

Диэлектрические потери как индикатор кинетики сегнетоэлектрического фазового перехода

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

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

E-mail: novikmp@orc.ru

Приводятся результаты исследования зависимости $\text{tg } \delta(f, T)$ монокристаллов триглицинсульфата (ТГС) и диглициннитрата (ДГН) в интервале частот $f = 1-2 \cdot 10^7$ Hz и температур от -150 до 50°C (ТГС) и от -150 до -60°C (ДГН). В основу обсуждения результатов положена модель формирования в сегнетофазе двух или более типов сред, различных по диэлектрическим свойствам. Как отдельные среды рассматриваются собственно полярные объемы доменов и объемы доменных стенок различной симметрии. Зависимости $\text{tg } \delta(f, T)$ позволяют выделять вклад отдельной среды и проследить его температурную эволюцию. По результатам анализа релаксационных свойств подтверждено формирование при фазовом переходе в ТГС двух сред (полярная среда и доменная стенка), в ДГН — трех (полярная среда и два типа доменных стенок). Показано, что релаксационные свойства не являются стационарной характеристикой образцов, а зависят от их предыстории.

PACS: 77.80.Bh, 77.80.De, 77.22.Ch, 77.22.Ej

1. Введение

Диэлектрические потери традиционно использовались как фиксированный параметр среды, соответствующий комплексу конкретных условий. Современные диэлектрические спектрометры дают возможность непрерывно отслеживать изменение значений $\text{tg } \delta$ при заданной вариации таких условий (температура, поля, время), что позволяет: 1) выделить формирующиеся фрагменты структуры, различные по релаксационным свойствам, и идентифицировать их принадлежность к структурным группам; 2) проследить за кинетикой изменения релаксационных свойств этих фрагментов при различных температурных и полевых воздействиях; 3) определить условия образования таких фрагментов, в частности, при фазовых переходах.

Перечисленное поясняется рис. 1, на котором представлена зависимость $\text{tg } \delta(f, T)$ (3D-портрет) монокристалла триглицинсульфата (ТГС) в области температуры $T_C \approx 49^\circ\text{C}$ фазового перехода. Измерения проведены с шагом 0.1°C . Рис. 1 показывает (разделенное линией T_C) качественное изменение свойств кристаллической матрицы в диапазоне частот $0.1-2 \cdot 10^7$ Hz. Нетрудно видеть, как острый высокочастотный пик потерь в парафазе, соответствующий, возможно, „хвосту“ мягкой моды, плавно трансформируется при снижении температуры на $\approx 0.1^\circ\text{C}$ в размытый пик потерь, отражающий свойства двух возникших при переходе сред — насыщенной полярной (собственно домен) и пространственно-модулированной (доменная стенка). Здесь же четко наблюдается изменение базовой, монотонно изменяющейся составляющей $\text{tg } \delta(f, T)$. Не исключено, однако, что на значительно более высоких частотах обнаружатся фрагменты структуры, не реагирующие на фазовый переход.

Предварим изложение наших результатов рассмотрением имеющихся представлений о формировании по-

лярного состояния при фазовом переходе второго рода в ТГС.

2. Модель формирования полярного состояния при фазовом переходе

Переход монокристалла ТГС в сегнетоэлектрическую фазу сопровождается формированием в объеме образца двух структурных компонент вместо единой, собственной неполярной фазы. Обе компоненты полярны, могут быть антипараллельны, но различаются пространственным распределением спонтанной поляризации по

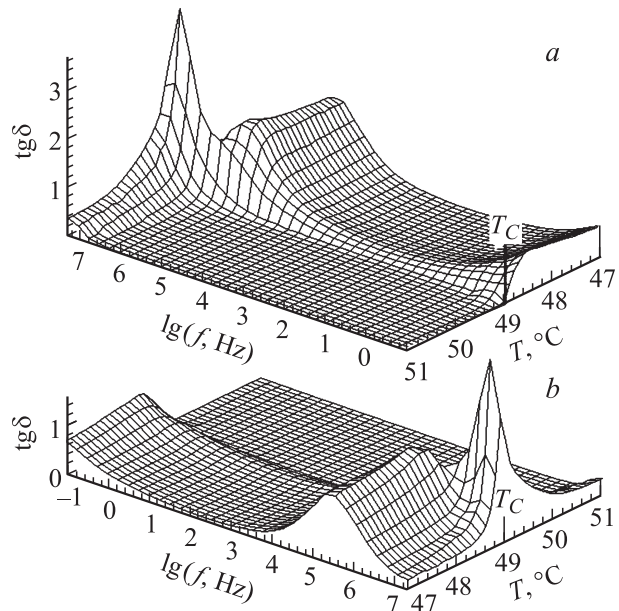


Рис. 1. 3D-портрет зависимости $\text{tg } \delta(f, T)$. *a* — вид со стороны парафазы, *b* — вид со стороны сегнетофазы. $T_C = 49.1^\circ\text{C}$ — температура Кюри.

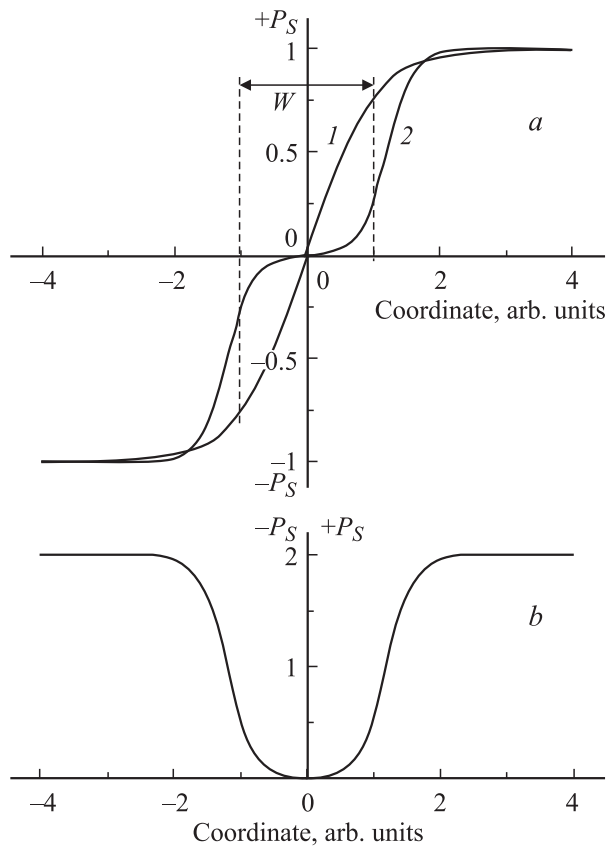


Рис. 2. *a)* Распределение спонтанной поляризации P_S по координате x в поперечном сечении доменной стенки. Кривая 1 — $P_S(x) = \text{th}(x/W)$ — адекватно описывает распределение в „узких“ стенках, кривая 2 — в „широких“ (при этом сводится к минимуму градиент поляризации при смене знака P_S). *b)* Представление распределения P_S в одной полуплоскости.

координате x . Первая характеризуется соотношением $|P_S(x)| \cong \text{const}$ и при понижении температуры образует сегнетоэлектрические домены, вторая — соотношением $|P_S(x)| = f(x) \neq \text{const}$ и при понижении температуры вырождается в доменную стенку, заполняя промежутки между антипараллельными доменами. Уже при $T - T_C = 1^\circ\text{C}$ доменные стенки представляют собой узкую область между доменами, занимая ничтожную часть общего объема кристалла. Но в зоне $T \approx T_C - 0.1^\circ\text{C}$ соотношение объемов компонент должно быть совершенно иным и существенно влиять на диэлектрический отклик.

Общепризнанной пространственной метрикой второй компоненты является ширина доменной стенки. 180° стенка в сегнетоэлектриках не обладает никакими внешними топографическими признаками на плоскости полярного среза. Определение пространственного распределения некоего свойства (в данном случае P_S), скрытого в толще твердого тела, характеризуется некоторой мерой условности. Введение численной меры ширины стенки требует априорного согласия на представление как о кривой распределения свойства ($\text{th}(x/W)$), так

и о мере ширины. На рис. 2, *a* кривой 1 представлена зависимость $P_S(x) = \text{th}(x/W)$ в доменной стенке, вытекающая из термодинамической теории [1] и адекватно описывающая „узкие“ стенки. Ширину стенки $W = 1/x$ принято исчислять на расхождении высот ± 0.76 от уровня насыщения. Реальности „широких“ стенок более соответствует кривая 2. Доменная стенка, или промежуток между полярными областями, имеет неправильную форму, меняющуюся по толщине образца, обычно увеличиваются к поверхности и лишь условно может быть охарактеризована одним числом. Только в последние годы доменная стенка стала исследоваться на должном инструментальном уровне, что сразу же показало вариации толщины стенок в пределах одного среза (скола). Пьезоэлектрический силовой микроскоп, оптимизированный для исследования доменных стенок, индицировал для монокристаллов LiNbO_3 и LiTaO_3 на одних и тех же полярных поверхностях разброс ширины стенок в пределах от 20 до 200 nm [2]. Близкие значения были установлены и для ТГС. При комнатной температуре толщина стенки меняется от 35 до 140 nm [3], хотя в других экспериментах были получены существенно меньшие величины 8 [4] и 9 nm [5]. Наблюдаемая в экспериментах асимметрия стенки отражает локальную деформацию стенки нейтральными дефектами или искажение локального значения P_S полярными включениями (нестехиометрия) [2].

Авторам неизвестны исследования температурной эволюции ширины стенки. Но для ТГС возможны косвенные, опосредованные оценки ширины в зоне перехода. В этой области приемлемо предположение [1] о едином порядке корреляционной длины и ширины стенки $\xi \sim (T_C - T)^{-1/2}$ [6]. Полагая для $T = T_C - T = 1^\circ\text{C}$ ширину стенки $W \approx 100$ nm, получим для $T = T_C - T \approx 0.05^\circ\text{C}$ $W \approx 500$ nm, что хорошо согласуется с наблюдениями [7], в которых отмечено появление полосовых доменов шириной менее 500 nm с размытым промежутком между ними. Этот промежуток и следует интерпретировать как среду доменной стенки. Иными словами, объемы компонент полярной среды в зоне перехода близки по величине. При реверсировании термических циклов в термодинамически равновесных условиях эти соотношения должны сохраняться. На рис. 3 показана гипотетическая картина формирования доменных областей и стенки при охлаждении кристалла в условиях термодинамического равновесия внутри объема. Картина построена как совокупность температурных сечений одномерного распределения спонтанной поляризации по координате. Максимумы P_S выделены жирными линиями. Их значение — $P_S \sim (\Delta T)^{1/2}$ (рис. 3, *a*). Назначением рисунка является иллюстрация температурной эволюции отдельных островков насыщенного значения P_S , разделенных широкими промежутками $P_S = f(x)$, трансформирующихся в привычные доменные конфигурации с узкими стенками (рис. 3, *b*). Для облегчения восприятия рисунка кривые $+P_S$ и $-P_S$ были помещены в одной полуплоскости, как показано на рис. 2, *b*. Поскольку распределение P_S по координате $P_S(x)$ должно описываться однотипной, одинаковой

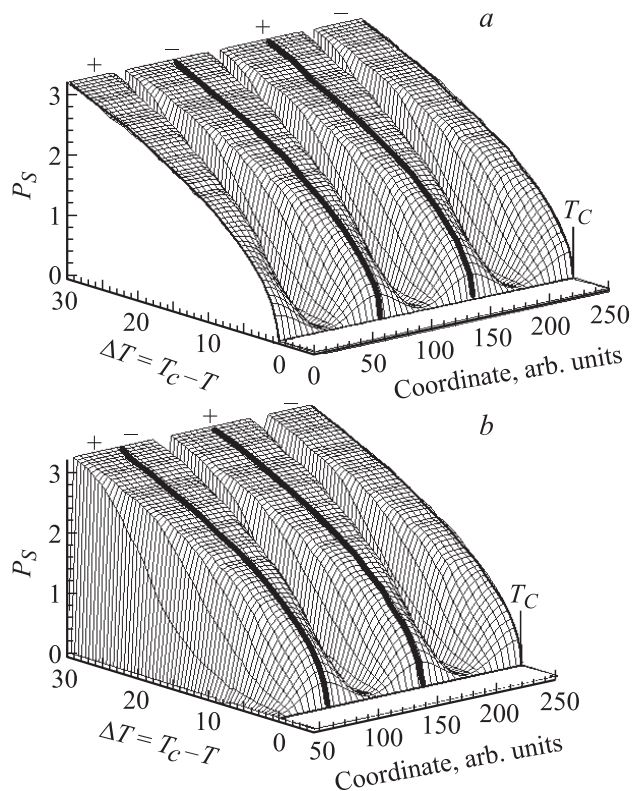


Рис. 3. Качественное модельное представление формирования двух полярных сред при фазовом переходе второго рода. Значение P_S представлено как функция пространственной координаты и снижения температуры относительно T_C . Все переменные даны в относительных единицах. Домены зарождаются как островки антипараллельной поляризации, спадающей по величине к середине промежутка между островками (а). Возрастанию P_S сопутствует появление участков насыщения спонтанной поляризации и их преобладание в сечении домена (b). При этом переменная по координате компонента поляризации вырождается из широкой области в узкую зону.

функцией для всего объема и эта функция должна быть гладкой, т.е. обладать неразрывной производной, а индукция в твердом теле не может претерпевать скачков, строго говоря, спонтанная поляризация должна иметь максимум в центре домена. Лишь в больших (сравнительно с шириной стенки) доменах этот максимум выражен слабо, но в доменах, соизмеримых с шириной стенки, экстремум поляризации должен выделяться существенно заметнее. Градиент поляризации в теле домена может стать мотивом временных зависимостей ряда свойств сегнетоэлектриков. Отметим, что причины, механизмы и процессы изменения толщины стенки вдали от T_C почти не изучены. Методология рис. 3 распространяется и на присутствие в кристалле локального внутреннего поля смещения. При такой ситуации „языки“ отдельных доменов будут выползать за линию T_C в парафазу. Отсюда следует, что в реальных кристаллах переход протекает не в отдельной температурной точке, а в температурной зоне, ширина которой обусловлена несовершенством кристалла, типом и пространственным

распределением дефектов в нем, включая поверхность как дефект.

Обе компоненты полярной среды, сформировавшиеся одновременно, должны поначалу обладать и некими одинаковыми характеристическими свойствами, которые по мере удаления от перехода должны существенно различаться. Одним из таких параметров является время релаксации среды в переменном электрическом поле.

3. 3D-портреты $\text{tg } \delta(f, T)$ монокристаллов семейства ТГС и их анализ

3-D-портрет $\text{tg } \delta(f, T)$ совершенного монокристалла ТГС, измеренный спектрометром Novocontrol-40 в поле 1 В/см в интервале частот $1-2 \cdot 10^7$ Hz и температур от 51 до -150°C в режиме медленного ступенчатого охлаждения, представлен на рис. 4. Время измерения частотной зависимости при $T = \text{const}$ составляло 6 min, общее время измерений — около 9 h. Общая топография зависимости $\text{tg } \delta(f, T)$ показана со стороны высоких (рис. 4, а) и низких (рис. 4, б) температур. Рельеф 3D-портрета сложен, с плавным перетеканием одних особенностей рельефа в другие, без резко очерченных границ. Как и на рис. 1, наглядно видно существенное изменение базовой монотонной составляющей $\text{tg } \delta(f, T)$.

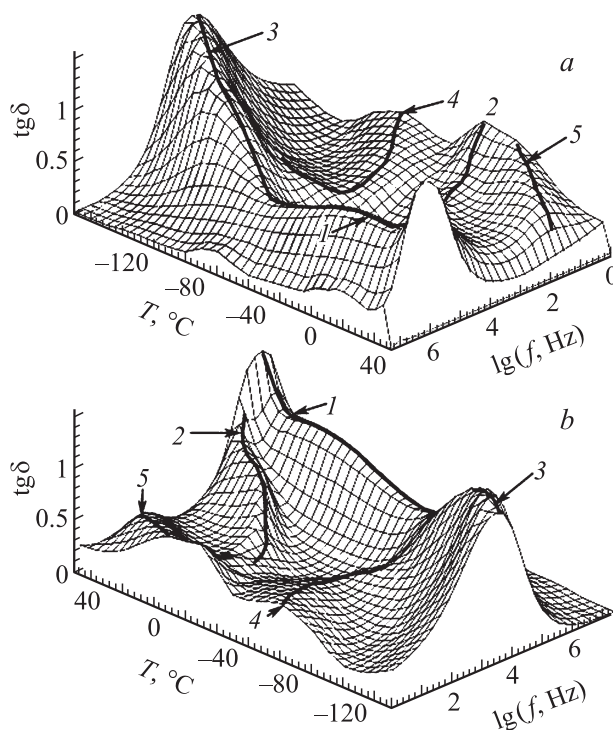


Рис. 4. 3D-портрет зависимости $\text{tg } \delta(f, T)$ совершенного монокристалла ТГС, измеренный при охлаждении от 51 до -150°C . а — вид со стороны парафазы, б — вид со стороны низких температур. Цифрами 1–5 обозначены гребни соответствующих ветвей.

С известной мерой условности ветви пиков разделены, а их гребни показаны жирными линиями.

Целостная картина позволяет сразу же бесспорно определить доминирующие в диэлектрическом отклике компоненты. Температурные сечения показывают, что в интервале от 49 до -45°C в формировании отклика участвуют только ветви 1, 2 и 5, ниже — только ветви 3 и 4, т.е. происходит чередование разных активных в диэлектрическом отклике фрагментов решетки или температурное изменение свойств тех же фрагментов. Отсюда же вытекает возможность объективно классифицировать элементы 3D-портрета и выбрать из них поддающиеся количественному анализу. Базовая составляющая в принципе может быть рассчитана по зависимостям $\varepsilon'(f, T)$, $\varepsilon''(f, T)$ и сверена с рис. 4 после удаления с него пиковых компонент. Однако сегодня этот трудоемкий результат никак не смог бы быть сопоставлен с вкладом частных структурных элементов решетки и причинами их температурной эволюции. Формирование низкочастотной ветви 5 обусловлено электропроводностью образца. Появление ветви 4 сейчас не может быть объяснено, но при снижении температуры время релаксации этого неизвестного фрагмента решетки аномально уменьшается.

Ветви 1–3 отражают объективные, принципиальные для сегнетоэлектричества процессы изменения свойств фрагментов кристаллической матрицы. Ветвь 3 соответствует низкотемпературной трансформации ветви 1. Об этой трансформации свидетельствует размытая аномалия $\varepsilon'(1 \text{ kHz}, -50^\circ\text{C})$ [8], которая позднее была подтверждена [9] и объяснена в [10] торможением вращения NH_3 -групп глицина I при понижении температуры. Примесные образцы этой особенностью не обладают. Сама ветвь 1 обусловлена вкладом в диэлектрические свойства именно глицина I, изменение конфигурации которого при фазовом переходе и ответственно за возникновение полярного состояния монокристалла.

Объектами количественного анализа являлись ветви 1 и 2. Именно эти ветви характеризуют поведение двух сред, формирующихся при фазовом переходе. Ветви в точке Кюри создают составной пик (рис. 4, *a*) и расходятся (рис. 4, *b*) при понижении температуры. Профиль пиков аппроксимируется функцией Гаусса. Определение параметров пиков и их разделение производились по температурным сечениям с погрешностью подгонки, не превышающей 3% для 50 итераций и доверительной вероятности 95%. Принималось среднее значение из результатов трех методик: ручкой подгонки, автоматической подгонки и подгонки со статистическим анализом по среднеквадратичному отклонению менее 3%. Источником итоговой погрешности являлись отклонения базового значения $\text{tg } \delta(f, T)$ от принятой функции, неортогональность сечения криволинейных ветвей и их взаимное наложение.

На рис. 5 показаны результаты анализа этих ветвей. Частоты пиков всех трех ветвей в координатах Аррениуса ложатся на прямые. Выполнение таких

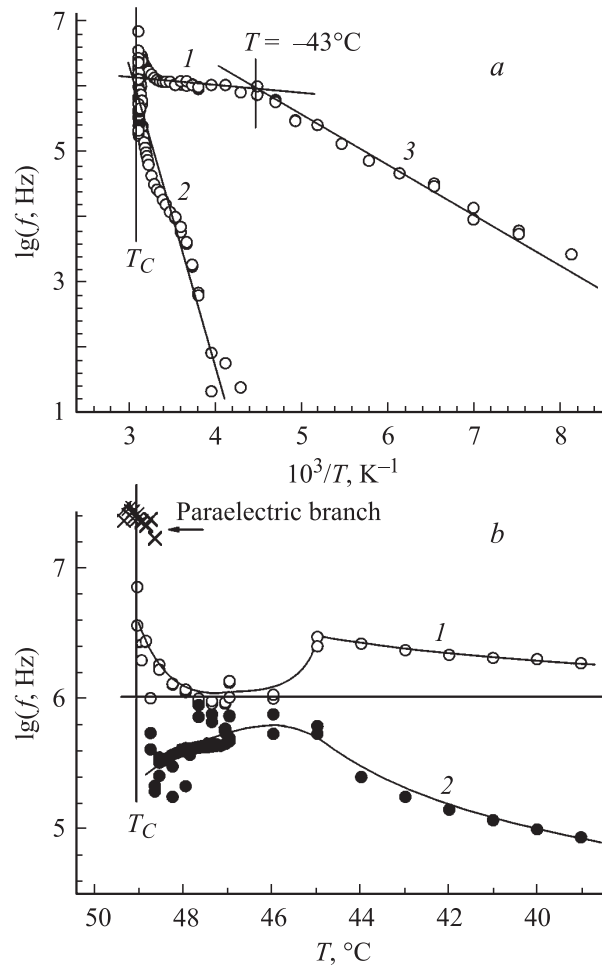


Рис. 5. Результаты анализа ветвей зависимости $\text{tg } \delta(f, T)$ (рис. 4). *a* — частоты пиков доминирующих ветвей 1–3 в координатах Аррениуса ложатся на прямые, *b* — ветви 1 и 2 тесно сближаются в зоне фазового перехода, т.е. две полярные компоненты обладают практически равными временами релаксации.

соотношений свидетельствует о едином тепловом релаксационном характере реакции на электрическое поле для всех трех ветвей. Однако существенное расхождение энергий активации указывает на различие механизмов этой реакции: ветвь 1, $\Delta U = 0.0238 \text{ eV}$ — дипольная ориентационная поляризация; ветвь 2, $\Delta U = 0.871 \text{ eV}$ — переполяризация; ветвь 3, $\Delta U = 0.135 \text{ eV}$ — механизм не идентифицирован, но судя по уровню ΔU также близок к ориентационной поляризации. Ветви 1 и 2 формируются в точке фазового перехода, и вполне обосновано считать их отражающими релаксационные свойства каждой из упомянутых сред. Этим ветвям должны быть свойственны весьма близкие по величине первоначальные времена релаксации, что и подтверждает анализ (рис. 5, *b*). Рис. 5, *b* дан по шкале температур с увеличением их значений справа налево для сохранения характера соотношения ветвей 1 и 2, подобного рис. 5, *a*. Очевидно тяготение обеих ветвей к одному значению $\ln f \approx 6$. Некоторое отклонение от общей тенденции в

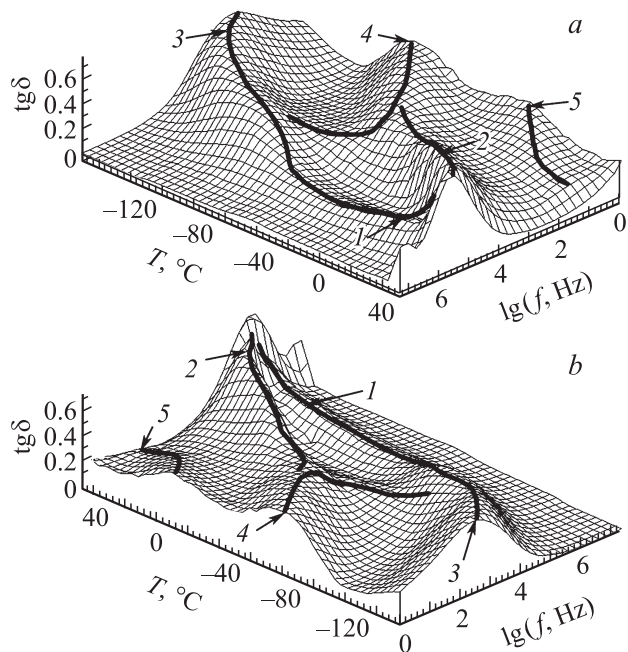


Рис. 6. 3D-портрет зависимости $\text{tg } \delta(f, T)$ совершенного монокристалла ТГС, измеренный при нагревании от -155 до 47°C . *a* — вид со стороны высоких температур, *b* — вид со стороны низких температур. Цифрами 1–5 обозначены гребни соответствующих ветвей.

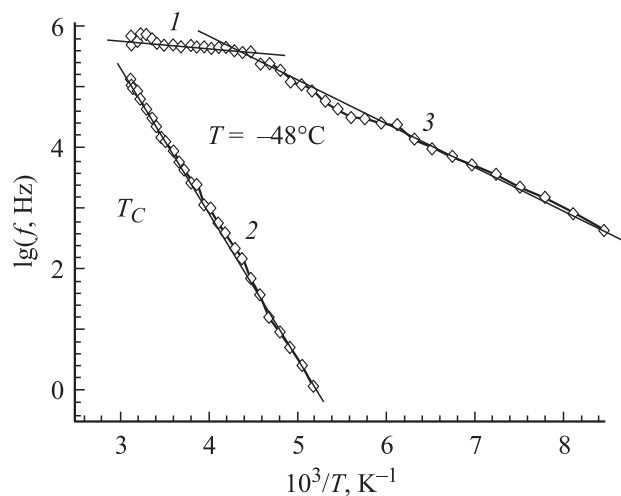


Рис. 7. Результаты анализа ветвей зависимости $\text{tg } \delta(f, T)$ (рис. 6). Частоты пиков доминирующих ветвей 1–3 в координатах Аррениуса ложатся на прямые. Времена релаксации полярных компонент вблизи T_c различаются на порядок.

интервале 49 – 48.5°C , возможно, объясняется частичной временной деформацией спектров [11]. Причины локального максимума при $T \approx 45^\circ\text{C}$ (рис. 5, *a* и 5, *b*) сейчас неясны. Отмеченный ранее (рис. 1) скачкообразный переход от острого высокочастотного пика $\text{tg } \delta(f, T)$ единой среды парафазы к размытому, адекватному существованию двух сред пика $\text{tg } \delta(f, T)$ в сегнетофазе отражает увеличение времени релаксации матрицы (сниже-

ние характеристических частот) при фазовом переходе. Численно это соотношение можно оценить по рис. 5, *b* (частоты параэлектрической ветви). Линия ветви 2 на рис. 5, *a* указывает на источник критического снижения вклада среды доменной стенки в диэлектрическую проницаемость $\epsilon'(f, T)$ при понижении температуры. Причина в том, что высокое значение энергии активации механизма переполяризации с понижением температуры эффективно увеличивает время релаксации переключаемой среды и сдвигает этот вклад в область низких частот [12]. Вместе с учетом относительно малого объема стенки ее вклад в общие потери несоизмерно велик, т. е. удельные по объему потери в стенке крайне велики. Найденные значения энергии активации не являются устойчивыми параметрами компонент полярной среды, а лишь отражают ее текущее состояние, обусловленное предысторией. На рис. 6 представлен 3D-портрет того же образца, полученный в режиме нагревания от -155 до 47°C . Общее время измерения составляло около 4 ч. Нумерация гребней ветвей сохранена прежней. Очевидно существенное снижение абсолютного значения потерь по сравнению с данными рис. 5. Столь же наглядны сопутствующие изменения ветвей 1, 2 и 3 (рис. 7). Изменились энергии активации: ветвь 1 — $\Delta U = 0.1 \text{ eV}$, ветвь 2 — $\Delta U = 0.487 \text{ eV}$ (понижился потенциальный барьер переполяризации среды стенки), ветвь 3 — $\Delta U = 0.14 \text{ eV}$. Постоянная времени релаксации ветви 1 при $T = T_c$ сохранилась, а ветви 2 — увеличилась на порядок. Принципиальным признаком фазового перехода второго рода, который и претерпевает структура ТГС, является идентичность свойств элементов структуры при переходе из пара- в сегнетофазу и обратно. Разнесение времен релаксации ветвей 1 и 2 (рис. 7), совпадающих при медленном переходе из парафазы (рис. 5), прямо указывает на термодинамически неравновесное состояние образца, в котором, возможно, возросло внутреннее трение. Длительная (более 2 ч) выдержка при 48.8°C восстанавливает исходное время релаксации, так же как и пиковое значение $\text{tg } \delta(f, T)$. Совокупность этих проявлений, включая временную координату, подтверждает неравновесное состояние ускоренно нагретого образца. Особенно критичен интервал 0 – 47°C , в котором кристалл при нагреве испытывает аномально сильное сжатие [13]. Причиной формирования временно неравновесного состояния может быть одновременное протекание двух взаимно противостоящих при подходе к T_c процессов — сжатия решетки и обусловленного термодинамикой перехода [1,6] расширения стенки. Наступление относительного равновесия не может быть одномоментным, поскольку оно требует достижения минимума свободной энергии — как общей топографии доменов, так и периметра каждого отдельного домена [11]. Итак, при фазовом переходе в сегнетофазу формируется пик $\text{tg } \delta(f, T)$, составленный из реакции возникших структурных компонент на внешнее поле. В случае ТГС, как показано, таких компонент две — собственно полярная среда и среда доменной стенки однотипных доменов. В случае двух разнотипных доменов, как видно из нашего исследования образцов

диглициннитрата, пик $\text{tg}\delta(f, T)$ складывается из трех компонент с разнесением времен релаксации ветвей при фазовом переходе.

4. Заключение

При фазовом переходе в сегнетоэлектриках с одним типом доменов полярная среда и среда доменной стенки характеризуется единым временем релаксации. В случае разнотипных доменных структур эти времена разнесены. Времена релаксации среды доменной стенки существенно зависят от предыстории. В настоящее время становится актуальной задачей изучение собственных свойств доменной стенки (электрических; механических — упругих, прочностных; оптических, тепловых) как особой разновидности полярной среды. Следующий шаг — поиск способов управления этими свойствами.

Список литературы

- [1] J. Zhang. *Ferroelectrics* **281**, 1, 105 (2002).
- [2] D.A. Scrymgeour, V. Gopalan. *Metallurgical Mater. Transactions A* **35**, 2287 (2004).
- [3] X.K. Orlik, M. Labardi, M. Allegrini. *Appl. Phys. Lett.* **77**, 13, 2042 (2000).
- [4] L.M. Eng, M. Friedrich, J. Fousek, P. Gunter. *J. Vac. Sci. Technol. B* **14**, 2, 1191 (1996).
- [5] L.M. Eng, M. Bammerlin, Ch. Loppacher, M. Guggisberg, R. Bennewitz, R. Lüthi, E. Meyer, H.-J. Güntherodt. *Appl. Surf. Sci.* **140**, 3–4, 253 (1999).
- [6] K. Imai. *J. Phys. Soc. Jpn.* **49**, 6, 2263 (1980).
- [7] N. Nakatani. *Jpn. J. Appl. Phys.* **24**, 7, L 528 (1985).
- [8] K. Kuramoto, H. Motegi, E. Nakamura, K. Kosaki. *J. Phys. Soc. Jpn.* **55**, 1, 377 (1986).
- [9] V.N. Novikov, V.K. Novik, A.B. Esengaliev, N.D. Gavrilova. *Ferroelectrics* **118**, 59 (1991).
- [10] A. Gzarnecka, J. Stankowska. *Phys. Status Solidi B* **207**, 557 (1998).
- [11] А.М. Лотонов, В.К. Новик, Н.Д. Гаврилова. *ФТТ* **49**, 7, 1268 (2007).
- [12] А.М. Лотонов, В.К. Новик, Н.Д. Гаврилова. *Вестн. МГУ. Сер. 3. Физика, астрономия* **5**, 27 (2006).
- [13] I. Shibuya, S. Hoshino. *Jpn. J. Appl. Phys.* **1**, 5, 249 (1962).