T. // J. Phys. Soc. Jap. 1957. V. 12. N 5. P. 477—482.
- [10] Шильников А. В. Физика диэлектриков и полупроводников. Волгоград, 1981. С. 85—91.
- [11] Шильников А. В., Галиярова Н. М., Горин С. В. и др. // Изв. АН СССР, сер. физ. 1983. Т. 47. № 4. С. 820—824.

Волгоградский инженерно-строительный институт  
Волгоград

Поступило в Редакцию  
27 февраля 1989 г.  
В окончательной редакции  
3 июля 1989 г.