

## СУБМИЛЛИМЕТРОВЫЕ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СПЕКТРЫ ТРИГЛИЦИНСУЛЬФАТА

А. А. Волков, Г. В. Козлов, С. П. Лебедев, И. М. Чернышев

УДК 537.226.33

Выполнены измерения диэлектрических спектров триглицинсульфата в широком интервале температур на частотах  $5 - 30 \text{ см}^{-1}$ . Проводится обобщение полученных результатов на базе имеющихся представлений о сегнетоэлектрической дисперсии диэлектрической проницаемости.

Изучение динамических аспектов сегнетоэлектрического фазового перехода в триглицинсульфате (TGS) в ряду подобных исследований, проводимых с другими классическими сегнетоэлектриками, представляет некоторый особый интерес по той причине, что для этого кристалла, как известно, допускается наиболее простое феноменологическое описание физических свойств в статике /1/. Вопрос же о том, насколько такой простой и ясный подход является глубоким и всеобъемлющим, продолжает исследоваться по сей день. С этой точки зрения особенно важными представляются диэлектрические свойства TGS, полученные в области фундаментальной сегнетоэлектрической дисперсии его диэлектрической проницаемости  $\epsilon^*(\omega)$ . К настоящему времени необходимые измерения уже неоднократно проводились многими авторами, но твердо установленными можно считать только лишь наиболее общие закономерности диэлектрических спектров TGS, в то время как очень важные их детали остаются предметом дискуссии /2-9/.

Данная работа является частью реализуемой нами программы исследования диэлектрических спектров классических сегнетоэлектриков в диапазоне субмиллиметровых волн, имеющей своей целью изучение механизмов фазовых превращений в этих кристаллах. При-

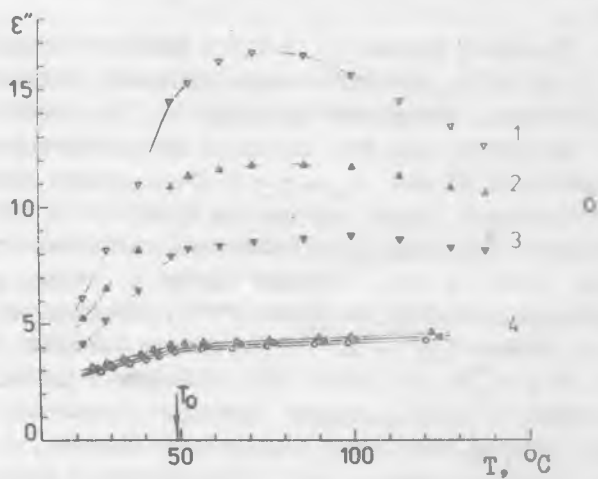
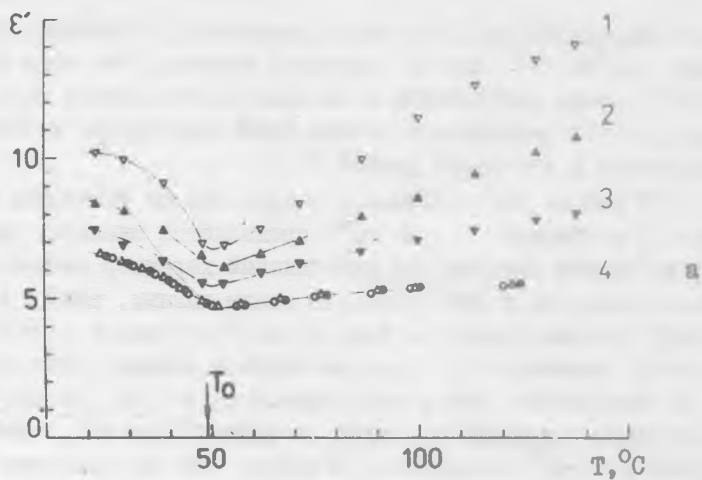
меняемый экспериментальный метод относится к диапазону частот  $5 - 35 \text{ см}^{-1}$  и основан на измерении с помощью ЛОВ-спектрометров модулей и фаз коэффициентов пропускания плоскопараллельных образцов /Ю-И/. Результатом экспериментов являются обычно частотные и температурные зависимости действительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости  $\epsilon'(\nu, T)$  и  $\epsilon''(\nu, T)$ .

Измерение спектров  $\epsilon'(\nu, T)$  и  $\epsilon''(\nu, T)$  кристалла TGS производилось в настоящей работе с учетом существующего в TGS явления дисперсии биссектрис, исследованного нами ранее /12/. Заметная дисперсия биссектрис в данном кристалле проявляется при температурах  $T < T_0$ , где его симметрия понижается до  $P2_1$  и оси  $x$  и  $z$  диэлектрического эллипсоида Френеля перестают быть привязанными к кристаллографическим осям. Измеряя  $\epsilon_x^*$  и  $\epsilon_z^*$  при каждой температуре в этой области, мы производили подюстировку кристалла, добиваясь того, чтобы вектор электрического поля волны совпадал с новым направлением соответствующей оси ( $x$  или  $z$ ) диэлектрического эллипсоида.

Полученные экспериментальные результаты для  $\bar{E} \parallel y$  представлены на рис. 1. С точки зрения изучения механизма фазового перехода в TGS именно эти спектры  $\epsilon_y^*(\nu, T)$  и  $\epsilon_y''(\nu, T)$  представляют наибольший интерес, так как проявляют заметные аномалии в области фазового перехода. В ориентациях  $\bar{E} \parallel x$  и  $\bar{E} \parallel z$  во всем интервале частот от 5 до 12  $\text{см}^{-1}$  без заметной дисперсии  $\epsilon_x^* = 0,0211T + 8,04$ ,  $\epsilon_z^* = 0,00145T + 4,96$ ,  $\epsilon_x''$  и  $\epsilon_z''$  также слабо зависят от частоты и могут быть аналитически записаны в виде:  $\epsilon_x'' = 0,0183T + 0,107$ ;  $\epsilon_z'' = 0,000726T + 0,0332$  /12/.

Как видно из графиков, частотные и температурные зависимости  $\epsilon_y^*$  и  $\epsilon_y''$  несут в себе характерные черты сегнетоэлектрической дисперсии. При этом, однако, они не содержат тех экстраординарных особенностей, которые отмечались в работах некоторых авторов. Сравнительный анализ наших данных с результатами других работ показывает следующее:

1) Измеренная в работе /6/ на ИК спектрометре при комнатной температуре частотная зависимость  $\epsilon_y^*(\nu)$  содержит на частоте  $38 \text{ см}^{-1}$  линию поглощения с диэлектрическим вкладом  $\Delta\epsilon \approx 4$ . В наших же данных и при комнатной, и при других температурах какие-либо проявления такой моды отсутствуют: с ростом частоты от 5 до 30  $\text{см}^{-1}$  наблюдается заметное уменьшение величины  $\epsilon_y''$  (рис. 1б)



Р и с. 1. Температурные зависимости действительной (а) и мнимой (б) частей диэлектрической проницаемости кристалла TGS. Кривые 1, 2, 3 относятся к частотам  $6,36 \text{ см}^{-1}$ ;  $8,77$  и  $12,7$  соответственно. Треугольники, точки и кружки на кривых 4 относятся к частотам  $27,6$ ;  $29,7$ ;  $30,1 \text{ см}^{-1}$

вместо ее увеличения, как этого следовало бы ожидать, исходя из данных работы /6/. Это не означает, конечно, что мода на частоте  $38 \text{ см}^{-1}$  вообще отсутствует в ИК спектре TGS. Однако ясно, что ее ширина и сила осциллятора должны быть существенно меньшими, чем приведенные в указанной работе.

2) В работе /8/ сообщается о том, что на частотной зависимости  $\epsilon''_{\text{y}}$  в области  $\nu \sim 10 \text{ см}^{-1}$  проявляется минимум, указывающий, по мнению авторов, на резонансный характер сегнетоэлектрической дисперсии в TGS. Согласно нашим данным, такого минимума во всей области частот от  $5$  до  $30 \text{ см}^{-1}$  на кривой  $\epsilon''_{\text{y}}(\nu)$  не существует: значение  $\epsilon''_{\text{y}}$  с ростом частоты спадает монотонно.

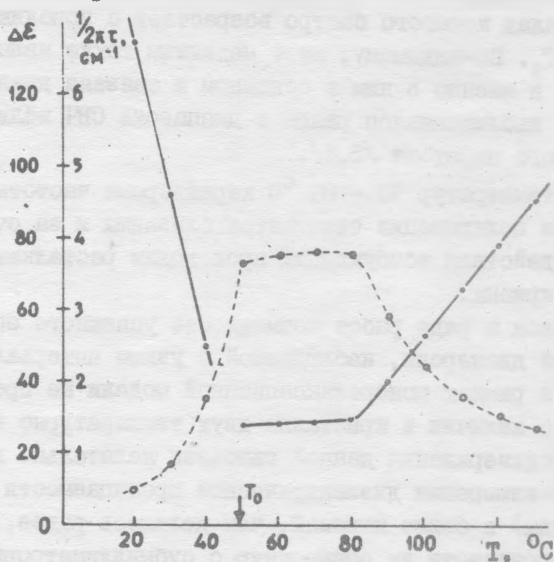
3) Полученная нами и представленная на рис. 1а картина температурного поведения  $\epsilon''_{\text{y}}$  прямо противоположна той, которая на частоте  $8,3 \text{ см}^{-1}$  наблюдалась в работе /9/: на частотах  $5 - 30 \text{ см}^{-1}$  значения  $\epsilon''_{\text{y}}$  в точке фазового перехода спадают до некоторых минимальных значений, а не растут до максимума, как это следует из /9/.

4) По нашим данным  $\epsilon''_{\text{y}}$  в точке фазового перехода на частотах  $\nu \sim 30 \text{ см}^{-1}$ , где сегнетоэлектрическая дисперсия практически заканчивается, составляет величину  $\sim 4$ . Это означает, что принятые в литературе для TGS величины диэлектрических вкладов высокочастотных ИК мод  $\epsilon''_{\infty} \sim 7 + 9$  /5-9/ сильно завышены.

Остановимся теперь коротко на возможности простого феноменологического описания фундаментальной сегнетоэлектрической дисперсии  $\epsilon^*(\nu)$  в TGS. Согласно одному из первых исследований сегнетоэлектрической дисперсии  $\epsilon^*(\nu)$ , выполненному в широком интервале частот ( $10^7 - 10^{10}$  Гц), полное описание зависимостей  $\epsilon''_{\text{y}}(\nu, T)$  и  $\epsilon''_{\text{y}}(\nu, T)$  может быть получено в рамках релаксационной модели с распределенным временем релаксации /2/. В последующих работах этот вывод подвергался критике, и по вопросу о характере поляризации в TGS были высказаны иные мнения /4-9/. Однако наиболее серьезные попытки исследования диэлектрических спектров  $\epsilon''_{\text{y}}(\nu, T)$  и  $\epsilon''_{\text{y}}(\nu, T)$  привели к мнению о том, что процессы поляризации в TGS носят все-таки релаксационный характер и могут быть описаны простой моделью Дебая /4-5/.

Проведенный анализ показал, что обсуждавшиеся в литературе феноменологические модели дисперсии диэлектрической проницаемости не дают количественного описания субмиллиметровых спектров

кристалла TGS. Так, монорелаксационная модель с температурной зависимостью времени релаксации, определенной в работе /4/, приводит к почти вдвое заниженным значениям  $\epsilon''$  и совсем не описывает наблюдаемую дисперсию  $\epsilon''(\nu)$ . Модель, развитая в /2/, лучше описывает субмиллиметровые спектры, но соответствие между расчетными и экспериментальными данными остается лишь качественным.



Р и с. 2. Температурные зависимости параметров дебаевского релаксатора, описывающего субмиллиметровую диэлектрическую дисперсию в TGS. Сплошные кривые относятся к  $1/2\pi\tau$ , штриховая — к  $\Delta\epsilon$

Выполненный нами подбор параметров релаксационной дебаевской модели дисперсии, основанный на использовании исключительно субмиллиметровых спектров, привел к весьма неожиданным результатам (рис. 2). При понижении температуры кристалла в параэлектрической области в точке  $T = 80^\circ\text{C}$  на обычной для сегнетоэлектриков линейной зависимости обратного времени релаксации от температуры наблюдается излом и при дальнейшем понижении температуры величина  $1/\tau$  остается практически неизменной вплоть до  $T_0$ . При этой же температуре аналогичный излом наблюдается и на температурной зависимости диэлектрического вклада  $\Delta\epsilon$  обсуждаемого механизма поляризации.

Полученные значения  $\Delta\epsilon_y + \epsilon_\infty$ , где  $\epsilon_\infty$  — вклад более высокочастотных мод, во всем интервале температур и особенно вблизи  $T_C$  существенно ниже статической диэлектрической проницаемости кристалла. Это обстоятельство свидетельствует о существовании в кристалле TGS еще одного более низкочастотного механизма поляризации, вклад которого быстро возрастает с приближением температуры к  $T_C$ . По-видимому, этот механизм также является релаксационным и именно с ним в основном и связана диэлектрическая дисперсия, наблюдавшаяся ранее в диапазоне СВЧ вблизи температуры фазового перехода /2,4/.

В области температур  $70 - 80^\circ\text{C}$  характерные частоты этих двух механизмов поляризации становятся близкими и за счет эффективного взаимодействия возбуждений происходит расталкивание дисперсионных кривых.

Обсуждавшаяся в ряде работ возможность успешного описания диэлектрической дисперсии, наблюдаемой в узком интервале частот и температур, в рамках монорелаксационной модели не противоречит представлению о наличии в кристалле двух температурно неустойчивых мод. Для подтверждения данной гипотезы желательно выполнить низкочастотные измерения диэлектрической проницаемости (в радио и СВЧ диапазонах) в более широкой, чем делалось ранее, области температур и произвести их совместную с субмиллиметровыми спектрами обработку в рамках модели двух взаимодействующих релаксаторов.

Наличие двух механизмов диэлектрической релаксации в кристалле TGS вполне согласуется с существующими микроскопическими представлениями, согласно которым фазовый переход в кристалле вызывается синфазным разворотом ионов глицина с непланарной структурой и упорядочением протонов в системе водородных связей. Сегнетоактивные возбуждения, соответствующие этим двум микроскопическим механизмам, с большой вероятностью имеют различные времена релаксации и их относительные вклады в диэлектрическую проницаемость могут существенно меняться с температурой.

Поступила в редакцию  
6 февраля 1980 г.

## Л и т е р а т у р а

1. Ф. Иона, Д. Ширане, Сегнетоэлектрические кристаллы, изд. "Мир", М., 1965 г.
2. R. M. Hill, S. K. Ichiki, *Phys. Rev.*, 128, 1140 (1962); 132, 1603 (1962).
3. A. S. Barker, M. Tinkham, *J. Chem. Phys.*, 38, 2257 (1963).
4. G. Luther, H. E. Muser, *Z. Naturf.* 24a, 389 (1969).
5. G. Luther, *Phys. St. Sol. (a)*, 20, 227 (1973).
6. A. Hadni et. al., *J. Physique*, 30, 377 (1969).
7. A. Hadni et. al., *J. Physique*, 31, 899 (1970).
8. Ю. М. Поппавко и др., *ФТТ*, 15, 1250 (1973).
9. Ю. М. Поппавко и др., *УФЖ*, 19, 1688 (1974).
10. А. А. Волков, Г. В. Козлов, С. П. Лебедев, *Радиотехника и электроника*, 24, 1406 (1979).
11. А. А. Волков, Г. В. Козлов, С. П. Лебедев, И. А. Величко, *ФТТ*, 21, 3304 (1979).
12. А. А. Волков, Г. В. Козлов, И. М. Чернышев, А. А. Шувалов, *изв. АН СССР сер. физ.* 43, 1726 (1979).