

## О релаксации поляризации в кристалле сегнетовой соли

© О.М. Голицына, С.Н. Дрождин, А.И. Никишина

Воронежский государственный университет,  
394006 Воронеж, Россия

E-mail: golitsynaom@yandex.ru

(Поступила в Редакцию 10 января 2007 г.)

Изучено релаксационное поведение доменной структуры кристалла сегнетовой соли при переполяризации постоянным электрическим полем в широком интервале температур ( $-18 - +24^\circ\text{C}$ ). Найдены полевая и температурная зависимости времени релаксации. Показано, что различия рассчитанных значений энергии активации вдали и вблизи нижней и верхней точек фазового перехода обусловлены участием в рассматриваемых процессах разных механизмов взаимодействия доменных границ с дефектами.

PACS: 77.80.Dj, 77.84.Fa, 77.22.Ej

Реальный естественно-униполярный сегнетоэлектрический кристалл, представляющий собой неоднородную систему, при любом внешнем воздействии (например, электрического поля, температуры, механического напряжения) стремится к новому равновесному состоянию [1]. Отличительной особенностью такого перехода является его релаксационный характер, обусловленный созданием множества промежуточных метастабильных состояний [2–4]. Полидоменные сегнетоэлектрики как пример неоднородных систем можно рассматривать в качестве модельного объекта для исследования закономерностей процессов релаксации к термодинамическому равновесию.

В настоящей работе представлены результаты исследования динамики доменной структуры кристалла сегнетовой соли в процессах релаксации поляризации, стимулированных внешним постоянным электрическим полем  $E_{\pm}$  в полярной фазе (от  $-18$  до  $+24^\circ\text{C}$ ). Эволюция макроскопической поляризации изучалась по временным зависимостям диэлектрической проницаемости  $\varepsilon$ . Значения  $\varepsilon$  измерялись с помощью моста ВМ-484 на частоте 1.592 kHz при амплитуде измерительного поля  $E_0 \sim 3 \text{ V/cm}$ . Внешнее поле  $E_{\pm}$  подавалось на образец от источника постоянного напряжения Б5-49. Значения напряженности поля  $E_{\pm}$  варьировались в пределах от 0.3 до  $2.0 E_C$ . Значения напряженности коэрцитивного поля  $E_C$  рассчитывались по петлям диэлектрического гистерезиса, наблюдавшимся на частоте 50 Hz при комнатной температуре. Зависимости  $\varepsilon(t)$  были получены в режиме переполяризации образца в поле  $E_{\pm}$  по методике, подробно описанной в [5].

Образцы полярного X-среза размером  $5 \times 5 \times 1 \text{ mm}$  с серебряными электродами, нанесенными методом термического распыления в вакууме, помещались в термостат, точность стабилизации температуры в котором составляла  $\pm 0.1^\circ\text{C}$ .

На образец, состояние которого после предварительной выдержки в течение 10 min в переменном поле с амплитудой  $E_0 \approx E_C$  и частотой 50 Hz было близко к максимально деполяризованному, подавалось поле  $E_{\pm}$  заданной величины. Когда поляризация образца закали-

валась (это состояние характеризуется не меняющимися во времени значениями  $\varepsilon$ ), знак поля  $E_{\pm}$  менялся на противоположный. При этом наблюдалась деполяризация кристалла, сопровождавшаяся резким увеличением  $\varepsilon$  до максимальных значений. Далее значения  $\varepsilon$  с течением времени уменьшались — происходила поляризация образца при новом направлении поля  $E_{\pm}$ .

На рис. 1 приведена типичная релаксационная зависимость  $\varepsilon(t)$  для кристалла сегнетовой соли. Наблюдаемые зависимости  $\varepsilon(t)$  полностью описывают поведение доменной структуры исследуемого кристалла в процессе переполяризации [6–8]. Различным этапам эволюции доменной структуры соответствуют отдельные участки рассматриваемой кривой со своими характерными временами. Так, нарастающему участку кривой  $\varepsilon(t)$  (рис. 1, вставка) соответствует образование зародышей и их торцевое прорастание через кристалл. После этого происходит боковое разрастание доменных стенок с последующим их слиянием — спадающий участок на рис. 1. Как показывают наши исследования, процессы

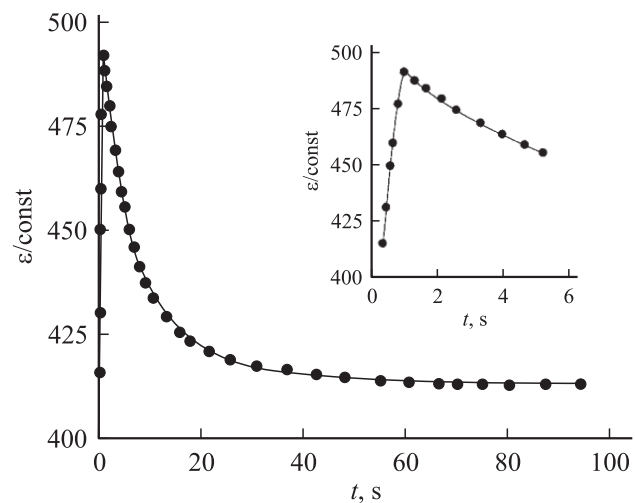
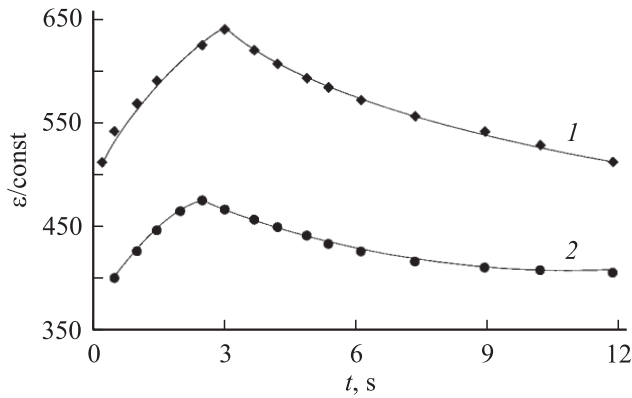
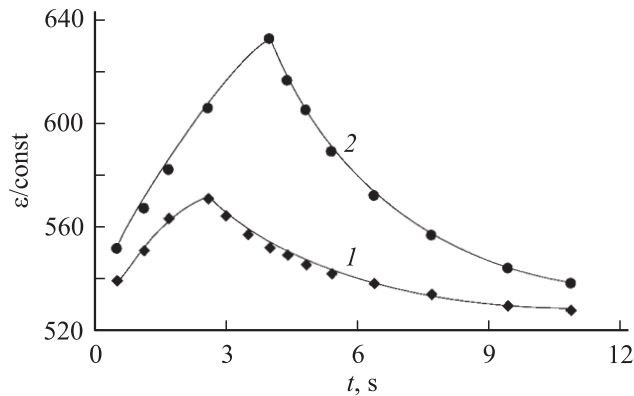


Рис. 1. Временная зависимость диэлектрической проницаемости  $\varepsilon$ , полученная при переполяризации кристалла сегнетовой соли при  $T = -17^\circ\text{C}$ ,  $E_{\pm} = 1.5E_C$ . На вставке — нарастающий участок зависимости  $\varepsilon(t)$ .



**Рис. 2.** Зависимость  $\varepsilon(t)$  для кристалла сегнетовой соли в поле  $E_- = 1.5E_C$ .  $T = -14$  (1) и  $-11^\circ\text{C}$  (2).



**Рис. 3.** Зависимость  $\varepsilon(t)$  для кристалла сегнетовой соли при температуре  $T = -14^\circ\text{C}$ .  $E_- = 0.5E_C$  (1) и  $1.5E_C$  (2).

начального зародышеобразования, торцевого движения (возрастающий участок, рис. 1), а также бокового движения доменных стенок (начальная часть спадающего участка, рис. 1) проявляют сильную зависимость от величины поля  $E_-$ , температуры  $T$  и поэтому имеют разную длительность. Установлено, например, что вдали от нижней и верхней точек фазового перехода ( $T_{C1}$  и  $T_{C2}$  соответственно) длительность нарастающего участка составляла 5–10 с. Однако при приближении к  $T_{C1}$  и  $T_{C2}$  продолжительность этого участка уменьшалась (рис. 2).

Обнаружено, что при увеличении поля  $E_-$  продолжительность всех рассматриваемых процессов возрастает (рис. 3). Этот результат является неожиданным с учетом полученных ранее данных по другим модельным водородосодержащим сегнетоэлектрическим кристаллам. Например, в кристалле триглицинсульфата (ТГС) длительность процессов последействия существенно уменьшается с ростом поля  $E_-$  [5,9,10].

Анализ полученных зависимостей  $\varepsilon(t)$  показал, что нарастающие участки наилучшим образом описываются степенной функцией вида

$$\varepsilon(t) = \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_{\max}}{1 + \frac{t}{\tau}} + \varepsilon_{\max}, \quad (1)$$

а для спадающей ветви кривой  $\varepsilon(t)$  наиболее оптимальной является экспоненциальная функция

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_\infty + (\varepsilon_{\max} - \varepsilon_\infty) \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right), \quad (2)$$

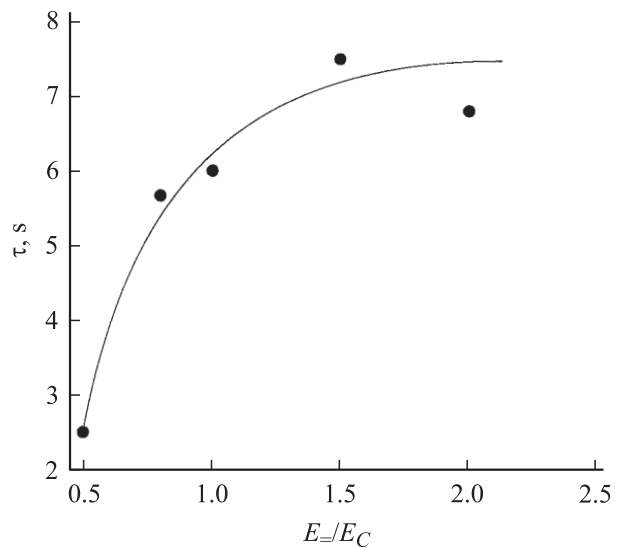
где  $\varepsilon_0$  — начальное,  $\varepsilon_{\max}$  — максимальное (для спадающей ветви — начальное),  $\varepsilon_\infty$  — конечное (установившееся),  $\varepsilon_t$  — текущее значение  $\varepsilon$ ,  $t$  — текущее время,  $\tau$  — постоянная времени (время релаксации для соответствующего участка зависимости  $\varepsilon(t)$ ).

По построенным зависимостям (1) и (2) в координатах  $\varepsilon^{-1}(t)$  и  $\ln \varepsilon(t)$  соответственно рассчитывались времена релаксации  $\tau_1, \tau_2, \tau_3$  и  $\tau_4$ , которые характеризуют последовательные этапы перестройки доменной структуры.

Поскольку длительность начального нарастающего участка мала для отдельных кривых  $\varepsilon(t)$  составляет доли секунды, расчет времен  $\tau_1, \tau_2$  затруднен ввиду большой погрешности. Поэтому в дальнейшем рассматриваются спадающие участки кривых  $\varepsilon(t)$  с временами релаксации  $\tau_3$  и  $\tau_4$ .

Как показали наши исследования, с увеличением поля  $E_-$  значения  $\tau_3$  и  $\tau_4$  возрастали (рис. 4). Представляло интерес изучение температурных зависимостей  $\tau_3$  и  $\tau_4$ . Поскольку поведение  $\tau_4$  в поле  $E_-$  и при изменении температуры  $T$  аналогично  $\tau_3$ , далее будут рассматриваться особенности поведения  $\tau_3$ .

Как следует из рис. 5, вдали от  $T_{C1}$  и  $T_{C2}$  наблюдается слабая зависимость времени  $\tau$  от температуры как в малых, так и в сильных полях. Однако при приближении к  $T_C$  значения  $\tau$  существенно меняются, причем абсолютные значения  $\tau$  вблизи нижней точки  $T_{C1}$  значительно превышают  $\tau$  в области верхней точки  $T_{C2}$ . Такое поведение  $\tau$  связано, по-видимому, с существованием двух областей спонтанных перестроек доменной структуры (вблизи  $T_{C1}$  и  $T_{C2}$ ), где происходит увеличение числа доменных стенок — релаксаторов.



**Рис. 4.** Полевая зависимость времени релаксации  $\tau$ .

Вероятно, рост  $\tau$  в рассматриваемых областях обусловлен увеличением числа релаксаторов в кристалле. Отмеченные особенности в поведении  $\tau$  согласуются с результатами других авторов [7,11].

Можно предположить, что существенные различия в абсолютных значениях  $\tau$  при приближении к  $T_{C1}$  и  $T_{C2}$  связаны с двумя разными механизмами взаимодействия доменной структуры с точечными дефектами: в окрестности нижней  $T_C$  преобладает гистерезисный механизм, а вблизи верхней  $T_C$  — релаксационный [12].

Анализ особенностей зависимостей  $\tau(T)$  позволяет получить более подробные сведения о некоторых энергетических характеристиках изучаемых процессов. Поскольку рассматриваемые релаксационные процессы в рамках взаимодействующих доменных границ с дефектами являются термоактивными, можно оценить значения энергий активации  $W$  из формулы Аррениуса [13]

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{W}{kT}\right). \quad (3)$$

Рассчитанные значения энергий  $W$  для двух полей в широком температурном интервале приведены в таблице.

При сравнении значений  $W$  для двух температур, относящихся к одному значению спонтанной поляризации, установлено, что вдали от  $T_C$  энергия  $W$  практически не зависит от температуры. Так, в поле  $E_- = 0.5E_C$  для интервала температур  $-10$  —  $-3^\circ\text{C}$  значение  $W$  составляет  $0.05\text{ eV}$  и совпадает (в пределах погрешности) со значением  $W = 0.07\text{ eV}$  для температур  $-3$  —  $+4^\circ\text{C}$ . При возрастании поля до значения  $1.5E_C$  в диапазоне температур  $-12$  —  $+1^\circ\text{C}$  эта ситуация качественно не меняется. Однако при приближении к  $T_C$  (при  $T \sim T_C - 5^\circ\text{C}$ ) различия в значениях  $W$  становятся существенными.

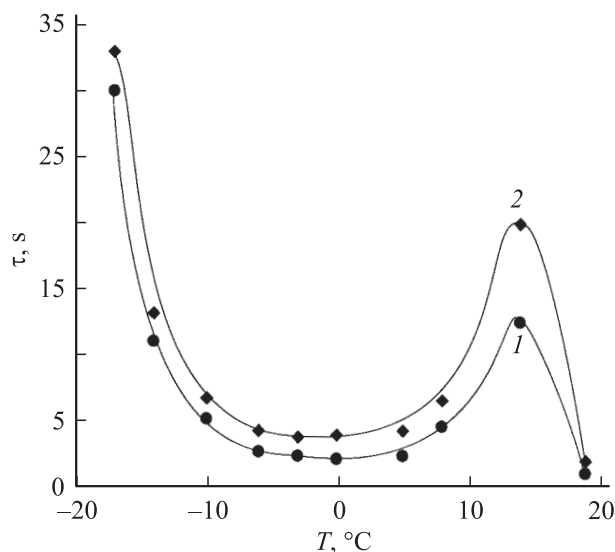


Рис. 5. Температурные зависимости времени релаксации  $\tau$ .  $E_- = 0.5E_C$  (1) и  $1.5E_C$  (2).

Значения энергии активации  $W$

$E_-/E_C$	$\Delta T^\circ, \text{C}$	$W, \text{eV}$
0.5	-15 — -10	0.26
	-10 — -3	0.05
	-3 — +4	0.07
	+4 — +11	0.68
1.5	-15 — -12	0.72
	-12 — -6	0.16
	-6 — +1	0.18
	+1 — +15	0.43

Обращает на себя внимание тот факт, что с увеличением поля  $E_-$  энергия  $W$ , как правило, возрастает. Известно [6], что на  $a$ -срезе кристалла сегнетовой соли наблюдаются два типа доменов: более стабильные  $ab$ - и менее стабильные  $ac$ -домены. Могут также наблюдаться домены, проросшие сквозь толщу кристалла, и домены в виде клиньев на дефектах или перпендикулярной доменной границе. Из-за различия энергии образования границ  $ab$ - и  $ac$ -доменов, разной степени жесткости и подвижности [14] можно ожидать различия их вкладов в рассматриваемые процессы переполяризации. Так, вероятно, в малых полях и вдали от  $T_C$  термическая активация описываемых процессов вызвана участием в них в большей степени  $ac$ -доменов, а именно безотрывным взаимодействием доменных границ доменов этого типа с подвижными слабыми дефектами с малыми значениями энергий активации  $W$ . Рост поля  $E_-$ , а также температуры приводит к вовлечению в рассматриваемые процессы  $ab$ -доменов с более сильными и менее подвижными дефектами с большими значениями  $W$ . Кроме того, вблизи  $T_C$  характер движения доменных границ качественно меняется. Все отмеченные особенности в совокупности и приводят, предположительно, к возрастанию значений  $W$ .

Таким образом, исследование релаксационного поведения кристалла сегнетовой соли, вызванного действием постоянного поля, показало, что в малых полях и вдали от  $T_C$  релаксация обеспечивается более подвижными доменными границами со „слабыми“ дефектами. С возрастанием поля и температуры термическая активация изучаемых процессов обусловлена более жесткими и менее подвижными доменными границами, взаимодействующими с „сильными“ дефектами.

## Список литературы

- [1] Дж. Барфут, Дж. Тейлор. Полярные диэлектрики и их применение. Мир, М. (1981). 526 с.
- [2] В.В. Гладкий, В.А. Кириков, Е.С. Иванова. ФТТ **39**, 353 (1997).
- [3] А.В. Шильников. Изв. АН СССР. Сер. физ. **51**, 1726 (1987).

- [4] В.В. Иванов, М.В. Кольшева, Е.А. Клевцова. *Материалы электрон. техники* **1**, 23 (2000).
- [5] С.Н. Дрождин, О.М. Голицына, А.И. Никишина, Ф.А. Тума, Д.Л. Таросов. *ФТТ* **48**, 497 (2006).
- [6] А.И. Желудев. *Физика кристаллических диэлектриков*. Наука, М. (1968). 464 с.
- [7] V.N. Prasolov, I.A. Safonova. *Ferroelectrics* **175**, 115 (1996).
- [8] Л.И. Донцова. Автореф. докт. дис. Воронеж. ун-т, Воронеж (1991). 36 с.
- [9] L.N. Kamysheva, A.S. Sidorkin, S.D. Milovidova. *Phys. Stat. Sol. (a)* **84**, k 115 (1984).
- [10] С.Н. Дрождин, М.А. Куянцев. *ФТТ* **40**, 1542 (1998).
- [11] А.В. Шильников, Э.С. Попов, С.Л. Рапопорт, Л.А. Шувалов. *Кристаллография* **15**, 1176 (1970).
- [12] А.В. Шильников, А.П. Поздняков, Н.М. Галиярова, Л.А. Шувалов. *Изв. РАН. Сер. физ.* **67**, 1112 (2003).
- [13] М. Лайнс, А. Гласс. *Сегнетоэлектрики и родственные материалы*. Мир, М. (1981). 736 с.
- [14] Н.М. Галиярова, С.В. Горин, Е.Н. Черняева. *Изв. РАН. Сер. физ.* **57**, 6 (1993).