

УДК 537.226.33

© 1992

О ЧАСТОТНОЙ НЕЗАВИСИМОСТИ СКОРОСТИ РЕЛАКСАЦИИ ПАРАМЕТРА ПОРЯДКА В КРИСТАЛЛЕ ТГС

А. К. Раджабов, И. К. Рахимов, Е. В. Чарная, Л. А. Шувалов

Для проверки существующего положения о частотозависимой релаксации в кристаллах ТГС проведены измерения коэффициента $\tau_0 = \tau(T_c - T)$ (τ — время релаксации параметра порядка) акустическими методами в диапазоне частот 17—670 МГц. Показано, что τ_0 не зависит от частоты и близко к значению, полученному методом рассеяния света Мандельштама—Бриллюэна. Наблюдавшиеся повышенные значения τ_0 предположительно связываются с несовершенством структуры исследованных ранее кристаллов ТГС.

Кристаллы ТГС (триглицинсульфата) являются одним из наиболее известных сегнетоэлектрических материалов [1–3], что в первую очередь связано с его широкой распространенностью в технических элементах и устройствах. ТГС имеет структурный фазовый переход II рода в парафазу при температуре T_c около 49 °С, в связи с чем он служит удобным модельным объектом для изучения физических аномалий при фазовых превращениях. К настоящему времени свойства кристаллов ТГС считаются достаточно хорошо установленными и исследуются в основном динамика доменной структуры во внешних электрических полях [4,5], влияние легирования и радиационного облучения на характеристики ТГС [6,7], нестандартное поведение скорости звука вблизи T_c [8] и ряд других эффектов. В совокупность свойств ТГС, относящихся к установленным, входит и частотная зависимость скорости релаксации параметра порядка [1].

Время релаксации τ параметра порядка, сопоставляемого со спонтанной поляризацией, направленной вдоль оси y , измерялось исходя из температурной зависимости поглощения ультразвука методом рассеяния света Мандельштама—Бриллюэна на частотах гигагерцевого диапазона [9] и методами ультразвуковой спектроскопии на частотах 10—120 МГц [10–13]. При этом рассчитывалась величина $\tau_0 = \tau(T_c - T) = \Gamma/2\alpha_0$, где $(1/2)\alpha_0(T - T_c)$ — коэффициент при квадрате параметра порядка η в разложении свободной энергии \mathcal{F} и Γ — кинетический коэффициент в уравнении Ландау

$$d\eta/dt = -\frac{1}{\Gamma} \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial \eta}.$$

В работах [10–12] для τ_0 были получены значения около $2 \cdot 10^{-10}$ с·К, а в [9] на порядок меньшее значение $4 \cdot 10^{-11}$ с·К, что дало основание [1] выдвинуть гипотезу частотозависимой релаксации в ТГС. Для объяснения этого эффекта привлекались теоретические модели, учитывающие взаимодействие мягкой моды с другими возбуждениями [1].

В таком случае представляет интерес исследование частотной зависимости τ_0 , чтобы выявить диапазон частот, соответствующий переходу от одного характерного значения τ_0 к другому. В настоящей работе производились измерения

τ_0 в диапазоне 100—670 МГц методом дифракции Брэгга света на ультразвуке [14] и импульсным методом на прохождении на частоте 17 МГц [15].

В кристаллах типа ТГС, имеющих центр симметрии выше T_c , рост поглощения звука вблизи T_c , а также уменьшение скорости звука при переходе в сегнетофазу обусловлены электрострикционным взаимодействием поляризации с деформацией в акустической волне. Согласно теории Ландау—Халатникова [16], увеличение коэффициента поглощения звука $\Delta\alpha_r$ описывается релаксационным выражением

$$\Delta\alpha_r = \frac{r^2}{4\beta v_0^3} \frac{\omega^2 \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} = \frac{\Delta v}{v_0^2} \frac{\omega^2 \tau}{1 + \omega^2 \tau^2}, \quad (1)$$

где $\omega = 2\pi\nu$, ν — частота ультразвука, r — коэффициент электрострикции для данного направления распространения и поляризации волны, $(1/4)\beta$ — коэффициент при η^4 в разложении \mathcal{F} , v_0 — скорость звука в парафазе, Δv — изменение скорости звука при фазовом переходе, ρ — плотность кристалла. Если выполняется условие $\omega\tau \ll 1$, то (1) принимает вид

$$\Delta\alpha_r = \frac{\Delta v}{v_0^2} \omega^2 \tau = \frac{\Delta v}{v_0^2} \omega^2 \frac{\tau_0}{T_c - T}. \quad (2)$$

Таким образом, в области температур, удовлетворяющих условию $T_c - T \gg \gg \omega\tau_0$, график зависимости $\Delta\alpha_r$ от $1/(T_c - T)$ представляет собой прямую, по углу наклона которой к оси абсцисс можно рассчитать τ_0 .

В кристалле ТГС отличным от нуля является, в частности, коэффициент электрострикции r_{yyzz} , поэтому в настоящей работе для расчета τ_0 производились измерения температурной зависимости скорости v_{zz} и поглощения α_{zz} продольной акустической волны, распространяющейся вдоль оси z кристалла. Номинально чистый образец ТГС был выращен в парафазе из раствора и имел вид параллелепипеда с размерами $8 \times 9 \times 10$ мм. Ультразвук возбуждался с помощью пластин из ниобата лития. Измерения акустооптическим методом производились в интервале температур 40—55 °С в режимах медленного нагрева и охлаждения со скоростью, не превышавшей 0.015 град/мин. Температурный градиент в образце не превышал 0.01 град/см. Измерения коэффициента поглощения производились как абсолютным методом, посредством сканирования светового луча вдоль звукового пучка [14], так и относительным, по температурному изменению интенсивности дифрагированного луча. При относительных измерениях производилась нормировка значений коэффициента поглощения по абсолютным значениям вдали от T_c . Погрешность измерений поглощения не превышала 8%. Скорость определялась по величине угла дифракции с погрешностью менее 1%. Измерения на частоте 17 МГц производились при медленном нагреве образца. В процессе измерений образец термостатировался с точностью 0.01 °С. Погрешность измерений скорости не превышала 5 м/с, поглощения — 10%.

На рис. 1 в качестве примера представлены результаты измерений коэффициента поглощения α_{zz} акустооптическим методом для нескольких частот. Отметим, что для частот 105 и 159 МГц (см. таблицу) оказалось возможным измерить α_{zz} во всем температурном диапазоне, тогда как для более высоких частот непосредственно вблизи T_c измерения провести не удалось из-за сильного поглощения. Исходя из экспериментальных данных, мы построили зависимости $\alpha_{zz}(1/(T_c - T))$, которые в пределах погрешности действительно имели вид прямых (на рис. 2 в качестве примера приведены графики $\alpha_{zz}(1/(T_c - T))$ для трех частот). Измерения температурных зависимостей скорости ультразвука показали, что v_{zz} в пределах погрешности не зависит от частоты, а изменение скорости при фазовом переходе Δv , необходимое для расчета τ_0 по формуле

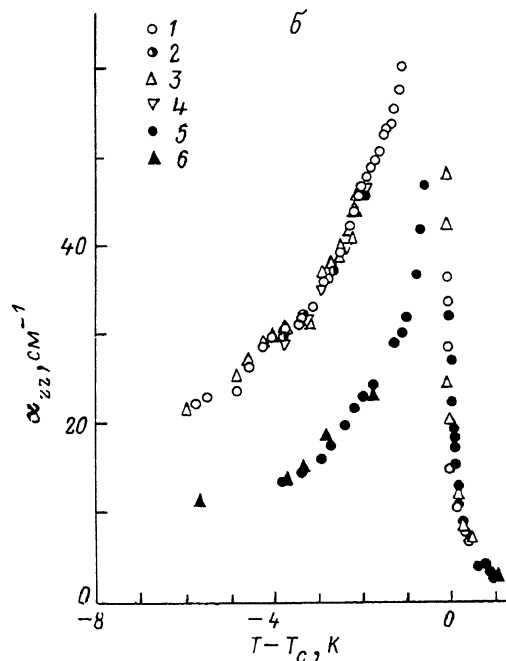
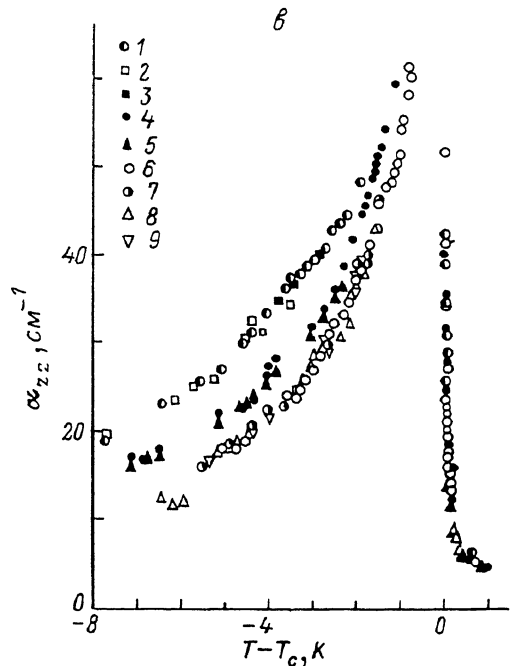
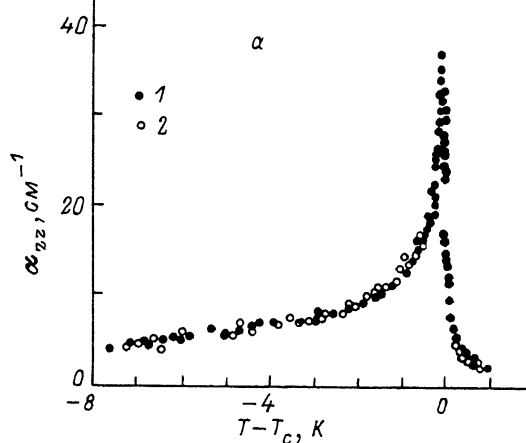


Рис. 1. Зависимость α_{zz} от разности температур $T - T_c$ для различных частот ультразвука ν .

a : $\nu = 159$ МГц. 1 — относительные измерения в режиме нагрева, 2 — абсолютные измерения в режиме нагрева; b : $\nu = 466$ (1—4) и 294.5 МГц (5, 6). 1—5 — относительные измерения в режиме нагрева; 2 — абсолютные измерения в режиме охлаждения; 3, 6 — абсолютные измерения в режиме нагрева; 4 — абсолютные измерения в режиме охлаждения; a : $\nu = 536$ (1—3), 432 (4, 5), 399 МГц (6—9). 1, 4, 6 — относительные измерения в режиме нагрева; 2, 5, 8 — абсолютные измерения в режиме нагрева; 3, 7 — абсолютные измерения в режиме охлаждения; 9 — относительные измерения в режиме охлаждения. Экспериментальные точки высокотемпературного крыла пиков поглощения ультразвука показаны частично, так как они накладываются друг на друга.

(2), для данного кристалла равно 270 м/с. Как видно из рис. 1, 2, поглощение звука ниже T_c для ультразвуковых частот диапазона сотен мегагерц обусловлено не только релаксационным поглощением $\Delta\alpha_r$, но и содержит дополнительный вклад $\Delta\alpha$, который в первом приближении можно в узком интервале температур считать температурнезависимым (аналогично [11]). Таким образом, $\alpha_{zz} = \Delta\alpha_r + \Delta\alpha$. Результаты расчета τ_0 и $\Delta\alpha$ приведены в таблице, из которой следует, что τ_0 в пределах погрешности не содержит никакой частотной зависимости, а среднее значение $\tau_0 = (5.5 \pm 1.0) \cdot 10^{-11}$ с · К близко к значению, полученному методом рассеяния Мандельштама—Бриллюэна [9], а также к значению $\tau_0 = (4 \pm 1) \cdot 10^{-11}$ с · К, рассчитанному в [13].

Воспользовавшись экспериментальными данными, приведенными в работе [15], можно по температурным зависимостям α_{zz} и ν_{zz} на частоте 17.5 МГц рассчитать величину τ_0 для номинально чистого образца ТГС, выращенного в сегнетоэлектрической фазе: $\tau_0 = (4.5 \pm 0.5) \cdot 10^{-11}$ с · К, что практически совпадает

ν , МГц	$\tau_0 \cdot 10^{-11}$, с·К	$\Delta\alpha$, см $^{-1}$	ν , МГц	$\tau_0 \cdot 10^{-11}$, с·К	$\Delta\alpha$, см $^{-1}$
17	5.5 ± 0.5	0	466	5.3 ± 0.5	10
105	8 ± 2	5.5	501	6 ± 1	10
159	5.8 ± 0.5	3.5	536	5 ± 1	12
294.5	5.0 ± 1.5	7	571	5 ± 2	11
399	6 ± 1	6	675	4 ± 2	11
432	6 ± 1	9			

с результатом настоящей работы. С таким значением τ_0 коррелирует и отсутствие заметного различия температур максимумов коэффициента поглощения звука на частоте 17 МГц и диэлектрической проницаемости на частоте 1 кГц в номинально чистом кристалле ТГС, выращенном в парафазе [15], которое должно было бы составить наблюдаемую величину 0.02°C , если $\tau_0 \sim 2 \cdot 10^{-10}$ с·К.

Можно предположить, что большие значения τ_0 , полученные в работах [10–12], были связаны с качеством кристаллов, т. е. с наличием значительного числа точечных дефектов, образовавшихся в процессе роста кристаллов. В пользу такого предположения свидетельствуют экспериментальные результаты, полученные в работе [15] для облученных рентгеном кристаллов ТГС. На рис. 3 приведены построенные по данным [15] зависимости α_{zz} ($1/(T_c - T)$) для образцов ТГС, подвергнутых облучению с дозами 1 и 4 Мрад. Они имеют вид прямых, однако рассчитанные из рис. 3 и данных для $\Delta\nu$ и ν_0 [15] по формуле (2) величины τ_0 равны соответственно $1.4 \cdot 10^{-10}$ и $2.5 \cdot 10^{-10}$ с·К. Значение τ_0 для дозы 4 Мрад совпадает со значениями, приведенными в работах [10–12]. Поскольку известно, что радиационное облучение вызывает появление точечных дефектов в объеме образца, то увеличение τ_0 с ростом дозы облучения служит подтверждением влияния несовершенства кристалла на τ_0 . Однако следует подчеркнуть, что для дефектных кристаллов из-за размытия акустических аномалий вблизи фазового перехода и искажения формы кривой поглощения звука вычисленное из зависимости $\alpha_{zz}(T)$ при условии $\omega\tau \ll 1$ значение τ_0 , по-видимому, не отражает истинного замедления скорости релаксации параметра

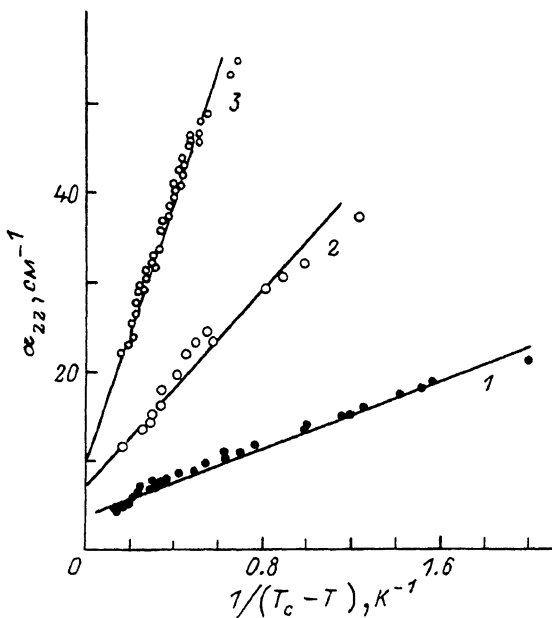


Рис. 2. Зависимость α_{zz} от $1/(T_c - T)$ для частот ультразвука $\nu = 159$ (1), 294.5 (2), 466 МГц (3).

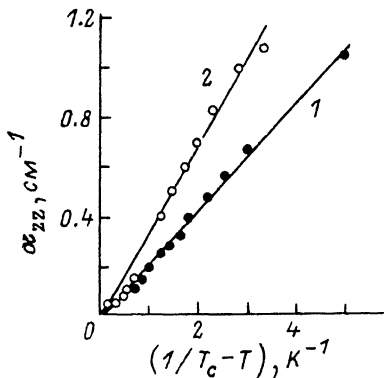


Рис. 3. Зависимость α_{zz} от $1/(T_c - T)$, измеренная на частоте 17 МГц [15], для кристалла ТГС, облученного рентгеном с дозами 1 (1) и 4 Мрад (2).

порядка и не равно отношению $\Gamma/2\alpha_0$. С этим замечанием согласуется отсутствие видимой зависимости от частоты положения максимума поглощения звука на шкале температур в пределах 0.01°C для облученных образцов ТГС, наблюдавшееся в работе [15].

Таким образом, в настоящей работе показано, что в ТГС скорость релаксации параметра порядка не имеет частотной зависимости в противоположность установленному ранее, а большие значения τ_0 , измеренные в [10-12] на частотах мегагерцевого диапазона, предположительно связываются с несовершенством структуры исследованных образцов ТГС.

Список литературы

- [1] Лайнс М., Гласс А. Сегнетоэлектрики и родственные им материалы. М.: Мир, 1981.
- [2] Струков Б. А., Леванюк А. П. Физические основы сегнетоэлектрических явлений в кристаллах. М.: Наука, 1983.
- [3] Смоленский Г. А., Боков В. А. Физика сегнетоэлектрических явлений. Л.: Наука, 1985.
- [4] Тихомирова Н. А., Донцова Л. И., Гинзбург А. В., Дорогин В. И., Шувалов Л. А., Булатова Л. Г., Чумакова С. П. // ФТТ. 1988. Т. 30, № 3. С. 724—728.
- [5] Донцова Л. И., Тихомирова Н. А., Булатова Л. Г., Корина Р. В. // Кристаллография. 1988. Т. 33, № 2. С. 450—458.
- [6] Струков Б. А., Спиридонов Т. Т., Минаева К. А., Федорихин В. А., Давтян А. В. // Кристаллография. 1982. Т. 27. № 2. С. 313—319.
- [7] Chagnau E. V., Rakhimov I. // Ferroelectrics. 1990. V. 112. P. 45—54.
- [8] Рахимов И., Чарная Е. В., Шувалов Л. А., Шутилов В. А. // Письма в ЖТФ. 1985. Т. 11. № 18. С. 1102—1105.
- [9] Gammon R. W., Cummins H. Z. // Phys. Rev. Lett. 1966. V. 17. N 4. P. 193—195.
- [10] O'Brien E. I., Litovitz T. A. // J. Appl. Phys. 1964. V. 35. N 1. P. 180—186.
- [11] Павлов С. В. // Автореф. канд. дис. М., 1984.
- [12] Tyliczynski Z. // Acta Phys. Polonica. 1977. V. A51. N 2. P. 249—264.
- [13] Минаева К. А., Леванюк А. П., Струков Б. А., Копциг В. А. // ФТТ. 1967. Т. 9. № 4. С. 1220—1226.
- [14] Воробьев В. В., Чарная Е. В. // Электрохимия. 1990. Т. 26. № 11. С. 1365—1372.
- [15] Волк Т. Р., Рахимов И., Сарнацкий В. М., Чарная Е. В., Шувалов Л. А., Шутилов В. А. // ФТТ. 1985. Т. 27. № 12. С. 3613—3619.
- [16] Ландау Л. Д., Халатников И. М. // ДАН СССР. 1954. Т. 96. № 3. С. 496—472.

Санкт-Петербургский
государственный университет

Поступило в Редакцию
25 июня 1991 г.
В окончательной редакции
31 октября 1991 г.