

УДК 537.226.4

РОЛЬ ВНУТРЕННЕГО ПОЛЯ В ПРОЦЕССАХ РЕЛАКСАЦИИ МАКРОСКОПИЧЕСКОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ КРИСТАЛЛОВ ТГС

О. М. Сердюк, Л. Н. Камышева, С. Н. Дрождин, А. Б. Барбашина

Исследовались временные зависимости диэлектрической проницаемости и статического пьезоэлектрического коэффициента кристаллов ТГС, содержащих примесь (10 вес.% L , α -аланина в растворе) и радиационные дефекты. Доменная структура кристаллов выводилась из состояния равновесия путем приложения постоянного электрического поля. Показано, что с увеличением внутреннего поля абсолютные значения времени релаксации уменьшаются с одновременным сужением температурной области перестройки доменной структуры кристаллов.

Общие закономерности переполяризации сегнетоэлектрических кристаллов и особенности свойств доменной структуры традиционно изучаются с помощью схемы Мерца. Аналогичная задача успешно решается применением эффекта Баркгаузена [1], прямого наблюдения процессов перестроек доменной структуры под влиянием электрических полей [1-6] и других внешних воздействий.

Поскольку процессы переключения имеют релаксационный характер, то можно исследовать динамические свойства доменной структуры, используя релаксационный метод изучения временных зависимостей низкочастотной диэлектрической проницаемости ϵ , статического пьезоэлектрического коэффициента γ^s и других величин, связанных с поляризацией сегнетоэлектрического кристалла.

Изучение релаксационных процессов можно проводить разными методами, например: 1) при воздействии на предварительно деполяризованный кристалл постоянного электрического поля E_- в процессе снятия релаксационных зависимостей (метод поляризации); 2) при воздействии на заполяризованный полем E_+ кристалл постоянного электрического поля другой полярности E_- в процессе снятия тех же зависимостей (метод переполяризации); 3) после снятия с заполяризованного кристалла постоянного электрического поля (метод деполяризации).

Процессы релаксации поляризации не являются простыми даже в хорошо изученном триглицинсульфате (ТГС), а время релаксации, которое определяется из экспериментальных релаксационных кривых, является функцией нескольких переменных: величины приложенного к кристаллу поляризирующего или переполяризирующего поля, температуры опыта, наличия естественных или специально введенных дефектов, способа выведения кристалла из состояния равновесия и т. д. [7-9].

Исследования, проведенные ранее, показали, что время релаксации поляризации номинально чистого кристалла ТГС, определенное из кривых $\epsilon(t)$ в процессах поляризации и переполяризации кристалла, уменьшается с ростом электрического поля [7]. По мере приближения к температуре фазового перехода время релаксации τ уменьшается. Такой же результат известен и для кристаллов KH_2PO_4 и CsH_2PO_4 [10, 11]. Однако в температурной зависимости τ номинально чистого и примесного (ионы Cr^{3+}) кристаллов ТГС наблюдаются аномалии в интервале температур

35—43 °C [12, 13], связываемые с неустойчивостью доменной структуры кристаллов при этих температурах.

Настоящая работа посвящена исследованию особенностей температурной зависимости τ макроскопической поляризации P_2 кристалла ТГС, обусловленной наличием внутреннего поля E_2 .

1. Методики и объекты исследования

Для исследований использовались образцы полярного среза номинально чистого кристалла ТГС, выращенного выше точки Кюри T_c , а также кристалла ТГС, выращенного ниже T_c из раствора, содержащего 10 вес. % L, α -аланина (АТГС). На поверхности образцов, размеры которых примерно составляли $5 \times 5 \times 1$ мм, наносились электроды испарением серебра в вакууме. Диэлектрическая проницаемость измерялась с помощью моста ВМ-484 на частоте 1.592 кГц при амплитуде измерительного поля ~ 3 В/см. Пироэлектрический коэффициент определялся в квазистатическом режиме путем измерения пироэлектрического заряда вольтметром-электрометром В7-30. В процессе измерений образцы находились в термостате, точность стабилизации температуры в котором составляла $\pm 0.1^\circ$.

Для получения зависимостей $\varepsilon(t)$ использовался метод переполаризации, а для снятия зависимостей $\gamma^\sigma(t)$ — метод деполаризации [13].

Релаксационные кривые $\varepsilon(t)$ и $\gamma^\sigma(t)$ независимо от методики опыта имели одинаковый характер — значения измеряемых величин уменьшались по экспоненциальному закону. При переполаризации образцов релаксация ε заканчивалась через 5—30 мин, что зависело от температуры опыта и свойств реальной доменной структуры. При исследовании зависимостей $\gamma^\sigma(t)$ временной интервал изменений γ^σ увеличивался до 20—25 ч.

Как и в предыдущих работах [7, 9, 14], кривые $\varepsilon(t)$ аппроксимировались функцией вида $\varepsilon(t) = \varepsilon_\infty + (\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty) \exp(-t/\tau)$, а справедливость подобной аппроксимации проверялась построением зависимостей $\ln [(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)/(\varepsilon_t - \varepsilon_\infty)] = t/\tau$, где ε_0 — значение ε при $t=0$, ε_∞ — установившееся значение, ε_t — текущее значение ε . Аналогичные зависимости строились для γ^σ . Как и в работе [14], время релаксации рассчитывалось по методу наименьших квадратов по стандартной программе на машине ЕС-1060. Погрешность вычисления τ была разной в зависимости от температуры опыта и в среднем составила 7 %.

2. Экспериментальные результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены температурные зависимости времени релаксации, полученные из зависимостей $\varepsilon(t)$, для образца номинально чистого кристалла ТГС (кривая 1) и образца того же кристалла, подвергнутого рентгеновскому облучению (кривая 2). Радиационные дефекты закрепляют доменные стенки и при температурах, близких к комнатным, переполаризация доменной структуры практически отсутствует, что проявляется в неизменности значений ε во времени. При приближении к температурной области неустойчивости (перестройки) доменной структуры доменные стенки начинают перемещаться в кристалле под влиянием переполаризующего поля, что приводит к изменению ε во времени и возможности оценить значения τ . Как видно из рис. 1, введение радиационных дефектов (как и примесных в виде ионов хрома [13]) вызывает уменьшение абсолютных значений τ во всем исследованном интервале температур. Но и в этом случае в зависимости $\tau(T)$ наблюдаются два максимума, причем область перестройки доменной структуры вблизи температуры $T \sim 35^\circ\text{C}$ значительно сужается. Изложенные выше результаты обусловлены, как можно предположить, действием внутреннего поля, существующего в кристалле с дефектами.

Ранее было показано [13], что область перестройки (измельчения доменной структуры [15]) обнаруживается не только в диэлектрических, но и в пироэлектрических измерениях, причем при последних максимум зависимости $\tau(T)$ при $\sim 35-39^\circ\text{C}$ выражен более отчетливо, чем максимум, расположенный вблизи T_c . Поэтому в дальнейшем мы исследовали зависимости $\gamma^\sigma(t)$ для образцов кристаллов ТГС с различными значениями внутреннего поля для проверки положения о значительной роли внутреннего поля в процессах релаксации поляризации кристаллов ТГС.

Рис. 2 дает представление об изменении ширины максимума зависимости $\tau(T)$ с увеличением поля E_B , созданного молекулами *L*, α -аланина.

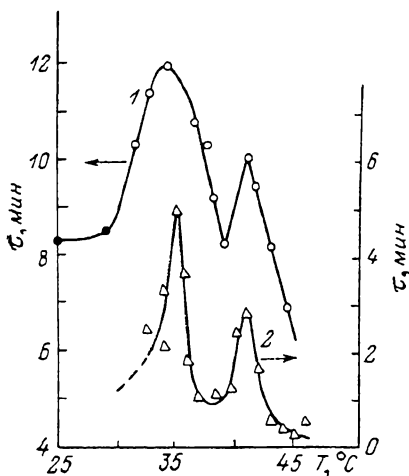


Рис. 1. Температурные зависимости времени релаксации τ , полученные по диэлектрическим измерениям (метод переполяризации, $E_B > E_c$).

1 — образец номинально чистого кристалла ТГС, 2 — образец номинально чистого кристалла ТГС, подвергнутый рентгеновскому облучению ($D \sim 600$ кР).

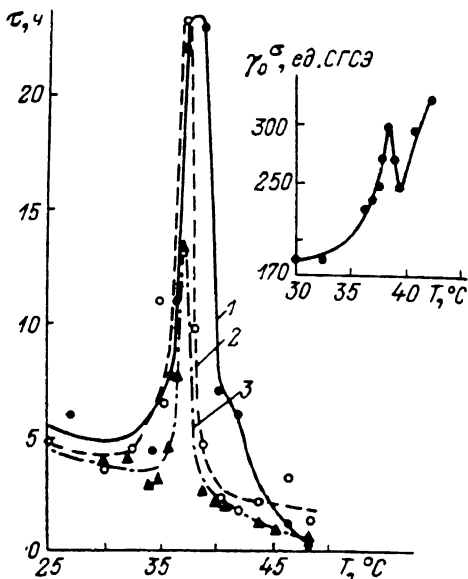


Рис. 2. Температурные зависимости времени релаксации τ , полученные по пироэлектрическим измерениям (метод деполяризации).

1 — номинально чистый кристалл, 2 — кристалл АТГС ($E_B = 0.2$ кВ/см), 3 — кристалл АТГС ($E_B = 2$ кВ/см). На вставке — зависимость пироэлектрического коэффициента γ_0^σ от температуры (значение γ^σ при $t=0$) для кристалла АТГС ($E_B = 0.2$ кВ/см).

Если для образца номинально чистого кристалла, внутреннее поле которого близко нулю, ширина области перестройки доменной структуры составляет примерно 4° (на уровне $\tau=10$ ч, кривая 1, рис. 2), то для образца с внутренним полем 0.2 кВ/см ширина области уменьшается вдвое (кривая 2, рис. 2), а для образца с $E_B \approx 2$ кВ/см в четыре раза (кривая 3, рис. 2).

В кристаллах ТГС с двойной примесью ионов хрома и молекул *L*, α -аланина ($E_B > 3$ кВ/см) мы не обнаружили заметных изменений ϵ и γ^σ после снятия с образцов постоянного электрического поля, что говорит об исчезновении области перестройки доменной структуры в кристалле, доменные стенки которого полностью заблокированы примесями.

Уменьшение абсолютных значений τ с ростом поля E_B (рис. 2), очевидно, связано с уменьшением числа доменных стенок, релаксирующих в образце к состоянию термодинамического равновесия. Это утверждение основывается на данных работы [7], где экспериментально доказано, что с увеличением поляризующего поля E_B , т. е. с уменьшением числа доменных стенок в кристалле, время релаксации доменной структуры убывает.

Однако роль внутреннего поля сводится не только к описанным выше эффектам. Кривые $\tau(T)$ для номинально чистого кристалла ТГС и кри-

сталла АТГС с малым значением поля E_d , отличаясь по ширине максимума, имеют одинаковые значения τ в максимуме кривых — τ_{\max} (рис. 2, кривые 1 и 2). Так как скорость движения доменных стенок в АТГС такая же, как и в чистом ТГС [16], то одинаковые значения τ_{\max} обусловлены, вероятно, тем, что в области перестройки число доменных стенок не меняется в сравнении с чистым ТГС, но знак доменов, участвующих в перестройке, задается направлением внутреннего поля. Следовательно, благодаря действию внутреннего поля в этой области температур изменяется униполярность кристалла, что должно приводить к изменению R_z , а значит, и пирозлектрического заряда. Опыт подтверждает это предположение (вставка на рис. 2). Аналогичное явление наблюдается в кристаллах группы KN_2PO_4 , в которых внутреннее поле, созданное дефектами, оказывает определяющее влияние на знак и число доменов, участвующих в перестройке доменной структуры при температуре «замораживания» [11].

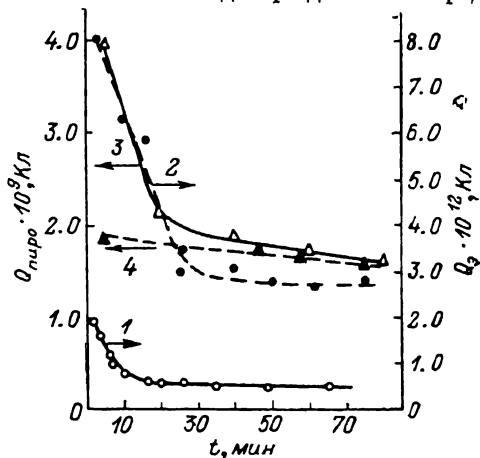


Рис. 3. Временные зависимости электретного (1, 2) и пирозлектрического (3, 4) зарядов для образцов кристаллов ТГС (1, 3) и АТГС (2, 4). $T \approx 25^\circ\text{C}$.

Дальнейшее возрастание поля E_d , как указывалось выше, приводит к исчезновению перестроек доменной структуры в кристалле ТГС.

Для ответа на вопрос, какие по природе заряды Q определяют характер зависимости $\tau(T)$ и величину τ , был поставлен следующий эксперимент. После поляризации образцов кристаллов ТГС и АТГС постоянным электрическим полем при неизменной температуре опыта измерялась временная зависимость заряда, стекающего с образца, назовем его электретным. Далее на том же образце при тех же условиях поляризации измерялся пирозлектрический заряд, величина которого, как видно из рис. 3, оказалась на три порядка больше электретного.

Эти результаты в совокупности с изложенными выше показывают, что процессы релаксации макроскопической поляризации номинального чистого и примесных кристаллов ТГС в основном определяются релаксационным движением доменных стенок, выведенных из состояния равновесия внешним электрическим полем, а внутреннее поле сужает температурную область неустойчивости доменной структуры.

Л и т е р а т у р а

- [1] Рудяк В. М. Процессы переключения в нелинейных кристаллах. М.: Наука, 1986. 248 с.
- [2] Донцова Л. И., Булатова Л. Г., Попов Э. С., Шильников А. В., Чеботарев А. А., Тихомирова Н. А., Шувалов Л. А. Кристаллография, 1982, т. 27, с. 305—312.
- [3] Hadni A., Thomas R. Phys. St. Sol. (a), 1975, vol. 31, N 31, p. 71—81.
- [4] Донцова Л. И., Тихомирова Н. А., Булатова Л. Г., Попов Э. С., Шильников А. В., Шувалов Л. А. Кристаллография, 1983, т. 28, № 2, с. 388—391.
- [5] Тихомирова Н. А., Шувалов Л. А., Донцова Л. И., Булатова Л. Г., Потиха Л. З. Кристаллография, 1986, т. 31, № 6, с. 1152—1153.
- [6] Kosturek V. Phys. St. Sol., 1985, vol. A87, N 1, p. K93—K95.
- [7] Kamysheva L. N., Sidorkin A. S., Milovidova S. D. Phys. St. Sol. (a), 1984, vol. 84, N 2, p. K115—K120.
- [8] Schlemmbach H., Windsch W., Gawrisch L. Ferroelectr. Lett., 1983, vol. 1, N 1, p. 43—49.
- [9] Гриднев С. А., Попов В. М., Шувалов Л. А. Изв. АН СССР, сер. физ., 1984, т. 48, № 6, с. 1226—1229.

- [10] *Katysheva L. N., Sidorkin A. S.* Ferroelectr., 1984, vol. 55, N 1 (4), p. 205—208.
- [11] *Katysheva L. N. Drozhdin S. N.* Ferroelectr., 1987, vol. 1, N 1 (4), p. 281—296.
- [12] *Камышева Л. Н., Дрождин С. Н., Панкова Т. Н.* В кн.: Вопросы физики формообразования и фазовых превращений. Калинин: Изд-во КГУ, 1985, с. 151—156.
- [13] *Katysheva L. N., Drozhdin S. N., Serdyuk O. M.* Phys. St. Sol. (a), 1986, vol 97, N 1, p. K29—K34.
- [14] *Сердюк О. М.* Деп. в ВИНТИ 27.08.86 г., № 6148-B86.
- [15] *Константинова В. П., Минюшкина Н. Н., Румянцев В. С., Рудяк В. М.* Кристаллография, 1975, т. 20, с. 1296—1299.
- [16] *Hadni A., Thomas R.* Appl. Phys., 1976, vol. 10, N 1, p. 91—92.

Воронежский государственный университет
им. Ленинского комсомола
Воронеж

Поступило в Редакцию
21 сентября 1987 г.

