

## КРИТИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ДОЛГОВРЕМЕННОЙ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ РЕЛАКСАЦИИ В НОВОМ КЛАССЕ ПРОТОННЫХ СТЕКОЛ

А.И.Баранов, О.А.Кабанов, Л.А.Шувалов

Институт кристаллографии РАН  
117333 Москва, Россия

Поступила в редакцию 26 августа 1993 г.

В кристаллах  $Cs_5H_3(SO_4)_4 \cdot H_2O$ , а также в предварительно отожженных кристаллах  $Cs_5H_3(SO_4)_4 \cdot H_2O$  обнаружены переходы в фазу протонного стекла, обусловленные "замораживанием" динамически разупорядоченной сетки водородных связей. Полученное аномальное поведение долговременной диэлектрической релаксации, отражающее изменение динамики протонов в окрестности температуры стеклования, описывается динамической теорией изинговских спиновых стекол.

В настоящее время большой интерес вызывают исследования разупорядоченных систем, в которых фрустрация взаимодействия подавляет фазовые переходы в упорядоченное состояние, приводя к возникновению состояния стекла: спинового, ориентационного, дипольного [1-4].

В данной работе сообщается о результатах исследований диэлектрической релаксации в кристаллах  $Cs_5H_3(SO_4)_4 \cdot H_2O$  (CTSM) и предварительно отожженных  $Cs_5H_3(SO_4)_4 \cdot H_2O$  (CTSeM), указывающих на явление "замораживания" ориентационного и позиционного беспорядка сетки водородных связей. Ранее [5-7] было показано, что состояние с разупорядоченной сеткой H-связей является следствием специфического протонного беспорядка, который может возникать в кристаллах с водородными связями, группа симметрии которых включает поворотные оси симметрии 3, 4, и 6-го порядков. Динамическое разупорядочение сетки водородных связей означает их делокализацию и, соответственно, приводит к высокой (до  $10^{-1} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ ) протонной проводимости в кристаллическом состоянии [5-7]. Поэтому "замораживание" такого протонного беспорядка должно проявляться и в диффузии протонов.

Кристалл CTSM при  $T < 413 \text{ K}$  находится в гексагональной фазе (пр. гр.  $P6_3/mmc$ ) [7]. Кислотные протоны разупорядочены в плоскости (001), образуя двумерные сетки ориентационно и позиционно разупорядоченных водородных связей, что, в частности, проявляется в квазидвумерном характере протонной проводимости ( $10 < \sigma_a/\sigma_c < 10^3$ ). В [7] было показано, что в отличие от других кристаллов с таким типом протонного беспорядка, в CTSM переход в упорядоченную фазу не происходит. Однако в окрестности температуры  $T_g = 240 \text{ K}$  этот кристалл обнаруживает диэлектрические аномалии, характерные для переходов в состояние структурного стекла [3,4].

В отличие от CTSM кристаллы CTSeM, выращенные при комнатной температуре, находятся в ромбической фазе (пр. гр.  $Pbcn$ ), характеризующейся упорядоченной сеткой водородных связей и, соответственно, низкой протонной проводимостью ( $< 10^{-8} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ ) [6]. При первом цикле нагревания CTSeM при  $T_{s1} = 346 \text{ K}$  кристалл испытывает переход в суперпротонную фазу, изоструктурную гексагональной фазе CTSM. Однако, как показали исследования, проведенные в настоящей работе, после длительного отжига в этой фазе

обратный переход в упорядоченное состояние подавляется, а при охлаждении в окрестности  $T_g = 273\text{ К}$  наблюдаются аномалии диэлектрического спектра, аналогичные наблюдаемым в СТSM.

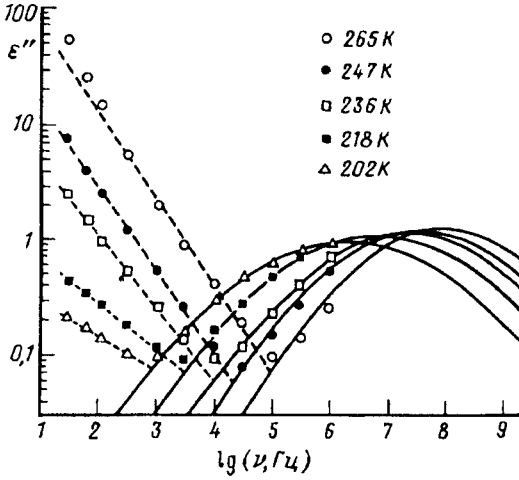


Рис.1. Диэлектрические спектры СТSM при различных температурах. Точки – эксперимент, сплошные и штриховые линии – расчет по формулам (2), (3) и (5), соответственно

Измерения комплексной диэлектрической проницаемости  $\epsilon^* = \epsilon' + i\epsilon''$  в диапазоне частот  $10 - 10^6$  Гц проводились мостовым методом. В области более низких частот  $10^{-3} - 1$  Гц диэлектрическая релаксация исследовалась по временным зависимостям тока разряда. Типичные зависимости  $\epsilon''(\nu)$  для кристалла СТSM в окрестности  $T_g$ , измеренные в плоскости разупорядочения Н-связей (001) показаны на рис.1. Эти зависимости определяются суммой трех вкладов:

$$\epsilon''(\nu) = 2\pi\sigma_0/\nu + \epsilon''_{\alpha}(\nu) + \epsilon''_{\beta}(\nu), \quad (1)$$

где  $\sigma_0$  – статическая протонная проводимость, а  $\epsilon''_{\alpha}(\nu)$  и  $\epsilon''_{\beta}(\nu)$  – вклады двух хорошо разделяющихся релаксационных механизмов.

Ранее в [7] было показано, что диэлектрическая дисперсия, в СТSM, определяемая высокочастотной  $\beta$ -релаксацией, с хорошей точностью описывается уравнением

$$\epsilon_{\beta}^*(\nu, T) = \epsilon'_{\beta}(\nu, T) + i\epsilon''_{\beta}(\nu, T) = \epsilon_{\infty\beta} + [\epsilon_0(T)_{\beta} - \epsilon_{\infty\beta}] \frac{g_{\beta}(\tau, T)}{1 + i2\pi\nu\tau} d\ln(\tau) \quad (2)$$

с гауссовой функцией распределения времен релаксации

$$g_{\beta}(\tau, T) = \frac{kT}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left(-\frac{kT}{2\sigma^2} \left[\ln \frac{\tau}{\tau_m}\right]^2\right), \quad (3)$$

где  $\sigma$  и  $\tau_m$  – полуширина распределения и наиболее вероятное время релаксации, соответственно. В исследуемом интервале температур  $\tau_m$  экспоненциально возрастает при понижении температуры:

$$\tau_m = \tau_0 \exp(-H/kT), \quad (4)$$

где  $\tau_0 = 0,8 \cdot 10^{-14}$  с,  $H = 0,27$  эВ. Следует заметить, что диэлектрическая частотная дисперсия, определяемая  $\beta$ -релаксацией, в отличие от статической

проводимости  $\sigma_0$ , является практически изотропной. Как видно из рис.1, рассчитанные по формулам (2)–(4) в зависимости  $\epsilon''_{\beta}(\nu)$  достаточно хорошо согласуются с экспериментальными. Соответствующие температурные зависимости подгоночных параметров  $\epsilon_0$  и  $\epsilon_{\infty}$  для направления, перпендикулярного оси  $c$ , показаны на рис.2.

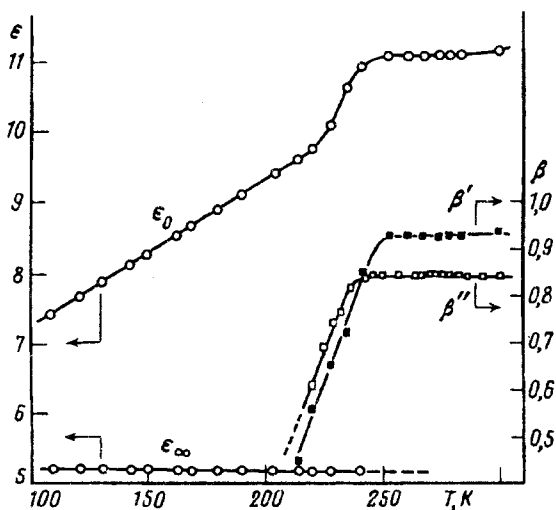


Рис.2. Температурные зависимости параметров  $\epsilon_{0\beta}$  и  $\epsilon_{\infty\beta}$  в формуле (2) и параметров  $\beta'$  и  $\beta''$  в СТSM

В отличие от  $\beta$ -релаксации, низкочастотная  $\alpha$ -релаксация характеризуется асимметричной функцией распределения времен релаксации  $g_{\alpha}(\tau, T)$  и сильной анизотропией релаксационной силы, подобной анизотропии статической протонной проводимости [7]. Последний факт позволяет интерпретировать  $\alpha$ -релаксацию как частотно зависимую, проводимость, отражающую диффузионную динамику кислотных протонов, разупорядоченных в гексагональной плоскости.

В диапазоне частот, соответствующем ее высокочастотному "хвосту", зависимость  $\epsilon''_{\alpha}(\nu)$  может быть аппроксимирована степенным законом:

$$\epsilon''_{\alpha}(\nu, T) \sim \nu^{\beta'(T)} \quad (5)$$

(штриховая линия на рис.1). Важно отметить, что показатель  $\beta'$  в окрестности  $T_g$  является температурно зависимым и уменьшается от значений  $\sim 0,93$  при  $T > 290$  К до нуля при  $T \sim 200$  К (рис.2). Следует заметить, что в области характерных времен  $\alpha$ -релаксации более точным и информативным оказывается метод измерения тока разряда  $I(t) = -dP(t)/dt$ , позволяющий исследовать изменения поляризации  $P(t)$  (функцию спада) после воздействия поляризующего импульса в реальном масштабе времени и обладающий более высокой чувствительностью. На рис.3 показаны типичные зависимости  $I(t)$  для кристалла СТSM, измеренные после приложения к образцу поляризующего импульса электрического поля с выбранными оптимальными амплитудой 1В и длительностью 50с. Анализ полученных данных показал, что при  $T > T_g$  наилучшая аппроксимация экспериментальных зависимостей  $I(t)$  достигается производной

от функции спадания Колрауша [4,8]:

$$I(t) = \frac{dP(t)}{dt} = \frac{d}{dt} (P_0 \exp(-\frac{t}{\tau})^{\beta''}), \quad (6)$$

где  $P_0$  – значение поляризации в момент  $t = 0$ ,  $\beta''$  – зависящий от температуры параметр,  $\tau$  – характерное время релаксации.

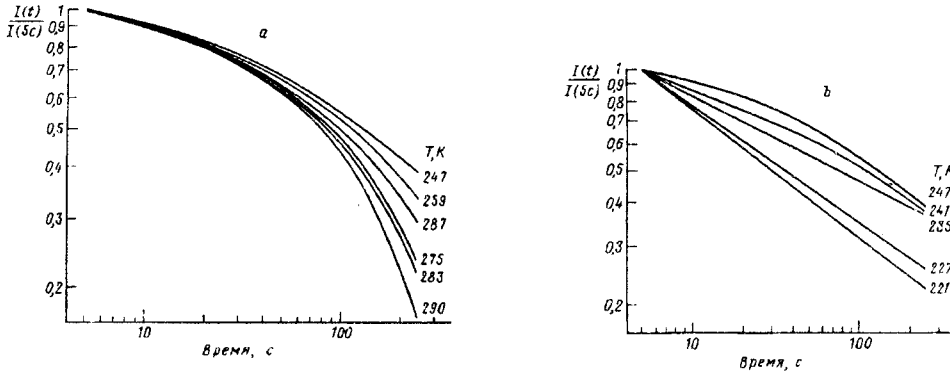


Рис.3. Временные зависимости токов разряда в CTSM при различных температурах, нормированные на их значения при  $t = 5$  с: *a* –  $T > T_g$ , *b* –  $T < T_g$

При  $T = T_g$  характер зависимостей  $I(t)$  изменяется и ниже  $T_g$  они становятся степенными (рис.3*b*). Это изменение отражается в аномальном поведении параметров  $\beta''$  и  $\tau$  в окрестности  $T_g$ . Зависимость  $\beta''(T)$ , как видно из рис.2, аналогична зависимости  $\beta'(T)$ . Время релаксации  $\tau$  резко возрастает ниже  $T_g$  и достигает значений  $\sim 10^5$  с при  $T = T_g - 20$  К, так что исследуемый временной интервал оказывается много меньше  $\tau$  и зависимость  $I(t)$  можно описать только первым членом разложения функции (6) в ряд

$$I(t) \sim t^{-(\beta-1)}, \quad (7)$$

соответствующем экспериментально наблюдаемому степенному закону.

Из аномального поведения параметров  $\beta'$ ,  $\beta''$  и  $\tau$  следует однозначный вывод о резком замедлении  $\alpha$ -релаксации ниже  $T_g$ , характерном для перехода в состояние стекла [1,2,9,10]. Кроме того, стремление  $\beta'$  и  $\beta''$  к нулю при  $T \cong 220$  К (рис.2) указывает на логарифмический закон функции спадания  $P(t)$  ниже этой температуры:

$$P(t) = P_0 - \ln(t), \quad (8)$$

являющийся важным признаком неэргодичности системы [2-4,9].

В отоженном CTS<sub>e</sub>M критическое поведение  $\alpha$ -релаксации в окрестности  $T_g = 273$  К является аналогичным описанному выше для CTSM.

Обобщая полученные результаты, можно сделать следующие выводы. Практически изотропная высокочастотная  $\beta$ -релаксация, характеризующаяся симметричной функцией распределения времен релаксации (3) и, соответственно, не зависящим от температуры гауссовым распределением активационных барьеров, связана с непрерывным замораживанием невзаимодействующих постоянных диполей (наиболее вероятно – диполей структурной воды). В то же

время, долговременная  $\alpha$ -релаксация, отражающая диффузионную динамику кислотных протонов, также может быть описана формулой (2), то с асимметричной функцией распределения времен релаксации  $g_\alpha(\tau, T)$ , типичной для состояния стекла [4,8]. Аномалии температурных зависимостей параметров, описывающих изменение спектра  $\alpha$ -релаксации, указывают на кооперативную природу замораживания разупорядоченной сетки кислотных водородных связей, подтверждая теоретические результаты по изменению динамики корреляционных функций в окрестности температуры стеклования [1-4,9,10]. Более того, экспериментальные зависимости  $I(t)$  (рис.3), а также  $\beta'(T)$  и  $\beta''(T)$  (рис.2) обнаруживают достаточно хорошее количественное согласие с теоретическими зависимостями аналогичных параметров, полученными методом Монте-Карло для трехмерных изинговских спиновых стекол в [10].

Авторы благодарят В.В.Долбинину за любезно предоставленные для измерений кристаллы.

Работа выполнена при поддержке "Sloan Foundation Grant" Американского Физического Общества.

- 
1. Y.J.Uemura, T.Yamazaki, D.R.Harschman et al., Phys. Rev. B **30**, 1606 (1984).
  2. С.Л.Гинзбург. Необратимые явления в спиновых стеклах. М.: Наука, 1989.
  3. U.T.Hohll, K.Knorr, and A.Loidl, Orientational glasses. Adv. Phys. **39**, 405 (1990).
  4. W.Gotze, in Liquids, Freezing and the Glass Transitions ed. by Hanse J.P., Levesque, Zinn-Justin J., Amsterdam: North Holland, 1991, p.287.
  5. A.I.Baranov, B.V.Merinov, A.V.Tregubchenko et al., Solid St. Ionics, **36**, 279 (1989).
  6. Б.В.Меринов, А.И.Баранов, Л.А.Шувалов, Н.М.Шагина, Кристаллография **36**, 584 (1991).
  7. A.I.Baranov, O.A.Kabanov, B.V.Merinov, and L.A.Shuvalov, Ferroelectrics, **127**, 257 (1992).
  8. B.Williams and D.C.Watts, Trans. Faraday Soc. **66**, 80 (1970).
  9. K.Binder, Ferroelectrics, **104**, 3 (1990).
  10. A.T.Ogielski, Phys. Rev. B **32**, 7384 (1985).