

©1995

РЕЛАКСАЦИЯ СОЛИТОННОЙ РЕШЕТКИ И ЭФФЕКТ ПАМЯТИ В НЕСОРАЗМЕРНОЙ ФАЗЕ КРИСТАЛЛА Rb_2ZnCl_4

В.В.Гладкий, В.А.Кириков, И.С.Иванова

Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН, Москва
(Поступила в Редакцию 2 декабря 1994 г.)

Показано, что выдержка кристалла во времени (отжиг) при постоянной температуре в области неоднородной фазы приводит к резкому возрастанию времени релаксации, т.е. к формированию долгоживущих метастабильных состояний, ответственных за эффект памяти. Исследования проведены диэлектрическим методом на кристаллах Rb_2ZnCl_4 .

Многие кристаллы с несоразмерной фазой (НФ) демонстрируют эффект памяти температуры, при которой кристалл выдерживался длительное время. Эффект проявляется в том, что после выдержки в некоторой температурной точке T_m в области НФ при повторных циклических изменениях температуры вблизи T_m появляются дополнительные аномалии физических свойств, причем аномалии тем больше, чем неоднороднее кристалл. Происхождение эффекта, по-видимому, связано со взаимодействием структурной модуляции с подвижными дефектами. Это взаимодействие после достаточно длительной выдержки кристалла при температуре T_m приводит к периодическому перераспределению концентрации дефектов за счет их диффузии с образованием волны плотности дефектов (ВПД) [1-9].

Недавно в [4] прямыми рентгеновскими экспериментами на примере кристалла тиомочевины показано, что при длительной стабилизации температуры действительно возникает периодическая деформация решетки, которая остается даже тогда, когда температура кристалла выходит за пределы существования НФ. Период наведенной таким образом неравновесной (метастабильной) волны деформации точно совпадает с периодом спонтанной структурой модуляции (солитонной решетки) при температуре стабилизации. При других температурах в области НФ, где периоды спонтанной и наведенной модуляций различны, образуется долгоживущее метастабильное состояние, представляющее собой суперпозицию этих двух модуляций. Дифракционные данные являются весомой поддержкой предложенной ранее гипотезы формирования ВПД в модулированных структурах и ее ответственности за эффекты памяти.

Формирование ВПД должно оказывать существенное влияние на процесс релаксации неравновесной солитонной структуры в НФ, поскольку именно дефекты определяют особенности многих статистических и динамических свойств модулированных кристаллов [3,5,6]. В настоящей статье представлены результаты такого исследования. В качестве объекта выбран кристалл Rb_2ZnCl_4 .

Кристалл Rb_2ZnCl_4 имеет структурные фазовые переходы при $T_i=303$ К и $T_c=195.2$ К. Высокотемпературная фаза — центросимметричная ($Pm\bar{c}n$), промежуточная по температуре — несоразмерная, модулированная вдоль оси $c(Z)$, низкотемпературная — соразмерная полярная ($Pn2_1a$) со спонтанной поляризацией вдоль оси $b(Y)$ [3]. Кристаллы выращивались из водного раствора выпариванием при 297 К. Образцы, приготовленные для исследования, имели форму прямоугольных брусков с ребрами размерами 3×2 , 5×2 мм, ориентированными соответственно вдоль кристаллографических осей a , b , c . Характерный для НФ глобальный температурный гистерезис диэлектрической проницаемости вблизи T_c , определяющий степень неоднородности образцов (см. [1,3,5]), равнялся 0.3 К.

Эволюция солитонной структуры со временем вблизи T_c регистрировалась по изменению аномальной части диэлектрической проницаемости ϵ вдоль оси $b(Y)$, монотонно зависящей от межсолитонного расстояния l : значение ϵ тем больше, чем больше l (чем меньше плотность солитонов n) [3]. Для измерения ϵ грани образцов, перпендикулярные оси $b(Y)$, покрывались серебряной пастой. Изменение ϵ фиксировалось с помощью емкостного моста на частоте 1 кГц и самописца. Точность измерения ϵ была не менее 0.1%, стабилизации температуры — 0.01 К.

Одноосные механические напряжения α_{yy} и α_{xx} смещают точку фазового перехода T_c кристалла соответственно в область низких и высоких температур, т.е. α_{yy} увеличивает, а α_{xx} уменьшает равновесное значение плотности солитонов n . Растяжения действуют противоположным образом [7]. Эти данные свидетельствуют о том, что механические напряжения можно использовать для создания скачком начальных неравновесных состояний солитонной решетки [8,9]. Процедура измерений состояла из следующих операций. Образец охлаждался при $\alpha_{yy} = 10$ бар или нагревался при $\alpha_{xx} = 10$ бар до определенной температуры в области НФ, а затем напряжения снимались и проводилась непрерывно запись изменения ϵ со временем. Начальное неравновесное состояние, с которого начиналась релаксация, в соответствии с данными [7] в первом случае имело повышенную, а во втором — пониженную плотность солитонов n по сравнению с ее равновесным значением при $\alpha_{yy} = 0$ или $\alpha_{xx} = 0$. Релаксация ϵ при снятии напряжения регистрировалась после различных временных выдержек кристалла под нагрузкой при одной и той же температуре. Подчеркнем, что процесс релаксации солитонной структуры проходил в механически свободном образце, т.е. механическое напряжение не влияло непосредственно на подвижность солитонов, а использовалось только как средство для создания начальных неравновесных состояний.

В [8] показано, что в соответствии с теорией поведения солитонной решетки в случайной среде [6] при небольших начальных отклонениях ее от равновесия, когда движущая термодинамическая сила F_d не

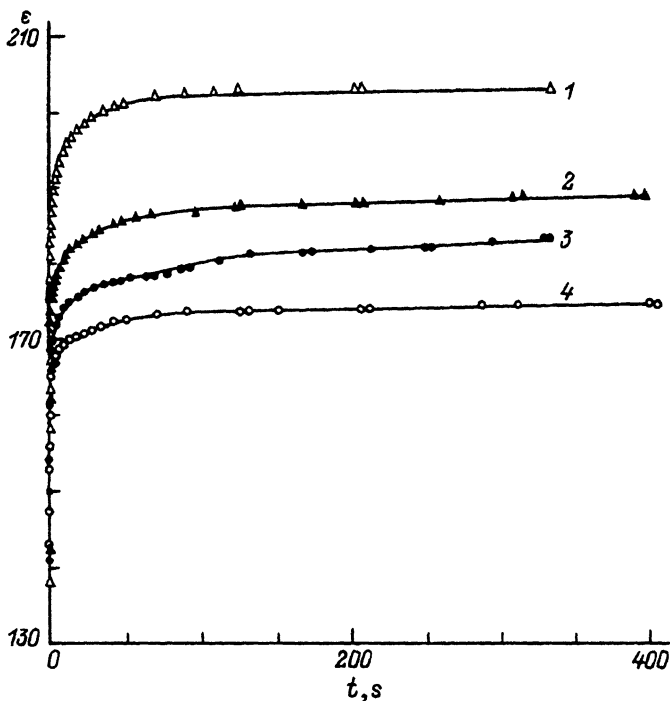


Рис. 1. Релаксация диэлектрической проницаемости ϵ при различных временах выдержки t под напряжением $\alpha_{yy} = 10$ бар кристалла Rb_2ZnCl_4 . $T_c = 195.4$ К, $T = 195.6$ К; $\Delta T = T - T_0 = 0.2$ К. $T(\text{min})$: 1 — 10, 2 — 60, 3 — 180, 4 — 300.

превышает силу сухого трения (пиннинга) F_p ($F_d \leq F_p$), происхождение которой связано с торможением солитонов на дефектах, ϵ (или l) изменяется по логарифмическому (термоактивационному) закону

$$\bar{\epsilon}/\Delta\epsilon \simeq \bar{l}/\Delta l \simeq F + G \ln(t/t_0), \quad (1)$$

где $\bar{\epsilon}$, \bar{l} — равновесные значения, $\Delta\epsilon = |\bar{\epsilon} - \epsilon|$, t_0 — время, начиная с которого экспериментальные данные принимались во внимание при анализе, $F = \bar{\epsilon}/\Delta\epsilon$ в момент t_0 . При больших начальных отклонениях от равновесия (для $F_d > F_p$) эволюция солитонной структуры сначала идет с ускорением, а затем из-за торможения на дефектах опять выходит на закон (1) [9].

Результаты измерений релаксации ϵ для начальных неравновесных состояний с повышенной плотностью солитонов n , реализуемых с помощью напряжения α_{yy} , приведены на рис. 1. Различные кривые соответствуют разным временам выдержки кристалла при одной и той же температуре $T_m = 195.6$ К и $\alpha_{yy} = 10$ бар до момента снятия напряжения и начала процесса релаксации. Значения ϵ для всех кривых возрастают со временем, поскольку релаксация идет от больших к меньшим значениям n . Видно, что если время выдержки увеличивается, то ϵ во все моменты времени становится меньше, т.е. уменьшается скорость изменения ϵ (растет время релаксации).

Более информативными являются зависимости $\epsilon/\Delta\epsilon$ от $\ln(t/t_0)$, построенные по данным рис. 1 для $t_0 = 1$ с. Значение равновесной ди-

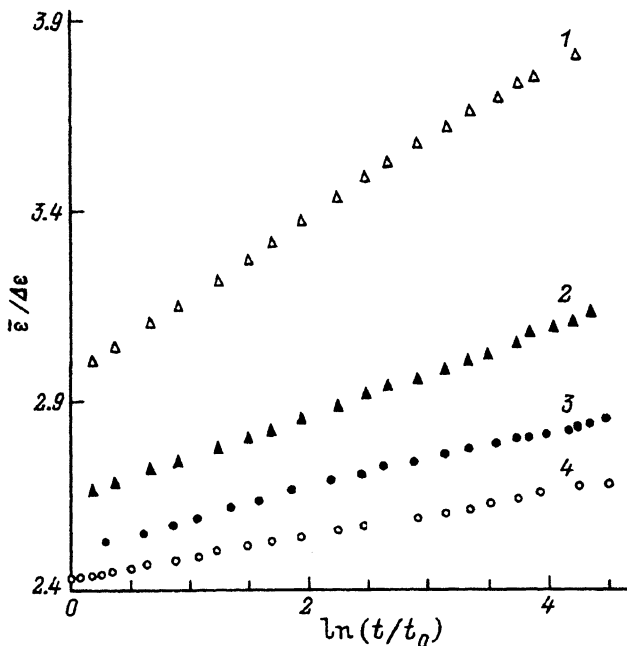


Рис. 2. Зависимость $\bar{\varepsilon}/\Delta\varepsilon$ от $\ln(t/t_0)$ для кристалла Rb_2ZnCl_4 . $\Delta T = T - T_c = 0.2 \text{ K}$, $\bar{\varepsilon} = 258.3$ — равновесное значение, $\Delta\varepsilon = \bar{\varepsilon} - \varepsilon$, $t_0 = 1 \text{ s}$. 1-4 — то же, что и на рис. 1.

электрической проницаемости $\bar{\varepsilon}$ выбиралось так же, как во многих работах по исследованию физических свойств НФ: $\bar{\varepsilon} = (\varepsilon_1 + \varepsilon_2)/2$, где $\varepsilon_1, \varepsilon_2$ — значения ε при фиксированной T_m , полученные соответственно при медленном охлаждении и нагревании кристалла (см. [3]). Из рис. 2 видно, что эти зависимости, так же как в [8], являются прямыми линиями, т.е. логарифмический закон (1) для релаксации выполняется при всех четырех различных временах выдержки образца при T_m и α_{yy} . Таким образом, можно считать, по-видимому, что продолжительная выдержка (отжиг) кристалла перед началом процесса релаксации, которая создает необходимые условия для перераспределения подвижных дефектов и образования ВПД, в принципе не изменяет характера релаксации, являющейся, согласно теоретическим представлениям [6], термоактивационным процессом, определяемым эффектами метастабильности. Существенно, однако, что выдержка изменяет наклон прямой линии к оси абсцисс (или коэффициент G в равенстве (1)). С увеличением выдержки от 10 до 300 min коэффициент G уменьшается от 0.2 до 0.06. Согласно равенству (1), коэффициент G определяет время t_r , за которое ε (или период сверхрешетки l) достигает определенного значения $\varepsilon_0 < \bar{\varepsilon}$ ($l < \bar{l}$), т.е. если в (1) $\bar{\varepsilon}/(\bar{\varepsilon} - \varepsilon_0) = b = \text{const}$, то

$$t_r = t_0 \exp[(b - F)/G]. \quad (2)$$

Величина t_r для солитонной решетки, эволюционирующей термоактивационно, имеет смысл времени релаксации, экспоненциально возрастающего с уменьшением значения G . Оценим величину t_r по данным рис. 2 для минимальной и максимальной временных выдержек,

которым соответствует $G = 0.2$ и 0.06 и для конечного значения $b = \bar{\varepsilon}/(\bar{\varepsilon} - \varepsilon) = 4$, т.е. для $\varepsilon/\bar{\varepsilon} = 0.75$, $t_0 = 1$ s. Подставляя эти значения в (2), получим соответственно $t_r \simeq 3$ min и $t_r \simeq 10^8$ h. Итак, длительная выдержка ~ 5 h приводит к резкому замедлению релаксации, что практически является остановкой процесса. Такая остановка (или «память») структуры может быть следствием появления в кристалле из-за перераспределения дефектов более высоких энергетических барьеров для солитонов. Аналогичные результаты получены нами также для случая релаксации структуры из начального состояния с пониженной плотностью солитонов, индуцируемой с помощью напряжения α_{xx} .

Реальная ситуация может, однако, отличаться от рассмотренной выше. На больших временах опять должно идти перераспределение дефектов от прежней конфигурации, образованной в результате отжига кристалла под напряжением, к новому равновесному состоянию, индуцированному снятием напряжения. При этом, возможно, будет нарушаться логарифмический закон (1) и изменяться время релаксации. Очевидно, однако, что в любом случае после предварительного отжига кристалла релаксация будет долговременной и ее длительность будет не менее, чем время диффузии дефектов.

В заключение заметим, что одной из непосредственных причин резкого замедления релаксации солитонной структуры после отжига кристалла, которое является причиной эффекта памяти, может быть образование обусловленной ВПД периодической деформации решетки, обнаруженной в кристаллах тиомочевины в^[4].

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 93-02-14163).

Список литературы

- [1] Unruh H.-G. J. Phys. C: Solid State Phys. **16**, 3245 (1983).
- [2] Jamet J.P. Phase Trans. **11**, 335 (1988).
- [3] Cummins H.Z. Phys. Rep. **185**, 5, 6, 214 (1990).
- [4] Багаутдинов Б.Ш., Шмытько И.М. Письма в ЖЭТФ **59**, 3, 171 (1994).
- [5] Hamano K., Hishinuma T., Ema K. J. Phys. Soc. Jap. **50**, 8, 2666 (1981).
- [6] Коломейский Е.Б. ЖЭТФ **99**, 2, 562 (1991).
- [7] Гладкий В.В., Кириков В.А., Желудев И.С., Гаврилова И.В. ФТТ **29**, 6, 1690 (1987).
- [8] Гладкий В.В., Кириков В.А., Иванова Е.С. Письма в ЖЭТФ **58**, 8, 625 (1993).
- [9] Гладкий В.В., Кириков В.А., Иванова Е.С. Письма в ЖЭТФ **60**, 2, 109 (1994).