

либо со смещением уровня Ферми примесными уровнями. Определяя тангенс угла наклона линейного участка приведенной на рис. 2 кривой, при  $\alpha=1.9$  получаем значение радиуса локализации электрона  $a=50\pm 5$  пм, что согласуется с приведенными выше данными по компенсационному эффекту и еще раз показывает, что радиус локализации электронов, участвующих в переносе заряда в органических материалах, близок к радиусу атомных волновых функций.

Авторы благодарят Б. И. Шкловского за полезное обсуждение.

#### Л и т е р а т у р а

- [1] Поуп М., Свенберг Ч. Электронные процессы в органических кристаллах. М., 1985. Т. 2. 464 с.
- [2] Шкловский Б. И., Эфрос А. Л. Электронные свойства легированных полупроводников. М., 1979. 416 с.
- [3] Ридли Б. Квантовые процессы в полупроводниках. М., 1986. 304 с.
- [4] Балабанов Е. И., Берлин А. А., Паршин В. П. и др. // ДАН СССР. 1960. Т. 134. № 5. С. 1123—1126.
- [5] Почтенный А. Е., Ратников Э. В. // ДАН БССР. 1981. Т. 25. № 10. С. 896—898.
- [6] Почтенный А. Е., Ратников Э. В. // Тез. докл. Всес. конф. «Взаимодействие атомных частиц с твердым телом». М., 1987. Т. 2. С. 295—296.
- [7] Шкловский Б. И., Эфрос А. Л., Янчев И. Я. // Письма в ЖЭТФ. 1971. Т. 14. № 5. С. 348—351.
- [8] Cardew M., Eley D. // Disc. Faraday Soc. 1959. N 27. P. 115—128.
- [9] Почтенный А. Е., Ратников Э. В. // ДАН БССР. 1981. Т. 25. № 3. С. 225—227.

Белорусский технологический институт  
им. С. М. Кирова  
Минск

Поступило в Редакцию  
8 июля 1988 г.

УДК 537.226.33

Физика твердого тела, том 31, в. 1, 1989  
Solid State Physics, vol. 31, № 1, 1989

## ДИСПЕРСИЯ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ КРИСТАЛЛОВ ДИГЛИЦИННИТРАТА

М. А. Леценко, Ю. М. Поплавко, В. П. Бовтун,  
И. П. Игошин, В. А. Юрин

Диглициннитрат  $(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_2\text{HNO}_3$  — сравнительно малоизученный сегнетоэлектрик близкий по структуре и электрофизическим свойствам к триглицинсульфату  $(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_3\text{H}_2\text{SO}_4$ . Однако в отличие от других представителей семейства ТГС, в которых фазовый переход (ФП) из неполярной фазы в полярную происходит с изменением симметрии  $2/m \rightarrow 2$  и сегнетоэлектрической становится ось [010], в кристаллах ДГН имеет место переход  $2/m \rightarrow m$ , а спонтанная поляризация возникает в направлении [101] [1].

Сегнетоэлектрический ФП в кристаллах группы ТГС относят к переходу типа порядок-беспорядок и в последнее время преимущественно связывают со статистическим упорядочением ионов глициния 1, особенно групп  $\text{NH}_3$  [2]. Последнее движение является наиболее инерционным и определяет дисперсию  $\epsilon$  в кристаллах ТГС, которая происходит в диапазоне СВЧ и может быть описана как моделью релаксатора с критическим замедлением, так и моделью переторможенного осциллятора [3].

В структуре диглициннитрата нет аналогов иона глициния 1. Поэтому изучение динамики поляризации ДГН в окрестности сегнетоэлектрического ФП по дисперсии  $\epsilon$  и сравнение ее со свойствами ТГС расширяет представления о природе ФП в кристаллах этого типа [4-7]. Ранние исследования дисперсии  $\epsilon$  в кристаллах ДГН проводились на сравнительно низких

частотах [6, 7] и дали информацию о механизмах дисперсии  $\epsilon$ , обусловленных доменной структурой этих кристаллов. Исследования на СВЧ были выполнены в [4, 5] и выявили существенное расхождение в характере дисперсии.

В данной работе расширен частотный диапазон исследований. В области  $10^5$ — $10^7$  Гц исследования проводились обычным резонансным методом,

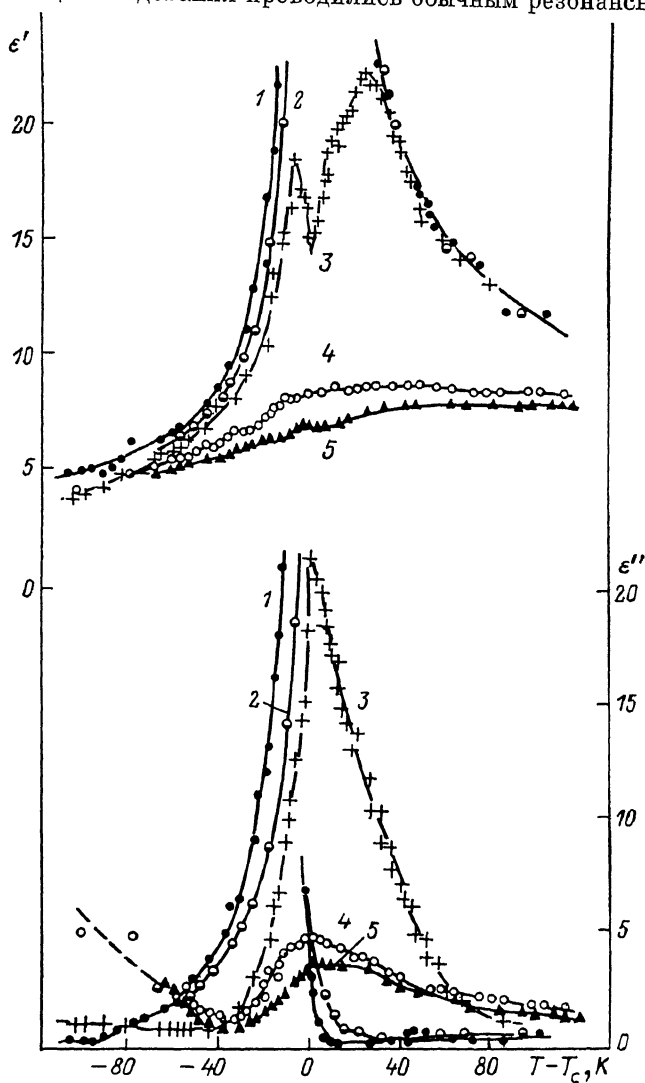


Рис. 1. Температурный ход диэлектрической проницаемости  $\epsilon'$  и поглощения  $\epsilon''$  кристаллов диглицинита на различных частотах.

1 — 6, 2 — 20 МГц, 3 — 8.7, 4 — 24.5, 5 — 30 ГГц.

в области  $10^7$ — $10^9$  Гц использовался коаксиальный диэлектрический спектрометр с управлением от микро-ЭВМ [8]. На частотах  $(0.8-3) \cdot 10^{10}$  Гц применялись волноводные методы измерений [9, 10]. Образцы полностью заполняли сечения соответствующих волноводов. На грани образцов наносились электроды из сусального серебра. Погрешность определения  $\epsilon'$  не превышала 2.5 %, а  $\epsilon''$  15—20 %. Температурные измерения  $\epsilon'(T)$  и  $\epsilon''(T)$  в интервале 120—320 К проводились в режиме нагревания со скоростью не более 1 К/мин.

Как и в других сегнетоэлектриках с переходом 2-го рода, в ДГН в окрестности ФП температурная зависимость  $\epsilon$  соответствует закону Кюри—Вейса  $\epsilon \sim C/(T-\Theta)$ , где  $C$  — постоянная Кюри—Вейса,  $\Theta$  — темпера-

тура Кюри—Вейса. Для наших кристаллов ДГН эти параметры равны:  $C_{\parallel}=700$  К,  $\Theta_{\parallel}=205$  К для неполярной фазы;  $C_{\parallel}=340$  К,  $\Theta_{\parallel}=209$  К для полярной фазы. На частотах свыше 6 МГц (и до начала фундаментальной дисперсии  $\epsilon$ ) постоянные Кюри—Вейса соотносятся в соответствии с «законом двойки»  $C_{\parallel} \approx 2C_{\perp}$ . Условия выращивания кристаллов приведены в [11].

На рис. 1 показаны зависимости  $\epsilon'(T)$  и  $\epsilon''(T)$ . Установлено наличие дисперсии  $\epsilon$  при  $T < T_c$  во всем исследованном частотном диапазоне. В неполярной фазе дисперсия  $\epsilon$ , обусловленная механизмом типа порядок—беспорядок, становится заметной только в диапазоне СВЧ. На частоте 8.7 ГГц вместо низкочастотного максимума  $\epsilon'(T)$  наблюдается минимум. Для сегнетоэлектриков типа порядок—беспорядок такое поведение  $\epsilon'$  в области фазового перехода обуславливается критическим замедлением

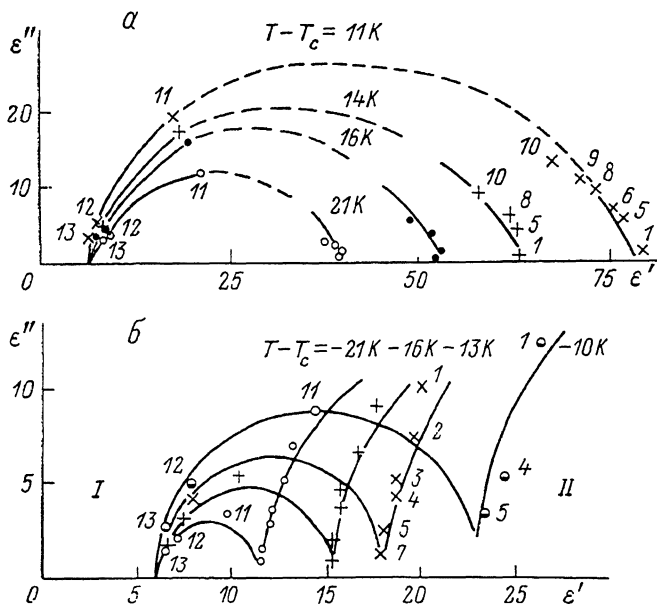


Рис. 2. Диаграммы Коула—Коула кристаллов диглициннитрата при  $T > T_c$  (а) и  $T < T_c$  (б).

Экспериментальные точки соответствуют следующим частотам: 1 — 20, 2 — 29, 3 — 48, 4 — 60, 5 — 182, 6 — 240, 7 — 263, 8 — 316, 9 — 417, 10 — 550 МГц, 11 — 8.7, 12 — 24.5, 13 — 30 Гц. На рис. 2, а нумерация точек на диаграммах, соответствующих  $T - T_c = 14, 16, 21$  К, а на высоких частотах и 11 К одинаковая. Такая же система нумерации используется на рис. 2, б.

поляризации — возрастанием времени релаксации по мере приближения к точке Кюри по закону  $\tau = \tau_0 / (T - \Theta)$ , где  $\tau_0$  — температурный параметр времени релаксации. На частотах свыше 24 ГГц аномалия  $\epsilon'(T)$  в точке Кюри практически отсутствует, так как поляризация уже не успевает установиться за половину периода действия СВЧ поля. Для неполярной и полярной фаз ДГН критическое замедление характеризуется соответственно параметрами  $\tau_{\parallel} = 4.3 \cdot 10^{-10}$  и  $\tau_{\perp} = 2.3 \cdot 10^{-10}$  с.К. Эти данные согласуются как с частотным ходом  $\epsilon'(T)$  в области дисперсии, так и с зависимостями  $\epsilon''(T)$ , представляющими собой острые максимумы в области  $T_c$ . Последние существенно отличаются от зависимостей  $\epsilon''(T)$  для кристаллов ТГС, где наблюдались двойные максимумы поглощения, указывающие на применимость модели заторможенного осциллятора [3, 12].

В случае диглициннитрата СВЧ дисперсия  $\epsilon$  хорошо описывается моделью релаксатора с критическим замедлением. В пользу такой модели свидетельствуют диаграммы Коула—Коула (рис. 2). Для неполярной фазы диаграммы несколько отличаются от полуокружностей и представляют собой дуги с параметром Коула—Коула  $\alpha \sim 0.2$ , что свидетельствует о распределении релаксаторов или об их взаимодействии. В полярной фазе четко установлено существование двух областей дисперсии. Высоко-

частотная область (процесс I) связана с упорядочением полярных групп. Интересно отметить, что для фундаментальной дисперсии  $\epsilon$  типа порядок — беспорядок в полярной фазе кристалла ДГН зависимости  $\epsilon''$  ( $\epsilon'$ ) близки к полукругностям. Следовательно, как выше, так и ниже точки Кюри фундаментальная дисперсия  $\epsilon$  в ДГН имеет релаксационный характер, причем в неполярной фазе диэлектрический спектр размыт. Низкочастотная дисперсия в ДГН в свою очередь состоит из двух областей, обусловленных динамикой доменной структуры. Первая из них была обнаружена ранее на частотах  $10-10^4$  Гц, а вторая в области  $10^4-10^6$  Гц [6, 7].

В данной работе уточняется высокочастотная граница ( $2 \cdot 10^7-6 \cdot 10^8$  Гц) этой последней области дисперсии (на рис. 2 показана как процесс II). Установлено, что характеризующее ее время релаксации лежит в пределах  $10^{-6}-10^{-8}$  с и описывается термоактивационным законом  $\tau = (1/2\nu) \exp(U/kT)$  с параметрами  $\nu = 1.8 \cdot 10^{10} \text{ с}^{-1}$ ,  $U = 0.09 \text{ эВ}$ , что согласуется с результатами [6]. Полученные значения энергии активации и времени релаксации характерны для диэлектрического вклада, обусловленного высокой подвижностью доменных стенок. Подобный вывод о природе радиочастотной области дисперсии  $\epsilon$  кристаллов ДГН не противоречит результатам других работ [6, 7, 11].

Авторы выражают благодарность И. П. Григасу и его сотрудникам из Вильнюсского государственного университета за помощь при измерениях в метровом диапазоне длин волн, А. И. Баранову за помощь при измерениях на радиочастотах, а также И. В. Гавриловой, В. В. Долбишной и В. Б. Козину за выращивание кристаллов.

#### Л и т е р а т у р а

- [1] Pepinsky R., Vedam K., Hoshino S., Okaya Y. // Phys. Rev. 1958. V. 111. N 2. P. 430—432.
- [2] Лайнс М., Гласс А. Сегнетоэлектрики и родственные им материалы. М., 1981. 736 с.
- [3] Переверзева Л. П., Поплавко Ю. М. // Кристаллография. 1973. Т. 18. № 4. С. 784—787.
- [4] Nakamura E., Takai N., Ishida K. et al. // J. Phys. Soc. Jap. 1969. V. 26. Suppl. P. 174—181.
- [5] Kolodziej H. A., Narewski E., Sobczyk L. // Acta Phys. Pol. (A). 1978. V. A53. N 1. P. 79—89.
- [6] Бондаренко В. Б., Варикаш В. М., Гриднев С. А., Шувалов Л. А. // Изв. АН СССР, сер. физ. 1983. Т. 47. № 4. С. 825—828.
- [7] Игошин И. П. // Автореф. канд. дис. М., 1986. 17 с.
- [8] Brilingas A., Davidovich R. L., Grigas J. et al. // Phys. St. Sol. (a). 1986. V. 96. N 1. P. 101—109.
- [9] Хиппель А. Р. Диэлектрики и их применение. М., 1959. 336 с.
- [10] Поплавко Ю. М., Языцкий Б. Я. // ПТЭ. 1967. № 4. С. 144—147.
- [11] Игошин И. П., Гладкий В. В., Кириков В. А. // ФТТ. 1984. Т. 26. № 12. С. 3688—3690.
- [12] Поплавко Ю. М. Физика диэлектриков. Киев, 1980. 398 с.

Киевский политехнический институт  
Киев  
Институт кристаллографии АН СССР  
Москва

Поступило в Редакцию  
11 марта 1988 г.  
В окончательной редакции  
11 июля 1988 г.