

Медленная релаксация полидоменного сегнетоэлектрика в слабых электрических полях

© В.В. Гладкий, В.А. Кириков, Е.С. Иванова

Институт кристаллографии Российской академии наук,
117333 Москва, Россия

(Поступила в Редакцию 31 июля 1996 г.)

Исследована релаксация поляризации полидоменного сегнетоэлектрика в слабых электрических полях на примере кристалла триглицинсульфата. Предлагается феноменологическое описание процесса релаксации, в основе которого находится представление о термоактивационном механизме движения доменных стенок через энергетические барьеры, создаваемые неоднородностями, и о существовании целого спектра распределения времен релаксации τ и энергии барьеров E_g . По экспериментальным данным построены возможные спектры и определены их характерные параметры для различных значений электрического поля E . Показано, что ширина спектра барьеров ΔE_g практически не зависит от E и, по-видимому, является величиной, характеризующей степень неоднородности кристалла.

В последнее время достаточно большое внимание уделяется неоднородным системам с беспорядком, физические свойства которых во многом напоминают свойства "спинового стекла". Примерами систем с беспорядком являются, в частности, солитонные структуры несоизмерных фаз или доменные структуры реальных, содержащих дефекты кристаллов с фазовыми переходами, благодаря которым кристаллы становятся особенно "податливыми" к появлению беспорядка даже при малом содержании дефектов. Для таких кристаллов характерным является существование множества метастабильных состояний, разделенных большими энергетическими барьерами. При температурах, отличных от нуля, переход между различными состояниями через барьеры может осуществляться по термоактивационному механизму с экспоненциально большими характерными временами релаксации. Долговременность процесса релаксации, как правило, приводит к тому, что за ограниченное время измерения физических свойств кристалл не достигает состояния, соответствующего истинному термодинамическому равновесию, и для определения его равновесных характеристик необходимы правильные представления о спектре энергетических барьеров и об асимптотическом поведении релаксации. Очевидно, что особо важное значение этот вопрос приобретает при исследовании критических явлений в неоднородных кристаллах [1].

Релаксация неравновесной солитонной решетки в несоизмерных фазах сегнетоэлектриков экспериментально исследовалась в [2–8]. Результаты этих работ довольно противоречивы. В [3,4] для эволюции периода решетки l и диэлектрической проницаемости ε со временем t предлагается закон $l \sim \varepsilon \sim \exp(-\sqrt{t/\tau})$ (τ — время релаксации), а в [3,5] на больших временах — закон $l \sim \varepsilon \sim (\ln t)^{-1}$, который следует из теории [9] для модели термоактивационного роста солитонов. В [8] исследовались наиболее информатив-

ные ранние стадии релаксации ε и было показано, что ε и l в широком интервале t релаксируют по логарифмическому закону, совпадающему качественно с заключением теории [10–12], построенной на основе общих соображений о поведении солитонов в случайной среде.

В настоящей работе приводятся результаты исследования релаксации к равновесию еще одного неоднородного кристалла — полидоменного сегнетоэлектрика триглицинсульфата (ТГС) — в слабых электрических полях, когда релаксация идет по термоактивационному механизму.

1. Методика эксперимента

В реальном полидоменном сегнетоэлектрике доменные стенки закрепляются дефектами, неоднородностями или границами кристалла, которые создают целый спектр энергетических барьеров для стенок. При приложении сколь угодно малого электрического поля E доменная структура оказывается в метастабильном состоянии, и тогда начинается ее релаксация к новому состоянию равновесия — монодоменному состоянию. Чем больше E , тем меньше энергетические барьеры и больше скорость релаксации, развивающейся по термоактивационному механизму. В поле E , равном пороговому (коэрцитивному), практически все барьеры исчезают и процесс релаксации проходит с ускорением [13].

Регистрация релаксации кристалла проводилась по данным измерения поляризации P в слабых электрических полях. Для измерения P использовался компенсационный электрометрический мост, нуль-индикатором которого служил электрометр В7Э-42. Процедура измерения включала следующие операции. Кристалл нагревался выше точки фазового перехода $T_c = 49^\circ\text{C}$ до $T = 53^\circ\text{C}$ и выдерживался (отжигался) при этой температуре в течение 30 min,

а затем охлаждался до $T = 20^\circ\text{C}$. Возникающая при охлаждении ниже T_c за счет униполярности образцов средняя по образцу спонтанная поляризация P_0 непрерывно компенсировалась для предотвращения экранировки P свободными носителями и занижения значения P_0 . После стабилизации температуры на образец скачком подавалось электрическое напряжение, существенно меньшее коэрцитивного, и измерялась зависимость поляризации P от времени. Для определения спонтанной поляризации P_s монокристаллического образца, являющейся равновесным значением P в электрическом поле E , в электрометрическом режиме при $T = 20^\circ\text{C}$ снимались петли диэлектрического гистерезиса зависимости P от E . Точность измерения P не менее 1%, стабилизации температуры ~ 0.03 К.

Образцы в форме пластины, вырезанной перпендикулярно направлению спонтанной поляризации, имели размер $4 \times 4 \times 1$ мм. Грани пластины шлифовались и покрывались электропроводящей серебряной пастой. Плотность дислокаций составляла $\sim 3 \cdot 10^3 \text{ см}^{-2}$.

2. Результаты измерений и обсуждение

Полидоменный сегнетоэлектрик на протяжении всего процесса релаксации представляет собой существенно неоднородную систему. Релаксация начинается с образования новых зародышей со спонтанной поляризацией, направленной вдоль вектора электрического поля. В первую очередь новые зародыши появляются на неоднородностях образца, где энергия их образования (энергия барьера) наименьшая: на поверхности, на доменных стенках, на дефектах. Поэтому представление о существовании широкого спектра энергетических барьеров и времени релаксации является весьма оправданным.

Феноменологическое описание процесса релаксации можно получить по аналогии с анализом термоактивационного изменения намагниченности (магнитной вязкости) [14]. В простейшем случае с одним временем релаксации τ можно записать равенство

$$\Delta P(t) = P_s - P(t) = (P_s - P_0) \exp(-t/\tau), \quad (1)$$

где P_s — спонтанная поляризация монокристаллического образца, $P(t)$ — измеряемая поляризация, t — время, P_0 — поляризация в начале релаксации при $t = 0$. При $t \rightarrow \infty$ поляризация $P(t) \rightarrow P_s$.

Если время τ имеет некоторое распределение $f(\tau)$ в интервале τ от нуля до бесконечности и $\int_0^\infty f(\tau) d\tau = 1$, то равенство (1) перейдет в равенство

$$y = \frac{\Delta P(t)}{P_s - P_0} = \int_0^\infty f(\tau) \exp(-t/\tau) d\tau. \quad (2)$$

Вводя замену $\tau = 1/\nu$, получим

$$y = \int_0^\infty F(\nu) \exp(-t/\nu) d\nu, \quad (3)$$

где $F(\nu) = \tau^2 f(\tau)$.

Равенство (3) является интегральным преобразованием Лапласа функции $F(\nu)$ [15]. В общем виде задача сводится к определению оригинала $F(\nu)$, а следовательно и функции распределения $f(\tau)$ в (2) из экспериментальных данных по зависимости поляризации P от времени. Задача упрощается, если удается подобрать аналитическую функцию зависимости y от t в равенствах (2) и (3), которая наилучшим образом описывает экспериментальные данные. Далее приводятся результаты такого анализа.

Экспериментальные зависимости $y(t) = \Delta P(P_s - P_0)$ для различных электрических полей E , меньших коэрцитивного поля E_c , приводятся на рис. 1 ($E_c = 522 \text{ V/cm}$, $P_s = 2.98 \mu\text{C/cm}^2$). Видно, что для всех E значение y уменьшается со временем t , поскольку $P(t)$ увеличивается, а скорость релаксации растет с ростом поля E . Измерение $P(t)$ проводилось в интервале времени 1–3 ч.

При поиске функции $y(t)$, удовлетворяющей экспериментальным данным рис. 1, во внимание принимались в первую очередь зависимости, часто используемые при описании релаксации в различных объектах, в частности в неоднородных системах различного типа: экспоненциальная $y \cong \exp(-t/\tau)$, $y \cong \exp(-\sqrt{t/\tau})$

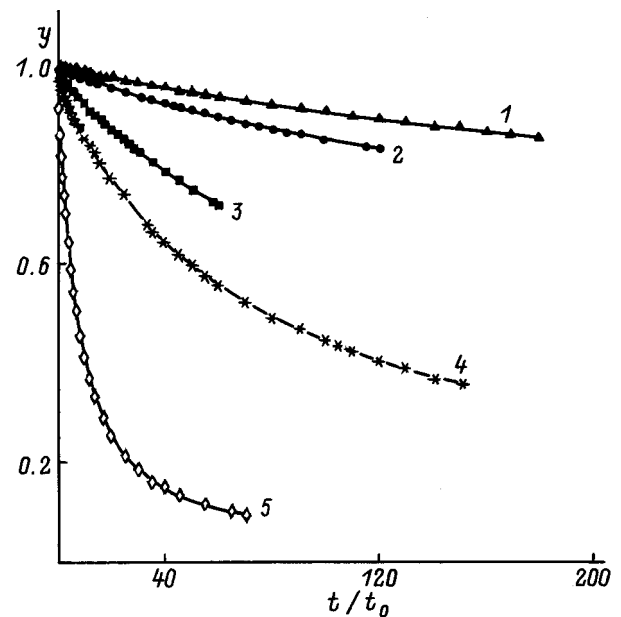


Рис. 1. Эволюция поляризации P со временем t для кристалла ТГС в электрическом поле E . $y = \Delta P(t)/(P_s - P_0)$, $\Delta P(t) = P_s - P(t)$, P_s — спонтанная поляризация, P_0 — поляризация при $t = 0$, $t_0 = 1$ min. E (V/cm): 1 — 17, 2 — 42, 3 — 56, 4 — 83, 5 — 167.

и логарифмическая $y \cong 1 - \ln t$. Оказалось, что ни одна из этих функций удовлетворительно не описывает экспериментальные данные во всем исследованном интервале времени, а наиболее предпочтительной является гиперболическая функция $y = a/(b + t)$ (a, b — константы). Этот факт иллюстрирует рис. 2, на котором для поля $E = 83$ В/см приводятся временные зависимости четырех различных функций $Z(y)$: $Z_1 = \ln y$, $Z_2 = \ln^2 y$, $Z_3 = \exp(1 - y)$, $Z_4 = 1/y$. Эти функции соответствуют всем четырем законам релаксации в перечисленном выше порядке. Видно, что только четвертая временная зависимость является прямой линией, а остальные три зависимости нелинейные, т.е. для описания экспериментальных данных наилучшей из всех функций является гиперболическая $y = a/(b + t)$. Для других выбранных значений поля E , меньших коэрцитивного E_c , преимущество выбора гиперболической функции по тем же причинам сохраняется. Поскольку $y = 1$ при $t = 0$, окончательно имеем $a = b$ и $y = a/(a + t)$.

На рис. 3 представлены построенные по данным рис. 1 зависимости $1/y = (P_s - P_0)/\Delta P$ от времени t для четырех значений электрического поля E . Видно, что все экспериментальные точки в достаточно большом интервале времени лежат на прямых линиях $1/y = 1 + t/a$ с параметром a , зависящим от величины E . Чем больше E , тем меньше a и больше наклон прямой линии к оси t . При приближении E к коэрцитивному E_c значения $1/y$ отклоняются от прямой линии в сторону, соответствующую возрастанию скорости релаксации (на рис. 3 не показано).

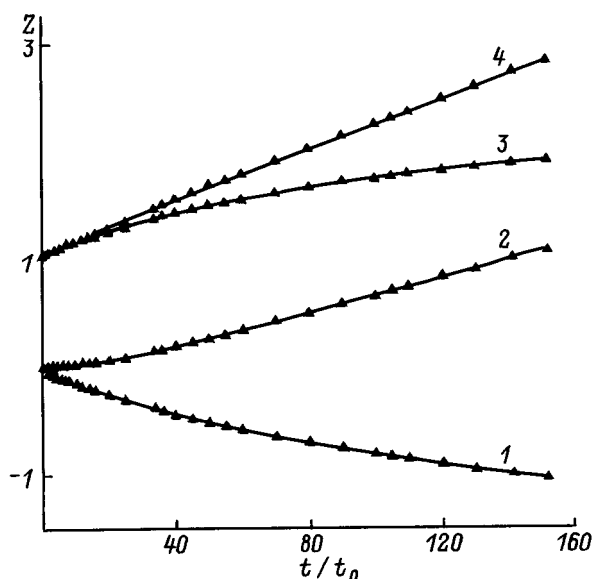


Рис. 2. Зависимость функций Z от времени t для кристалла ТГС в электрическом поле $E = 83$ В/см. 1 — $Z_1 = \ln(\Delta P/P_s - P_0)$, 2 — $Z_2 = \ln^2(\Delta P/P_s - P_0)$, 3 — $Z_3 = \exp[1 - \Delta P/(P_s - P_0)]$, 4 — $Z_4 = (P_s - P_0)/\Delta P$. $t_0 = 1$ мин. Наилучшее согласие с экспериментальными данными имеет функция Z_4 .

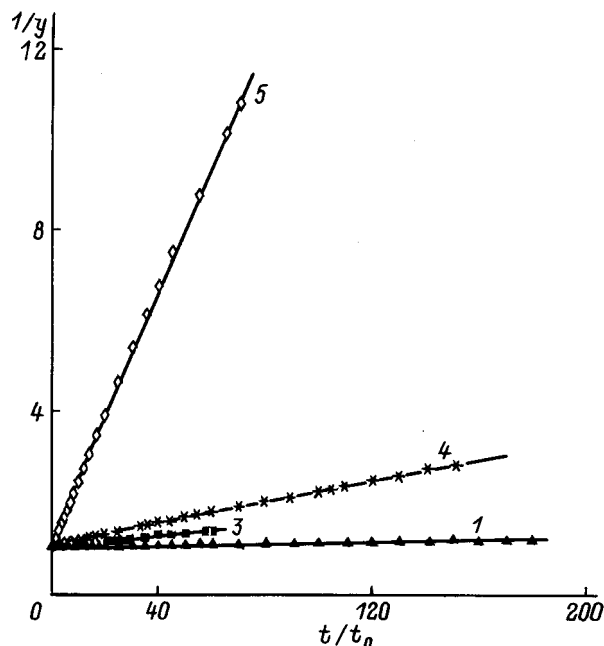


Рис. 3. Зависимость $1/y = (P_s - P_0)/\Delta P(t)$ от времени t для кристалла ТГС в электрическом поле E . Обозначение кривых 1, 3–5 то же, что и на рис. 1. $t_0 = 1$ мин.

Далее, принимая во внимание установленный гиперболический закон изменения y со временем, находим оригинал $F(\tau)$ в (3) и функцию распределения $f(\tau)$ в (2), удовлетворяющую условию нормировки $\int_0^\infty f(\tau) d\tau = 1$. Согласно [15], в этом случае

$$F(\nu) = a \exp(-a\nu) = a \exp(-a/\tau),$$

$$f(\tau) = a \exp(-a/\tau)/\tau^2. \tag{4}$$

Вид функции распределения $f(\tau)$ показан на рис. 4, а, ее максимум $f^{\max}(\tau)$ находится при $\tau = 0.5a$. С увеличением поля $f^{\max}(\tau)$ минимальное и максимальное значения времени релаксации τ смещаются в сторону меньших τ , при этом спектр распределения τ становится более узким.

Энергия барьера E_g для доменной стенки согласно закону Аррениуса связана со временем τ равенством $\tau = \tau_0 \exp(E_g/kT)$ (τ_0 — кинетический коэффициент), или $E_g = kT \ln(\tau/\tau_0)$, т.е. E_g изменяется пропорционально $\ln \tau$. Интеграл ΔE_g (ширина распределения), в котором распределена энергия E_g , равен $\Delta E_g = kT \ln(\tau_2/\tau_1)$, где τ_2, τ_1 — соответственно максимальное и минимальное время релаксации τ , когда функция $f(\tau)$ принимает одинаковые значения, составляющие определенную долю от максимума $f^{\max}(\tau)$. Зависимости $f(\tau)$ как функция $\ln \tau$ показаны на рис. 4, б. Они имеют более симметричную форму по сравнению с зависимостями $f(\tau)$, показанными на рис. 4, а.

Результаты оценок параметров спектров времени релаксации для различных полей E приведены

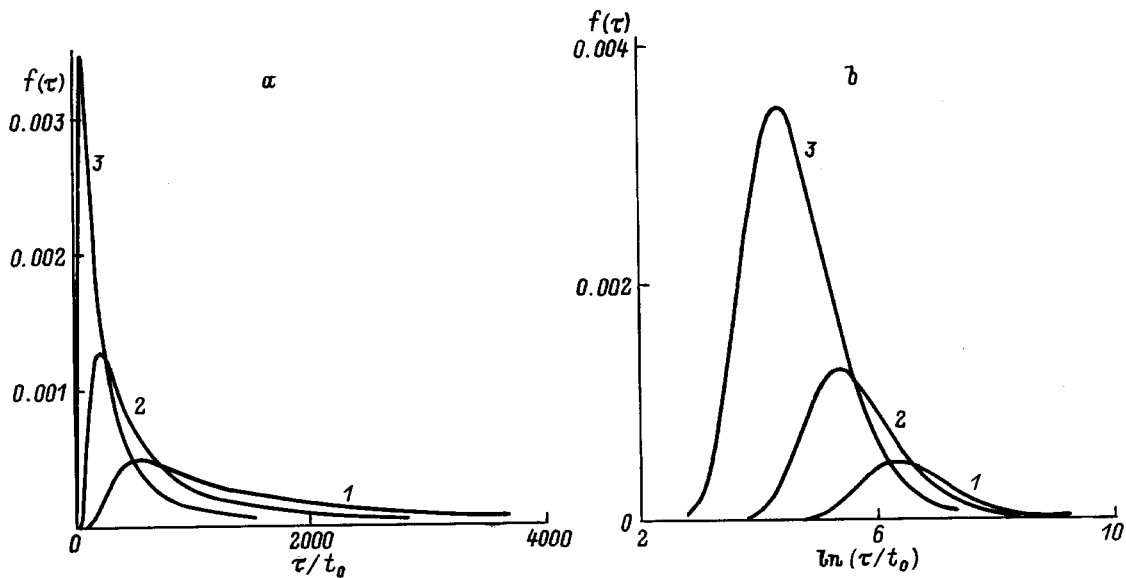


Рис. 4. Спектры распределения времени релаксации τ/t_0 (а) и $\ln(\tau/t_0)$ (б) для кристалла ТГС в электрическом поле E . Обозначение кривых 1–3 то же, что и на рис. 1. $t_0 = 1$ min.

в таблице. Значения τ_1 и τ_2 , характеризующие ширину спектра распределения τ , получены для $f(\tau) = 0.1f^{\max}(\tau)$. Видно, что с ростом поля E параметры a , τ_1 , τ_2 уменьшаются, т. е. скорость релаксации увеличивается, однако ширина распределения энергии барьеров для доменных стенок в пределах ошибки измерения остается практически постоянной и равной $\Delta E_g = 0.084 \pm 0.001$ eV. Отметим, что ширина ΔE_g спектра практически не зависит от поля на любой высоте колоколообразной кривой распределения f от $\ln \tau$. В этом нетрудно убедиться, сделав необходимые оценки ΔE_g при различных значениях $f(\tau)/f^{\max}(\tau)$ (рис. 4, б). Возможно, ΔE_g может являться величиной, характеризующей степень неоднородности кристалла.

При каждом измерении релаксации доменная структура кристалла ТГС оказывается, вообще говоря, в разных начальных состояниях с различными исходными значениями поляризации P_0 . Возможно, по этой причине процесс релаксации каждый раз проходит несколько иначе и разброс значений параметров релаксации превышает ошибку измерений и составляет величину ~ 10 – 15% . В связи с этим достаточно точно определить функциональную зависимость параметров от электрического поля E не представляется возможным. На рис. 5 показаны зависимости $\ln \tau_1$ и $\ln \tau_2$ от $1/E$. Видно, что экспериментальные точки, соответствующие различным независимым измерениям, лежат около прямой линии с достаточно большим разбросом, причем отклонения точек от прямой линии практически одинаковы для $\ln \tau_1$ и $\ln \tau_2$, т. е. $\Delta E_g = kT \ln(\tau_2/\tau_1)$ всегда имеет постоянную величину и не зависит от поля, хотя сам спектр τ смещается полем E , при этом изменяется параметр

а. Прямолинейный характер зависимостей $\ln \tau_1$, $\ln \tau_2$ от $1/E$ означает, что можно считать τ_1 , $\tau_2 \sim \exp(\delta/E)$ (δ — константа). Это предположение, по-видимому, является вполне оправданным, поскольку из данных исследования переполаризации давно известно, что время этого процесса в слабых полях точно следует такому же экспоненциальному закону [13].

Экспериментальные результаты исследования релаксации в ТГС, приведенные выше, свидетельствуют о том, что релаксация полидоменного реального кристалла в слабых электрических полях является термоактивационным процессом, анализ которого позволяет, вообще говоря, восстановить для доменных стенок спектр энергетических барьеров, возникающих из-за дефектов. В исследованном случае процесс релаксации со временем можно описать гиперболиче-

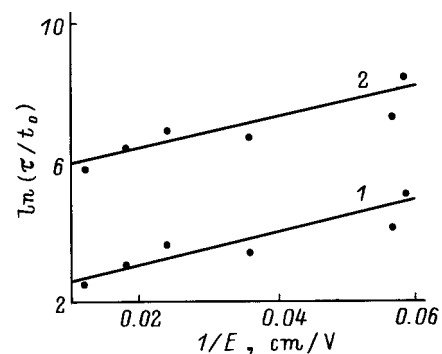


Рис. 5. Зависимости $\ln(\tau_1/t_0)$ (1) и $\ln(\tau_2/t_0)$ (2) от обратного электрического поля $1/E$ для кристалла ТГС. Значения $\ln(\tau_1/t_0)$ и $\ln(\tau_2/t_0)$ — соответственно минимальные и максимальные значения $\ln(\tau/t_0)$ для $f(\tau) = 0.1f^{\max}(\tau)$.

Параметры спектров времен релаксации кристалла ТГС для различных электрических полей E

$E, \text{V/cm}$	a, min	τ_1, min	τ_2, min	$\Delta E_g, 10^{-2} \text{ eV}$
17	1110 ± 5	160 ± 2	4390 ± 66	8.4 ± 0.1
42	253 ± 3	38 ± 0.4	1000 ± 15	8.4 ± 0.1
56	156 ± 1	22 ± 0.2	612 ± 10	8.4 ± 0.1
83	84 ± 0.5	12 ± 0.1	330 ± 5	8.4 ± 0.1
167	7 ± 0.04	1.0 ± 0.01	27 ± 0.4	8.4 ± 0.1

ским законом и колоколообразной функцией распределения энергетических барьеров. Этот процесс отличается от более простого процесса релаксации солитонов в несоразмерной фазе, где релаксация следует логарифмическому временному закону, а распределение барьеров можно считать равномерным в некотором конечном интервале их энергий [8]. По-видимому, гиперболический закон не является универсальным для всех сегнетоэлектриков, и, возможно, для других кристаллов с другим содержанием дефектов или в большем интервале времени закон будет иным. В любом случае, однако, феноменологический анализ результатов исследования релаксации по схеме, использованной в этой статье, должен дать правильное представление о характере распределения барьеров, создаваемых дефектами, в каждом конкретном образце кристалла.

Авторы признательны Н.В.Белугиной за подготовку образцов кристалла для исследований и определение их доменной и дислокационной структуры.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 96-02-18456).

Список литературы

- [1] H.Z. Cummins. Phys. Rep. **185**, 5, 6, 211 (1990).
- [2] G. Zhang, S.L. Qiu, M. Dutta, H.Z. Cummins. Solid State Commun. **55**, 4, 275 (1985).
- [3] H. Mashiyama, H. Kasatani. J. Phys. Soc. Jap. **56**, 9, 3347 (1987).
- [4] С.А. Гриднев, В.В. Горбатенко, Б.Н. Прасолов. Кристаллография **39**, 1, 21 (1994).
- [5] K. Ema, K. Hamano, H. Mashiyama. J. Phys. Soc. Jap. **57**, 6, 2174 (1988).
- [6] H. Sakata, K. Hamano, K. Ema. J. Phys. Soc. Jap. **57**, 12, 4242 (1988).
- [7] K. Hamano, H. Sakata, K. Ema. Ferroelectrics **137**, 235 (1992).
- [8] В.В. Гладкий, В.А. Кириков, Е.С. Иванова. ЖЭТФ **110**, 7(1), 1 (1996).
- [9] K. Kawasaki. J. Phys. C: So. Stat. Phys. **16**, 6911 (1983); Physica **B 124**, 2, 156 (1984).
- [10] Е.Б. Коломейский. ЖЭТФ **99**, 2, 562 (1991).
- [11] Е.В. Kolomeisky. Ferroelectrics **105**, 131 (1990).
- [12] Е.В. Kolomeisky, A.P. Levanyuk, A.S. Sigov. Ferroelectrics **104**, 195 (1990).
- [13] М. Лайнс, А. Гласс. Сегнетоэлектрики и родственные им материалы. Мир, М. (1981). С. 736.
- [14] С. Крупичка. Физика ферритов и родственных им магнитных окислов. Мир, М. (1976). Т. 2. С. 504.
- [15] И.Н. Бронштейн, К.А. Семендяев. Справочник по математике. Наука, М. (1981). С. 718.