

# Диэлектрические свойства монокристаллов дейтерированного триглицинсульфата (DTGS) в ультраслабых низко- и инфранизкочастотных электрических полях

© А.В. Шильников, Л.А. Шувалов\*, В.А. Федорихин, А.П. Поздняков, А.В. Сопит

Волгоградская государственная архитектурно-строительная академия,  
400074 Волгоград, Россия

\*Институт кристаллографии Российской академии наук,  
117333 Москва, Россия

E-mail: Shilnikov.001@volggasa.org

(Поступила в Редакцию 8 октября 1998 г.)

Исследовалась комплексная диэлектрическая проницаемость  $\epsilon^*$  с отдельным отсчетом по  $\epsilon'$  и  $\epsilon''$  на низких и инфранизких частотах в ультраслабых полях. Определена эффективная проводимость  $\gamma$ . Обнаружена аррениусовская зависимость  $\ln \epsilon'(1/T)$ ,  $\ln \epsilon''(1/T)$  и  $\ln \gamma(1/T)$  как в парафазе, так и в полярной фазе. Предполагается, что проводимость кристалла DTGS в парафазе является ионной прыжковой проводимостью.

В последнее десятилетие вновь возрос интерес к экспериментальным и теоретическим исследованиям кристаллов с водородными связями и роли этих связей в проявлении различных макроскопических (в первую очередь диэлектрических) свойств таких кристаллов [1–5]. При этом, несмотря на весьма обстоятельные и широко поставленные исследования роли протонной проводимости в различных кристаллах, проведенные в [1], вопрос о характере проводимости в кристаллах триглицинсульфата (DTGS), насколько нам известно, до сих пор не изучен. Заметим, что проблема проводимости этого кристалла не нашла отражения и в сравнительно давней специальной монографии [6].

В настоящей работе сделана попытка восполнить этот пробел, исследуя диэлектрические свойства кристалла DTGS в диапазоне низких (НЧ) и инфранизких (ИНЧ) частот ( $\nu = 10^{-1} - 10^4$  Hz), при амплитуде измерительного поля  $E_0 = 0, 2$  V/cm, в области температур от 20 до 120°C, включающих фазовый переход (ФП).

Измерения комплексной диэлектрической проницаемости  $\epsilon^*$  проводились в квазистатическом температурном режиме, причем в окрестности ФП интервал от одной температурной точки до другой составлял не более 0.2 К. Измерения  $\epsilon^*$  проводились с отдельным отсчетом по действительной ( $\epsilon'$ ) и мнимой ( $\epsilon''$ ) составляющим комплексной диэлектрической проницаемости с соответствующей погрешностью, не превышающей 1 и 2%. Точность поддержания температуры была не хуже 0.05 К, а чувствительность ее измерения — 0.001 К. Эффективная удельная проводимость  $\gamma$  определялась по значениям  $\epsilon''$  для конкретной частоты измерительного поля.

Нами обнаружено, что (в зависимости от направления изменения температуры образца) в параэлектрической фазе, в интервале температур  $\sim 120 - 85^\circ\text{C}$ , на частотах  $\nu = 1 - 10$  Hz, зависимости  $\ln \epsilon''(1/T)$  и  $\ln \gamma(1/T)$  следуют закону Аррениуса (рис. 1). Тому же закону подчиняется зависимость  $\ln \epsilon'(1/T)$  на частоте 1 kHz

(рис. 2). Следовательно процессы НЧ поляризации и ИНЧ проводимости являются термоактивированными. При этом энергия активации и для  $\epsilon''$ , и для  $\gamma$ , полученная при охлаждении образца после отжига при температуре  $\sim 120^\circ\text{C}$ , составляет  $U = (0.93 \pm 0.01)$  eV (см. табл. 1), а для  $\epsilon'$  —  $U = (0.24 \pm 0.01)$  eV. Заметим, что аррениусовская зависимость для  $\epsilon'$ ,  $\epsilon''$  и  $\gamma$  имеет место и в полярной фазе, но там температурный интервал, в котором она выполняется, весьма узок ( $\Delta T \sim 4\text{K}$ ) и лежит в области температур, непосредственно примыкающих в ФП. Иначе говоря, полярное состояние как бы подавляет те термически активированные процессы, которые ярко проявляются в неполярной фазе. Заметим, однако, что наклон прямой  $\ln \gamma(1/T)$  в узком интервале температур полярной фазы остается практически тем же, что и в неполярной фазе, т.е. энергия активации имеет то же значение, что и в неполярной фазе.

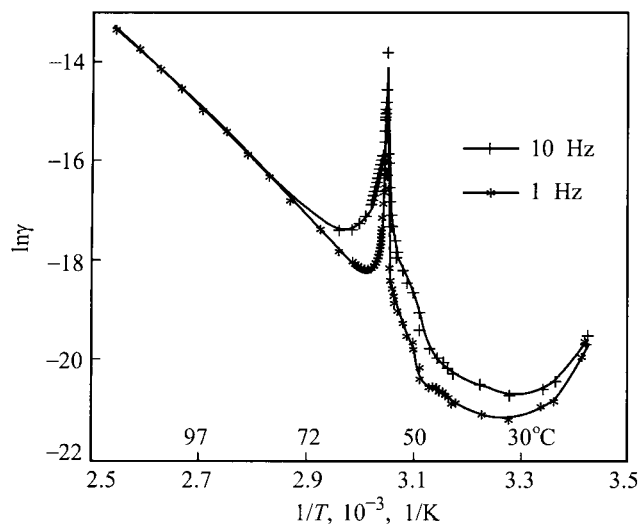


Рис. 1. Температурные зависимости эффективной проводимости кристалла DTGS при амплитуде измерительного поля  $E_0 = 0.2$  V/cm для частот  $\nu = 1$  и 10 Hz.

**Таблица 1.** Значения эффективной проводимости  $\gamma$  и энергии активации  $U$  для кристалла DTGS в парафазе

$\nu$ , Hz	$\gamma_{\max}$ , $1/(\Omega\text{m})$	$\gamma_{\min}$ , $1/(\Omega\text{m})$	$U$ , eV	$\gamma_{\infty}$ , $1/(\Omega\text{m})$	$\Delta\gamma/\gamma$ , %
10	$1.3 \cdot 10^{-6}$	$2.8 \cdot 10^{-8}$	$0.93 \pm 0.01$	$1.09 \cdot 10^6$	2.1
1	$1.6 \cdot 10^{-6}$	$1.4 \cdot 10^{-8}$	$0.93 \pm 0.01$	$1.13 \cdot 10^6$	2.3

**Таблица 2.** Данные о константах Кюри–Вейсса  $\epsilon' = C/(T - \Theta)$  кристалла DTGS

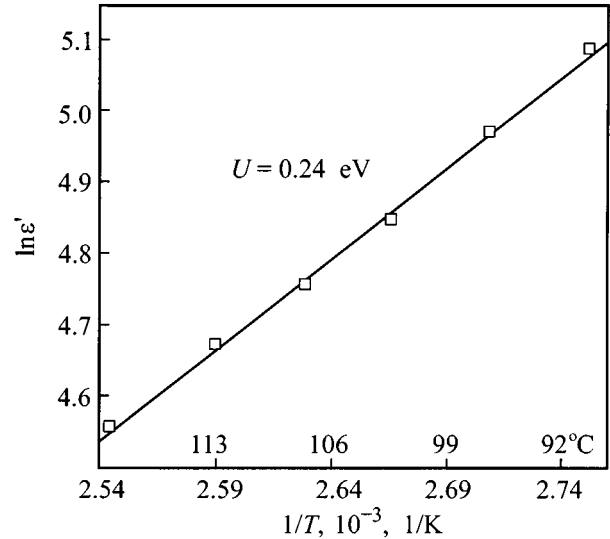
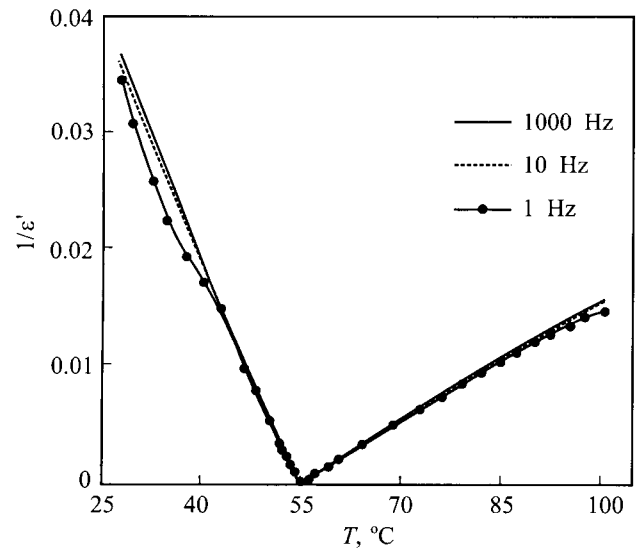
Кристалл	$T_k$ , К	$\omega/2\pi$ , Hz	$-C^f$ , К	$C^p$ , К	$-C^p/C^f$
Нагрев DTGS до 125°C после старения в полярной фазе ( $h = 5.8 \cdot 10^{-3}$ м)	326.8	1000	3715	10065	2.71
		10	3756	10060	2.68
		1	3791	10055	2.65
Охлаждение DTGS после отжига в неполярной фазе ( $h = 5.8 \cdot 10^{-3}$ м)	327.8	1000	3604	10622	2.95
		10	3803	11020	2.9
		1	4012	11828	2.95
Нагрев DTGS до 100°C после старения в полярной фазе ( $h = 5.8 \cdot 10^{-3}$ м)	327.7	1000	2634	4950	1.88
		10	2673	4942	1.85
		1	2709	4917	1.82
Охлаждение DTGS без отжига в неполярной фазе ( $h = 5.8 \cdot 10^{-3}$ м)	328	1000	2761	4835	1.75
		10	2787	4859	1.74
		1	2792	4874	1.75

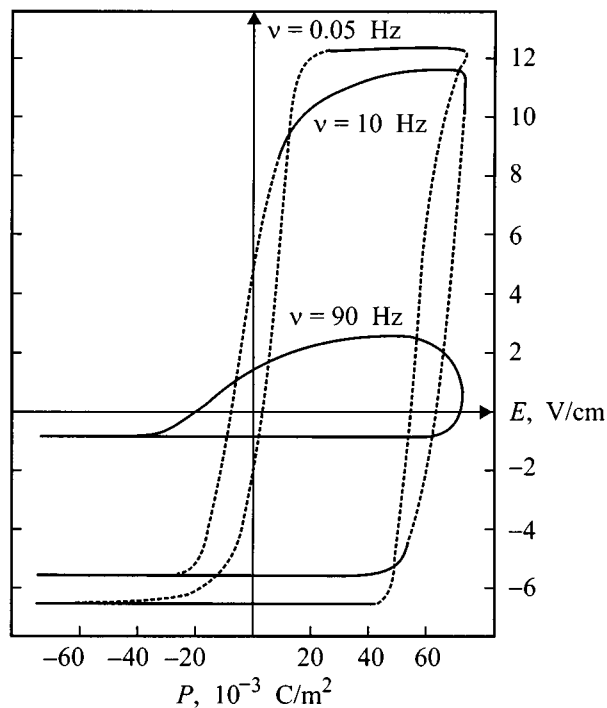
Примечание:  $C^f$  и  $C^p$  — постоянные Кюри–Вейсса для полярной (полидоменный кристалл) и неполярной фаз соответственно;  $h$  — толщина образца.

Подчеркнем, что максимальное значение проводимости при температуре 120°C на частоте  $\nu = 1$  Hz составляет  $\gamma_{\max} \approx 1.6 \cdot 10^{-6} 1/(\Omega\text{m})$ , а минимальное — при температуре 62°C —  $\gamma_{\min} \approx 1.9 \cdot 10^{-8} 1/(\Omega\text{m})$ . Таким образом, в интервале температур  $\Delta T = 62$  К удельная проводимость изменяется на два порядка. Одновременно отметим, что в точке ФП величина  $\gamma$  (рис. 1) также как  $\epsilon'$  и  $\epsilon''$  проходит через максимум, имея значения порядка  $10^{-5} 1/(\Omega\text{m})$ – $10^{-7} 1/(\Omega\text{m})$  при разных измерительных частотах.

Анализируя приведенные экспериментальные результаты, можно с высокой достоверностью предполагать, что проводимость кристалла DTGS в парафазе является ионной прыжковой проводимостью [1, 7] и обусловлена, скорее всего, перескоками дейтонов, энергия активации которых составляет  $\sim 0.93$  eV. Активационный характер процесса поляризации DTGS в неполярной фазе (аррениусовская зависимость  $\epsilon'$  на частоте 1 kHz, рис. 2), характеризуемый сравнительно малой энергией активации ( $0.24 \pm 0.01$ ) eV, может, как нам представляется, являться подтверждением того, что выше  $T_c$  глицин I участвует в термически активированном прыжковом движении между двумя эквивалентными потенциальными ямами, которое определяет характерную черту ФП в кристалле DTGS типа порядок–беспорядок [8].

В заключение заметим, что зависимость  $1/\epsilon' = f(T)$  на всех исследованных частотах следует закону Кюри–Вейсса (рис. 3) с различной степенью отклонения от него (размытия максимума  $\epsilon'$ ) в области ФП в зависимости от значения измерительной частоты, направления прохода ФП (переход из полярной фазы в неполярную или наоборот) и, вообще говоря, предыстории кристалла. При этом закон двойки (равенство двойке отношения наклонов  $\partial(1/\epsilon')/\partial T$  ниже и выше  $T_c$  [8]) не выполняется (как это было отмечено ранее для сегнетовой соли [9]), а отношение соответствующих констант Кюри–Вейсса лежит в интервале от 1.7 до 3 (см. табл. 2).

**Рис. 2.** Температурная зависимость диэлектрической проницаемости кристалла DTGS при амплитуде измерительного поля  $E_0 = 0.2$  V/cm для частоты  $\nu = 1$  kHz.**Рис. 3.** Температурные зависимости обратной диэлектрической проницаемости кристалла DTGS при амплитуде измерительного поля  $E_0 = 0.2$  V/cm для частот  $\nu = 1, 10$  и 1 Hz.



**Рис. 4.** Петли поляризации кристалла DTGS при амплитуде измерительного поля  $E_0 = 74 \text{ V/cm}$ , температуре  $T = 51.7^\circ\text{C}$ , для частот  $\nu = 1, 10$  и  $1 \text{ Hz}$ .

Подчеркнем, что высокая проводимость кристалла DTGS после отжига в параэлектрической фазе может, в частности, инициировать появление униполярности при фазовом переходе из парафазы в полярную фазу (рис. 4).

Авторы благодарят А.И. Баранова за полезные дискуссии.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 98-02-16146) и Фонда конкурсного центра Минобразования РФ за 1998 г.

## Список литературы

- [1] А.И. Баранов. Изв. АН СССР. Сер. физ. **51**, 12, 21 (1987).
- [2] Н.Д. Гаврилова, А.М. Лотонов, И.Н. Медведев, В.К. Новик. Сегнетоэлектрики и пьезоэлектрики. Изд-во Тверского ун-та, Тверь (1991). 146 с.
- [3] Н.Д. Гаврилова, А.М. Лотонов. Изв. РАН. Сер. физ. **57**, 3, 123 (1993).
- [4] Н.Д. Гаврилова, В.К. Новик, С.В. Павлов. Изв. РАН. Сер. физ. **57**, 6, 128 (1993).
- [5] А.В. Шильников, Е.Г. Надолинская, В.А. Федорихин, С.В. Родин. Кристаллография **39**, 1, 84 (1994).

- [6] В.М. Гуревич. Электропроводность сегнетоэлектриков. Изд-во Комитета стандартов, мер и измерительных приборов при Совете Министров СССР, М. (1969). 383 с.
- [7] Л. Лидьярд. Ионная проводимость кристаллов. Изд-во иностр. лит., М. (1962). 220 с.
- [8] М. Лайнс, А. Гласс. Сегнетоэлектрики и родственные им кристаллы. Мир, М. (1981). 736 с.
- [9] А.В. Шильников, Н.М. Галиярова, Е.Г. Надолинская, С.В. Горин, М.А. Шуваев. Кристаллография **31**, 2, 326 (1986).