

## Диэлектрическая дисперсия как признак появления полярной фазы в сегнетоэлектриках

© А.М. Лотонов, В.К. Новик, Н.Д. Гаврилова

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,  
119992 Москва, Россия

E-mail: novikmp@orc.ru

На примере 3D-зависимостей диэлектрической проницаемости  $\epsilon'_{22}(f, T)$  монокристалла триглицинсульфата показана общая для сегнетоэлектриков закономерность появления дисперсии в радиочастотном диапазоне непосредственно при переходе точки Кюри в полярную фазу. Этот факт использован для объективного непосредственного установления температуры фазового перехода.

PACS: 77.22.-d, 77.84.Jd, 77.80.Bh

На рис. 1 приведены зависимости действительной части диэлектрической проницаемости  $\epsilon'_{22}(f, t)$  совершенного образца сегнетоэлектрика триглицинсульфата (ТГС), измеренные<sup>1</sup> в интервале температур  $T = 46-51^\circ\text{C}$  и частотном диапазоне  $f = 10^{-1}-2 \cdot 10^7$  Hz. Шаг температурных приращений составлял  $0.1^\circ\text{C}$ , частотный интервал был представлен 50 точками. Амплитуда измерительного поля равнялась  $1 \text{ V} \cdot \text{cm}^{-1}$ . Частотный интервал снизу был ограничен значением  $10^{-1}$  Hz, поскольку поля  $f = 10^{-3}-10^{-1}$  Hz вызывают изменения зависимостей  $\epsilon'_{22}(f, T)$  в области  $T_c$  с длительным последствием. Образец выдерживался в течение часа при  $T = 60^\circ\text{C}$ , медленно охлаждался до  $51^\circ\text{C}$ , после чего начинались измерения  $\epsilon'_{22}(f, T)$  со снижением температуры до  $46^\circ\text{C}$  (рис. 1, *a, b*). Сразу по завершении этого сеанса измерения были продолжены в режиме повышения температуры до  $51^\circ\text{C}$  (рис. 1, *c, d*). Целостная картина позволяет проследить температурную эволюцию частотных зависимостей  $\epsilon'_2(f; T = \text{const})$  и составить мнение о причинах их различия, (ср. кривые на рис. 1, *a* и *b* с рис. 1, *c* и *d*), привлекая механизмы движения доменной стенки и локального переключения доменов ( $f = 10^{-1}-10^6$  Hz) [1,2] или высокочастотного зажатия кристалла ( $f = 10^5-2 \cdot 10^7$  Hz) [3]. При охлаждении величина  $\epsilon'_2$  на гребне пика достигает гигантского значения  $\epsilon'_{22} \approx 4 \cdot 10^5$  (рис. 1, *a, b*), а сам пик в пределах заметной дисперсии расширен до  $48^\circ\text{C}$  (рис. 1, *b*). При нагревании же величина  $\epsilon'_2$  на гребне пика снижается почти на порядок, а его основание суживается до  $48.5^\circ\text{C}$ . При термоциклировании подобные деформации зависимостей  $\epsilon'_{22}(f, T)$  являются общими, и этот принципиальный факт логично объяснить вкладом доменной стенки в измеряемую величину  $\epsilon'_{22}(f, T)$ .

Согласно [1,2],

$$\epsilon'_{22}(f, T) = \epsilon'_{22\text{ind}}(f, T) + \epsilon'_{22\text{dom}}(f, T), \quad (1)$$

где  $\epsilon'_{22\text{ind}}$  — индуцируемая компонента диэлектрической проницаемости монокристалла, определяемая его вос-

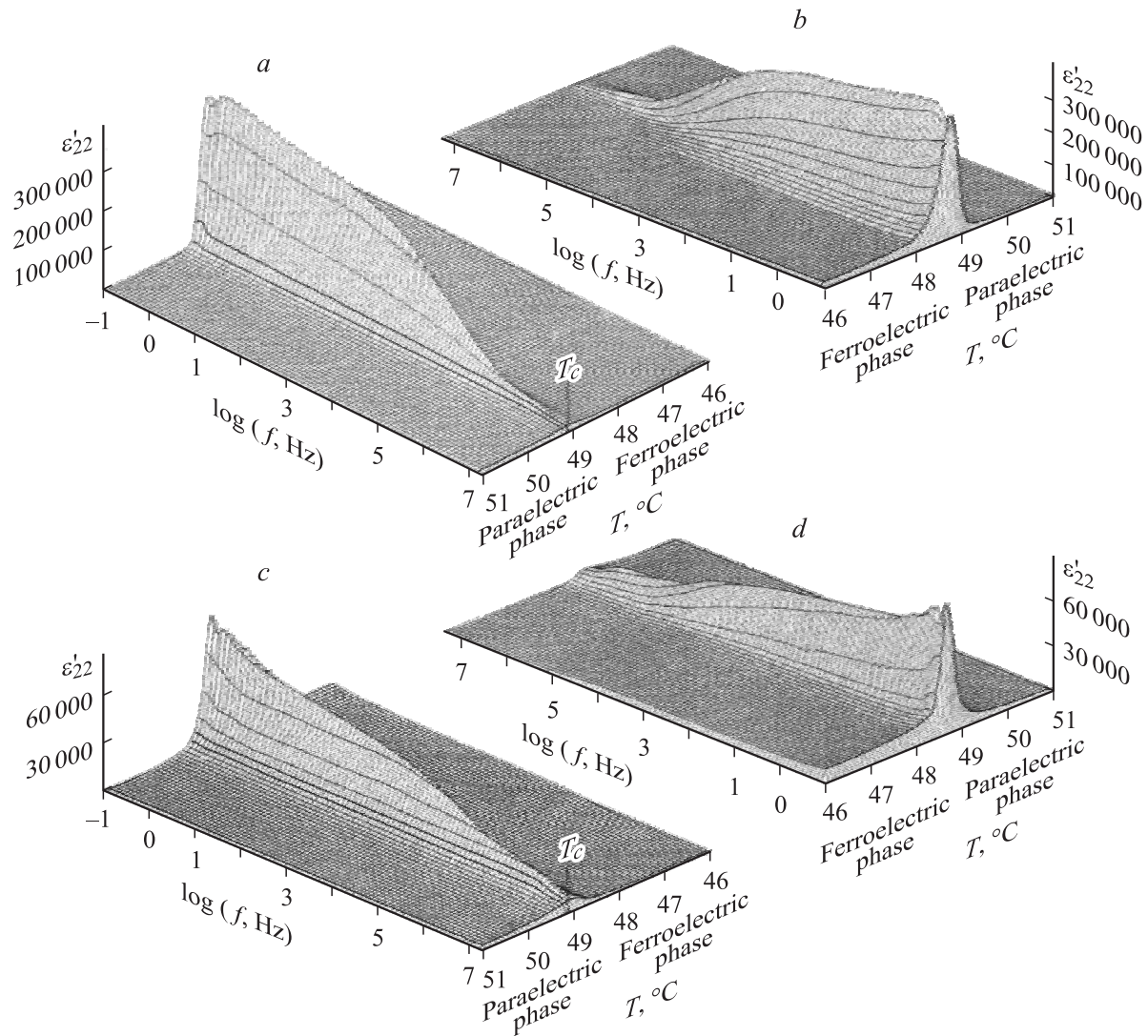
приимчивостью,  $\epsilon'_{22\text{dom}}$  — доменная компонента диэлектрической проницаемости монокристалла, определяемая переполяризацией ячеек при движении доменной стенки в измерительном поле. Абсолютная величина  $\epsilon'_{22\text{dom}}$  пропорциональна общей длине доменных стенок и спонтанной поляризации  $P_s$ .

На рис. 2, *a, b* приведены значения  $1/\epsilon'_{22}(f, T)$  для режима охлаждения (*a*) и нагрева (*b*). Штриховыми линиями показана расчетная зависимость  $1/\epsilon'_{22\text{ind}}(f, T)$ , построенная в соответствии с „законом двойки“ по  $1/\epsilon'_{22}(f, T)$  в парафазе. Поскольку значения  $1/\epsilon'_{22}(f, T)$  ниже  $47^\circ\text{C}$  близки для обоих режимов, на основании сопоставления экспериментальных и расчетных значений можно утверждать, что в обоих случаях при  $T \leq 47^\circ\text{C}$   $\epsilon'_{22\text{ind}}$  составляет лишь шестую часть  $\epsilon'_{22\text{dom}}$ , а в интервале  $47-T_c$  — еще меньше. Таким образом, в совершенном кристалле, т.е. образце с нулевым внутренним полем смещения петли диэлектрического гистерезиса, практически все особенности проявления  $\epsilon'_{22}(f, T)$  вблизи  $T_c$ , включая частотную дисперсию, обусловлены реакцией доменной структуры на внешние воздействия.

Энергия активации ячеек, создающих доменную стенку, необходимая для их продвижения в направлении, нормальном к этой стенке, существенно больше  $kT$ . В то же время смещение крайних ячеек стенки (уступов) вдоль стенки требует энергии активации порядка  $kT$  [2]. Причина состоит в том, что при этом не меняется состояние двух из четырех связей ячейки и свободная энергия ячейки остается практически неизменной. Поэтому при формировании  $\epsilon'_{22\text{dom}}$  наиболее эффективны округлые конфигурации доменов малого радиуса. Именно такие конфигурации возникают в матрице ТГС при охлаждении через точку Кюри [4]. Возможно, что их размер собственно в точке Кюри близок к параметрам ячейки, поскольку вклад  $\epsilon'_{22\text{dom}}$  уже заметен при  $49.1^\circ\text{C}$  (рис. 1, *a*), где значение  $P_s \approx 10^{-8} \text{ C} \cdot \text{cm}^{-2}$  крайне мало.

По мере углубления в сегнетофазу вклад  $\epsilon'_{22\text{dom}}$  уменьшается, поскольку как в режиме охлаждения, так и в режиме нагревания частотные зависимости (рис. 1) приобретают все более сглаженный вид. Такая закономерность в условиях возрастания  $P_s$  может быть вызвана только уменьшением эффективной длины до-

<sup>1</sup> В исследованиях использовался спектрометр Novocontrol „Concept 40“ с полосой частот  $10^{-3}-2 \cdot 10^7$  Hz, температурный интервал  $T = 120-650 \text{ K}$ .



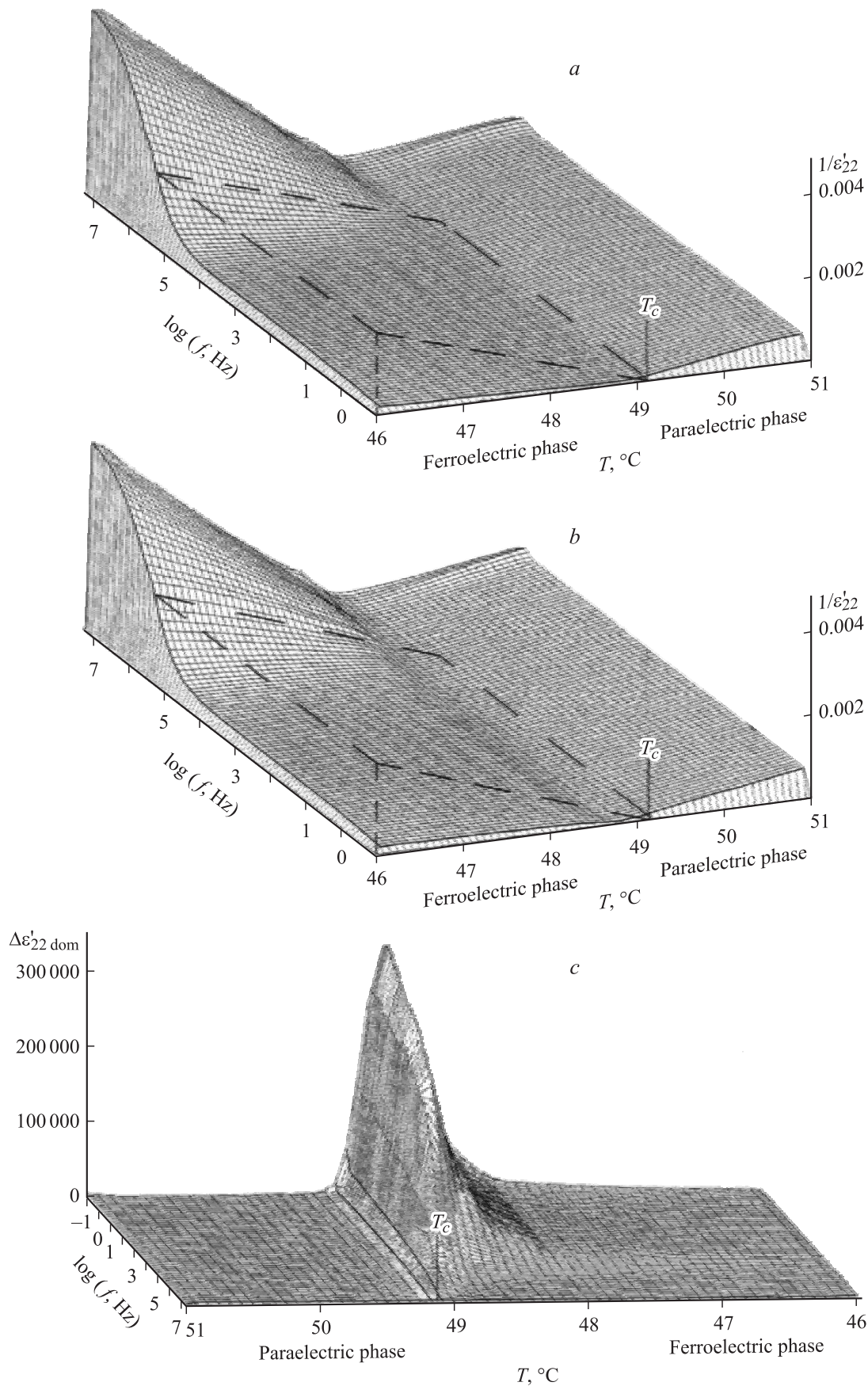
**Рис. 1.** Зависимости  $\varepsilon'_{22}(f, T)$  высокосовершенного монокристалла ТГС в режиме охлаждения (*a, b*) и нагревания (*c, d*). Жирными линиями (*a, c*) выделены частотные зависимости для температуры  $49.2^\circ\text{C}$ , при которой дисперсии не наблюдается, и  $49.1^\circ\text{C}$ , когда дисперсия уже имеет место. Температура  $T_c$  выбрана как средняя между ними.

менной стенки, т. е. укрупнением доменов. Произведение этих двух разнонаправленных зависимостей должно дать экстремум  $\varepsilon'_{22\text{dom}}$  в узкой температурной области. Этот экстремум и представлен гребнем  $\varepsilon'_{22}(f, T)$ , температура которого при охлаждении равна  $48.8^\circ\text{C}$  (рис. 1, *a, b*), при нагреве —  $48.7^\circ\text{C}$  (рис. 1, *c, d*), т. е. остается практически постоянной. При этом абсолютное значение пика в режиме охлаждения всегда должно быть большим вследствие исходно измельченной доменной структуры.

Анализ параметров сегнетоэлектрического фазового перехода требует объективного установления температуры Кюри  $T_c$ . Из рис. 1 и 2, *a, b* нетрудно видеть, что в определении значения  $T_c$  по пересечению зависимостей  $1/\varepsilon'_{22}(f, T)$  пара- и сегнетофазы неизбежен заметный произвол, обусловленный и частотной дисперсией, и предысторией образца. Вместе с тем температуре появления полярной фазы сопутствует фундаментальная осо-

бенность, продиктованная принципом Кюри–Неймана — появление антипараллельно поляризованных областей (доменов). Соответственно при этой же критической температуре появляется частотная дисперсия в зависимости  $\varepsilon'_{22}(f, T)$ . На рис. 1, *a, c* показано определение  $T_c$  как средней температуры между  $49.2^\circ\text{C}$ , при которой дисперсии не наблюдается, и  $49.1^\circ\text{C}$ , когда дисперсия уже имеет место.

Из (1) следует еще один прием непосредственного определения  $T_c$ . Зависимость  $\varepsilon'_{22\text{ind}}(f, T)$  не должна зависеть от предыстории образца, что подтверждается практическим равенством значений  $1/\varepsilon'_{22\text{ind}}(f, T)$  в области парафазы (рис. 2, *a* и *b*). В этом случае при вычитании поверхности  $\varepsilon'_{22}(f, T)$ , показанной на рис. 1, *c, d*, из поверхности  $\varepsilon'_{22}(f, T)$ , приведенной на рис. 1, *a, b*, разность  $\Delta\varepsilon'_{22\text{dom}}(f, T)$  при охлаждении и нагревании должна наглядно выделить температуру  $T_c$ .



**Рис. 2.** Зависимости  $1/\epsilon'_{22}(f, T)$  высококачественного монокристалла ТГС в режиме охлаждения (a) и нагревания (b). c — зависимость  $\Delta\epsilon'_{22 \text{ dom}}(f, T)$ .

На рис. 2, с представлена эта разность  $\Delta\varepsilon'_{22\text{dom}}(f, T)$  и жирными линиями выделены частотные зависимости без дисперсии при  $49.2^\circ\text{C}$  и с дисперсией при  $49.1^\circ\text{C}$ . В результате абсолютное значение температуры Кюри ТГС при градуировке термометра прибора определяется как равное  $T_c = 49.15^\circ\text{C}$  с погрешностью  $\delta T < \pm 0.05^\circ\text{C}$ .

Прием с вычитанием поверхностей должен быть полезен и при исследовании узкой ( $49.5\text{--}49.15^\circ\text{C}$ ) весьма специфической области предпереходных явлений. Такое исследование может пролить свет на достоверность флуктуационной теории фазовых переходов второго рода [5].

## Список литературы

- [1] В.М. Петров, О.И. Коган. Кристаллография **15**, 5, 1018 (1970).
- [2] В.М. Петров. Изв. АН СССР. Сер. физ. **33**, 7, 1113 (1969).
- [3] J. Fousek, V. Janousek. Phys. Stat. Sol. **13**, 1, 195 (1966).
- [4] J. Fousek, M. Šafránková. Proc. Int. Meet. on Ferroel. Prague, Czechoslovakia (1966). Vol. II. P. 99.
- [5] А.П. Леванюк. Изв. АН СССР. Сер. физ. **29**, 6, 879 (1965).