

УДК 537.226.33

О ДВУХ ВРЕМЕНАХ РЕЛАКСАЦИИ МЕТАСТАБИЛЬНОГО СОСТОЯНИЯ КРИСТАЛЛОВ Rb_2ZnCl_4 НИЖЕ ТОЧКИ КЮРИ

С. А. Гриднеев, Л. А. Шувалов, Б. Н. Прасолов, В. Г. Санников

Установлено, что за метастабильное состояние в кристаллах Rb_2ZnCl_4 ниже точки Кюри, наблюдающееся в режиме охлаждения образцов, ответственны два физических процесса с временами релаксации τ_1 и τ_2 , температурный ход которых качественно различен: τ_1 уменьшается до нуля, а τ_2 быстро возрастает при $T \rightarrow T_c$. Предложена интерпретация обнаруженных эффектов на основе представлений о движении сегнетоэлектрических доменных стенок и солитонов, не распавшихся ниже T_c , через систему неравномерно распределенных в несоразмерной фазе подвижных дефектов.

В ряде работ [1, 2] показано, что характерной особенностью сегнетоэлектриков, имеющих несоразмерную фазу (НФ), является наличие аномального термического гистерезиса (АТГ) различных физических свойств (диэлектрической проницаемости [1], упругих констант, двупреломления [2] и т. д.) в окрестности точки Кюри T_c — температуры перехода из несоразмерной в соразмерную сегнетоэлектрическую фазу.

Исследования АТГ позволили связать данное явление с существованием долгоживущих метастабильных состояний. Считается, что метастабильное состояние в НФ обусловлено эффектом «зацепления» фронта модулированной волны поляризации (солитонов) как за базисную кристаллическую решетку, так и за точечные дефекты, а также активационной природой изменения плотности солитонов при изменении температуры [3]. Указанные процессы, ответственные за АТГ, по-видимому, не являются исчерпывающими, поскольку гистерезисные явления обнаружены не только вблизи T_c , но и во всей несоразмерной фазе вплоть до температуры фазового перехода из несоразмерной в параэлектрическую фазу, вблизи которой имеет место синусоидальная модуляция волны поляризации [4].

Интересной особенностью АТГ является существование его не только в несоразмерной, но и в сегнетоэлектрической фазе вблизи T_c , когда солитоны должны отсутствовать. В этом случае существование метастабильных состояний ниже T_c связывается с исчезновением нераспавшихся в T_c областей несоразмерной фазы [5]. Однако до настоящего времени в литературе нет сведений о характере температурной зависимости времени релаксации метастабильного состояния τ , что затрудняет интерпретацию физических явлений, происходящих в области АТГ.

В данной работе приводятся результаты исследования временных зависимостей диэлектрической проницаемости ϵ_x , обусловленных релаксацией метастабильных состояний, в кристалле хлорцинката рубидия Rb_2ZnCl_4 в соразмерной сегнетоэлектрической фазе ($T_c = 192$ К). Все исследования проведены на кристаллах, выращенных по методу Чохральского.¹ Измерения ϵ_x проводили с помощью моста переменного тока Р-571 в измерительном поле 3 В/см на частоте 1 кГц. Точность измерения и поддержания температуры была не хуже 0.5 К.

¹ Кристаллы Rb_2ZnCl_4 выращены на кафедре электрофизики Днепропетровского госуниверситета О. Е. Бочковым.

С целью приведения образцов к одинаковому исходному состоянию их предварительно перед каждым измерением отжидали при температуре 60 °С в течение 2 ч. После этого осуществлялось охлаждение до заданной температуры ниже T_c с постоянной скоростью $\dot{T} \simeq 0.2$ К/мин (за исключением случаев, оговоренных ниже), затем проводилось измерение ϵ_x от времени t при постоянной температуре T .

На рис. 1 приведена типичная температурная зависимость ϵ_x , измеренная в режиме охлаждения (1, 3) и нагревания (2, 4) через T_c . Видно, что ниже T_c кривая 1, снятая при охлаждении образца, проходит гораздо выше кривой 2, снятой в процессе нагревания. Изотермическая выдержка в любой точке на кривой охлаждения приводит к существенному уменьшению ϵ_x . Заштрихованная область соответствует метастабильному состоянию. Если на образец подать постоянное электрическое поле E_{\pm} , большее коэрцитивного (в данном случае $E_{\pm} = 1.4$ кВ/см), то температурный интервал метастабильного состояния и значения диэлектрической проницаемости в нем существенно уменьшаются (кривые 3, 4).

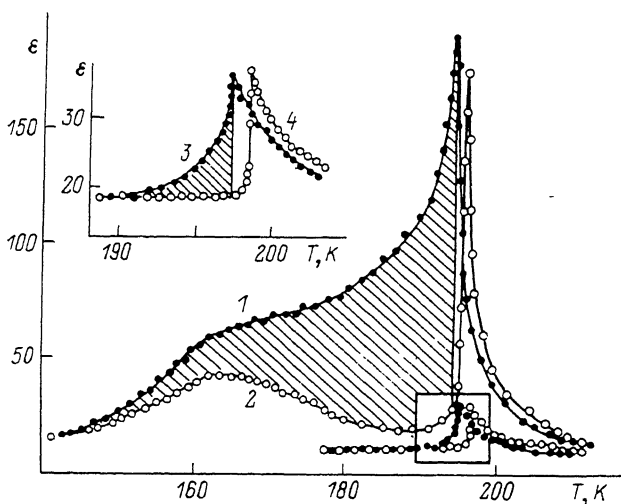


Рис. 1.

Остановимся на результатах исследования временных зависимостей ϵ_x в области метастабильного состояния. Временные зависимости ϵ_x при фиксированных температурах достаточно хорошо описываются выражением типа

$$\epsilon_x = \epsilon_{\infty} + (\epsilon_0 - \epsilon_{\infty}) \exp(-t/\tau),$$

где ϵ_0 — диэлектрическая проницаемость в момент $t=0$, ϵ_{∞} — при $t \rightarrow \infty$. (За ϵ_{∞} принимались значения диэлектрической проницаемости, взятые на кривой нагревания). О возможности такой аппроксимации свидетельствует тот факт, что экспериментальные точки хорошо укладываются на прямые, построенные в координатах $\ln \gamma = \ln(\epsilon_0 - \epsilon_{\infty}) / (\epsilon_x - \epsilon_{\infty}) = f(t)$ (рис. 2): $T=190$ (1), 185 (2), 180 (3), 172 К (4). Поскольку угол наклона прямых $\ln \gamma = f(t)$ пропорционален времени релаксации, то существование излома на каждой прямой говорит о том, что при каждой фиксированной температуре имеют место два времени релаксации τ_1 и τ_2 . Температурный ход τ_1 и τ_2 качественно различен: τ_1 уменьшается до нуля, а τ_2 быстро возрастает при $T \rightarrow T_c$ (см. вставку к рис. 2).

Уменьшение τ_1 до нуля при приближении к T_c может свидетельствовать о том, что релаксационный процесс, ответственный за τ_1 , связан с движением сегнетоэлектрических доменных стенок через систему точечных дефектов, поскольку сила их взаимодействия уменьшается при $T \rightarrow T_c$ вследствие увеличения ширины сегнетоэлектрической доменной стенки.

Связь этого релаксационного процесса с динамикой сегнетоэлектрических доменных границ убедительно подтверждается исследованиями в условиях, когда к образцу приложено внешнее постоянное электрическое поле $E_{\parallel} = 1.4$ кВ/см, большее коэрцитивного. В этом случае релаксационный процесс с τ_1 отсутствует.

Сужение температурного интервала метастабильного состояния ниже T_C и уменьшение ϵ_x при измерениях на образцах, находящихся под действием постоянного электрического поля (рис. 2, 3, 4), можно объяснить уменьшением вклада в $\epsilon_x(t)$ от движения сегнетоэлектрических доменных стенок.

Можно предположить, что релаксационный процесс с временем релаксации τ_1 обусловлен перераспределением точечных и других дефектов, являющихся стопорами, ограничивающими движение сегнетоэлектрических доменных границ в соразмерной фазе.

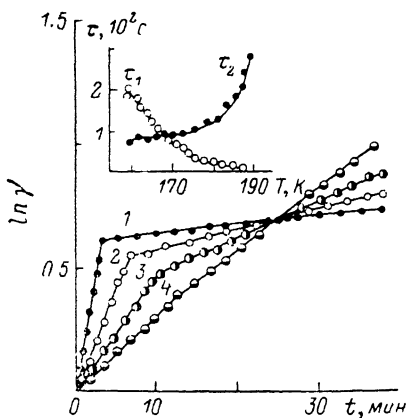


Рис. 2.

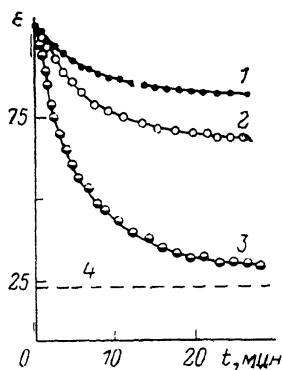


Рис. 3.

Основанием для такого предположения могут служить рассмотренная в [6, 7] физическая модель перераспределения подвижных дефектов в поле модулированной волны поляризации и образование «модулированной волны» дефектов. По-видимому, при охлаждении кристалла в соразмерную фазу «модулированная волна» дефектов постепенно разрушается, что приводит к увеличению эффективной концентрации подвижных точечных дефектов, которые с течением времени могут все сильнее закреплять сегнетоэлектрические доменные стенки, тем самым уменьшая их вклад в изменение поляризации. Такая физическая картина качественно подтверждается результатами (рис. 3). Временные зависимости ϵ_x сняты с различной скоростью охлаждения до 188 К через НФ: 0.2 (1), 3 (2), 6 К/мин (3). Прямая 4 соответствует ϵ_{∞} при данной температуре. Видно, что с увеличением \dot{T} от 0.2 до 6 К/мин (с уменьшением времени нахождения в НФ от 500 до 16 мин) время релаксации τ_1 уменьшается от 7 до 3 мин, а τ_2 — от 500 до 16 мин. По-видимому, с уменьшением времени нахождения в НФ эффективная концентрация подвижных дефектов возрастает вследствие того, что модулированная волна поляризации «соорганизует» меньшее их число в волну дефектов. Наличие большей эффективной концентрации подвижных дефектов в соразмерной фазе приводит к более быстрому закреплению сегнетоэлектрических доменных стенок и, следовательно, к уменьшению времени релаксации.

Релаксационный процесс с временем τ_2 , по-видимому, обусловлен распадом сохранившихся ниже T_C областей НФ [4].

Можно предположить, что устойчивость областей НФ, не распавшихся сразу ниже T_C , в значительной степени зависит от числа «соорганизованных»

в несоизмеримой фазе дефектов. В этом случае с увеличением времени нахождения образца в НФ большее число подвижных дефектов «соорганизуется» в модулированную волну дефектов и сильнее закрепляет ее фронт, что в свою очередь повышает устойчивость к распаду областей НФ, сохранившихся при температурах ниже T_c .

Список литературы

- [1] Hamano K., Ikeda Y., Fujimoto T., Ema K., Hirotsu Sh. // Phys. Soc. Jap. 1980. V. 49. N 16. P. 2278—2286.
- [2] Влох О. Г., Кашинский Б. В., Китык А. В. // ФТТ. 1985. Т. 27. № 11. С. 3436—3438.
- [3] Струков Б. А. // Изв. АН СССР, сер. физ. 1987. Т. 51. № 11. С. 1717—1725.
- [4] Струков Б. А., Рагула А. П. // ФТТ. 1988. Т. 30. № 7. С. 2194—2196.
- [5] Mashijama H., Kasatani H. // Jap. Appl. Phys. 1985. V. 24. Suppl. 24—2. P. 802—804.
- [6] Jamet J. P., Lederer P. // J. Phys. Lett. 1983. V. 44. N 7. P. L257—L264.
- [7] Unruh H. G. // Ferroelectrics. 1984. N 53. P. 319—322.

Воронежский политехнический институт
Воронеж
Институт кристаллографии АН СССР
Москва

Поступило в Редакцию
17 марта 1989 г.