

Электрический отклик полидоменного сегнетоэлектрика на циклическое изменение температуры

© В.К. Магатаев, В.Ф. Глушков, В.В. Гладкий

Институт кристаллографии Российской академии наук,
117333 Москва, Россия

(Поступила в Редакцию 31 июля 1996 г.)

Экспериментально установлено, что электрический отклик полидоменного сегнетоэлектрика на изменение температуры, регистрируемый по данным измерения электрических дипольного и квадрупольного моментов, существенно различается для процессов охлаждения и нагревания. Показано, что возможной причиной такого аномального температурного гистерезиса отклика является гистерезис перестройки доменной структуры, имеющей множество метастабильных состояний. Исследование выполнено на шести сегнетоэлектриках различного типа.

Образование полидоменной сегнетоэлектрической структуры при фазовом переходе в полярное состояние сопровождается появлением у образца кристалла неоднородного электрического поля, связанного с макроскопическими электрическими моментами различных порядков. Отличный от нуля момент первого порядка (дипольный) является результатом униполярности образца, т.е. различного объема доменов с противоположными направлениями спонтанной поляризации P_s , а момент второго порядка (квадрупольный) — результатом пространственной модуляции P_s в объеме образца. При изменении температуры доменная структура перестраивается, и электрический отклик образца на такую перестройку, которая часто идет скачками (скачки Баркгаузена) [1], можно регистрировать по данным измерения дипольного и квадрупольного моментов.

В [2] экспериментально показано, что у сегнетоэлектрического кристалла Rb_2ZnCl_4 существует аномальный температурный гистерезис электрического отклика, отвечающего квадрупольному моменту, на циклическое изменение температуры внутри области полярной фазы. Гистерезис проявляется в том, что при понижении температуры отклик имеет ярко выраженный осциллирующий характер, а при повышении — отклик монотонный, т.е. в первом случае структура активно перестраивается, а во втором ее изменение практически прекращается. В настоящей работе приводятся результаты аналогичного исследования различных кристаллов, свидетельствующие о том, что температурный гистерезис перестройки доменной структуры и электрического отклика кристалла, выделяющий область существования долгоживущих метастабильных состояний, по-видимому, является характерной особенностью многих сегнетоэлектриков.

1. Эксперимент

Объектами исследования являлись шесть кристаллов различного типа: собственные сегнетоэлектрики дигидрофосфат калия, KH_2PO_4 (KDP), и метилам-

мониевые квасцы, $CH_3NH_3Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ (MASD); несобственный сегнетоэлектрик с несоизмерной фазой тетрахлорцинкат рубидия, Rb_2ZnCl_4 ; сегнетоэлектрики со множеством фаз, включающем несоизмерные, тиомочевина, $SC(MN_2)_2$, и тетраметиламмоний цинк хлорид, $\{N(CH_3)_4\}_2ZnCl_4$ (ТМА- $ZnCl_4$); литий-аммониевый тартрат, $LiMN_4C_4H_4O_6 \cdot H_2O$ (LAT). Все кристаллы в полярной фазе имеют 180° доменную структуру [1,3].

Изменение электрического поля на образце кристалла при циклировании температуры отмечалось по данным регистрации его дипольного P и квадрупольного q моментов (пироэлектрические эффекты). Регистрация проводилась с помощью электрометра, к выходу которого подключался самописец ENDIM-622.01 с высокой скоростью перемещения пера, позволяющей реагировать на достаточно быстрые процессы изменения электрического поля.

Для регистрации изменения моментов использовались: дипольного момента (поляризации) — пластины размером $5 \times 5 \times 0.5$ мм, вырезанные перпендикулярно полярной оси, квадрупольного момента — прямоугольные бруски размером $4 \times 4 \times 4$ мм, ребра которых параллельны кристаллографическим осям. Электроды наносились серебряной пастой на грани пластин и на ребра брусков, направленных вдоль кристаллографической оси, перпендикулярной вектору спонтанной поляризации и параллельной плоскости доменной стенки. Форма образцов, расположение электродов и схема их соединения с электрометром приведены на рис. 1 (вставка). Регистрируемая электрометром и самописцем разность потенциалов V , возникающая при изменении температуры кристалла, равна $V = \dot{P}/(C + C_0) \cdot S$ для пластины и $V = 2q = AK|P_s|L$ для бруска [4]. Здесь P_s — спонтанная поляризация в одном домене, \bar{P} — средняя по образцу спонтанная поляризация, q — квадрупольный момент на единицу объема, $A = l/(C + C_0)$, l — длина электрода на ребре бруска, S — площадь электрода пластины, C_0 — емкость образца, C — емкость электрометра, L — ширина домена, K — безразмерный коэффициент, который может принимать любые

значения в интервале от +1 до -1 в зависимости от степени регулярности доменной структуры. Для образца со строго регулярной структурой $K = +1$ или $K = -1$, если в каждом домене образца изменить знак P_s на противоположный [4].

Чувствительность электрометра по измерению электрического заряда, индуцированного на электродах образцов при перестройке доменной структуры, составляет $\sim 10^{-13}$ С. Скорость изменения температуры при измерениях выбиралась в пределах 0.01–1 К/min.

2. Результаты измерений

Результаты измерений электрического отклика на циклическое изменение температуры для всех кристаллов приведены на рис. 1–6.

1) Кристаллы KDR и MASD. На рис. 1 показаны температурные зависимости разности потенциалов V , пропорциональной аномальной компоненте квадрупольного момента, для KDR и поляризации P в нулевом внешнем электрическом поле для MASD. Измерения начинались при охлаждении кристаллов

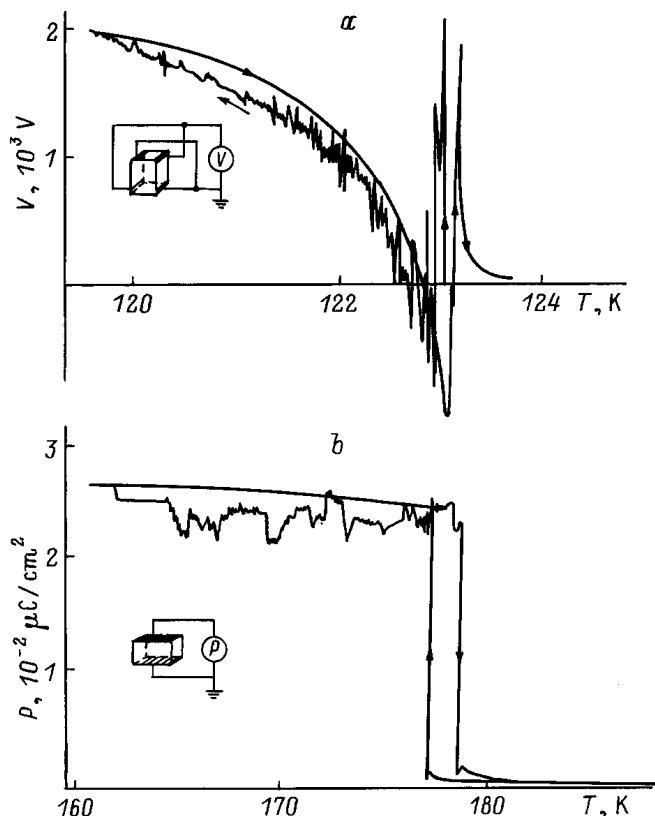


Рис. 1. Температурная зависимость электрического отклика кристаллов KDP (a) и MASD (b) в области фазового перехода. a) V — электрическая разность потенциалов, пропорциональная аномальной компоненте квадрупольного момента; b) P — поляризация. На вставках — форма образцов и схема соединения электродов с электрометром при измерении P и V .

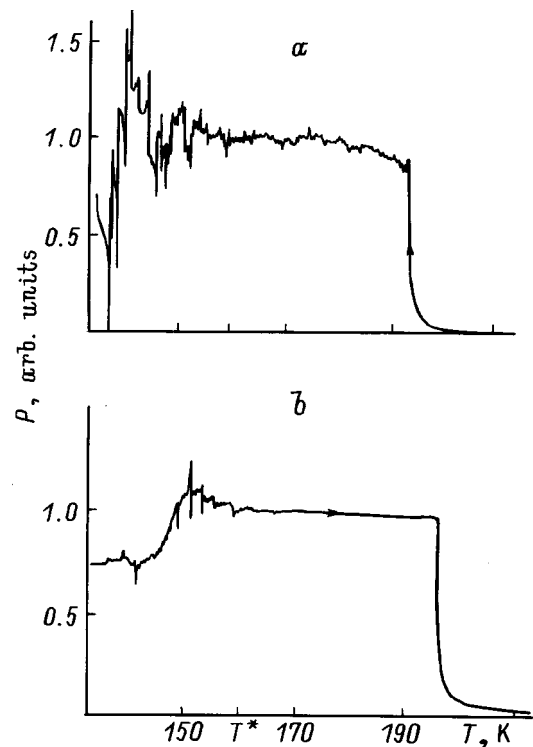


Рис. 2. Температурная зависимость электрического отклика поляризации P кристалла Rb_2ZnCl_4 при понижении (a) и повышении (b) температуры.

из параэлектрической в сегнетоэлектрическую фазу и заканчивались при нагревании через фазовый переход. Переход в полярную фазу отмечается резким усилением электрического отклика P или V . Существенно, что изменение P или V имеет осциллирующий характер при охлаждении и монотонный при нагревании. Эта особенность сохраняется при любой амплитуде температурного цикла.

2) Кристалл Rb_2ZnCl_4 . Результаты регистрации электрического отклика кристалла при циклическом изменении температуры приведены на рис. 2. Видно, что при структурном переходе из несоизмерной фазы в соизмерную полярную при $T \approx 195$ К в объеме полидоменного образца появляется нескомпенсированная поляризация P , изменяющаяся скачками при дальнейшем понижении температуры. Температурная точка $T^* \approx 160$ К является особой; при $T > T^*$, так же как для KDR и MASD, осцилляции P имеются только при охлаждении кристалла, а при $T < T^*$ — как при охлаждении, так и при нагревании. Отметим, что в области температур вблизи T^* наблюдались также небольшие аномалии диэлектрической проницаемости [5], поляризации [6], теплоемкости и теплопроводности [7]. Электрический отклик, регистрируемый по разности потенциалов V , пропорциональной квадрупольному моменту, при циклическом изменении температуры имеет такие же особенности и поэтому на рисунках не приводит-

ся. Отметим, что в несоизмерной фазе кристалла наблюдается аналогичное поведение электрического отклика кристалла, однако осцилляции P (или V) на несколько порядков меньше, поэтому на рис. 2 в выбранном масштабе они практически отсутствуют.

3) К р и с т а л л т и о м о ч е в и н ы. Кристалл имеет множество фаз, в том числе полярные и неполярные фазы с несоизмерной и соизмерной длиннопериодической структурой. Низкотемпературная фаза при $T < 169$ К является полярной с наибольшей спонтанной поляризацией [3]. На рис. 3 показаны температурные зависимости разности потенциалов V , пропорциональной аномальной компоненте квадрупольного момента, в полярной фазе и поляризации P в более широком температурном интервале. Видно, что изменения V и P при охлаждении происходят скачками, а при нагревании — монотонно. Температурная точка $\Theta = 160$ К внутри полярной фазы является особой: в некоторой окрестности Θ резко уменьшается величина скачков V и P и имеются их небольшие аномалии.

4) К р и с т а л л ТМА- $ZnCl_4$. Кристалл также имеет множество фаз, одна из них полярная в интервале температур между $T_1 \approx 3^\circ\text{C}$ и $T_2 \approx 6^\circ\text{C}$. При $T > T_2$ существует несоизмерная фаза, а при $T < T_1$ — соизмерная сегнетоэластическая фаза [3]. На рис. 4 показано изменение поляризации P кри-

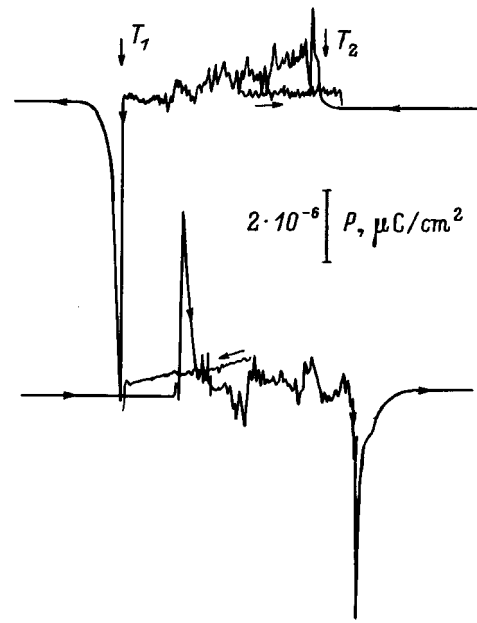


Рис. 4. Температурная зависимость поляризации P кристалла ТМА- $ZnCl_4$.

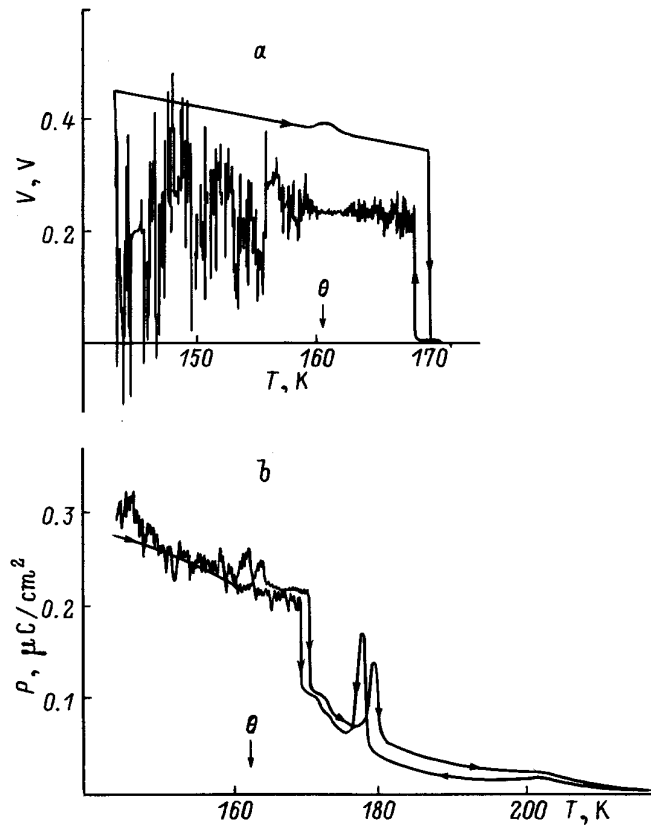


Рис. 3. Температурная зависимость электрического отклика кристалла тиомочевины.

сталла при охлаждении и нагревании в интервале температур, включающем три фазы: несоизмерную, полярную и сегнетоэластическую. Видно, что в полярной фазе, структурный переход в которую при циклическом изменении температуры идет с заметным гистерезисом, поляризация P осциллирует как при охлаждении, так и при нагревании. Если внутри полярной фазы направление изменения температуры меняется на противоположное, то амплитуда осцилляций P существенно уменьшается, причем вблизи точки перехода T_1 в сегнетоэластическую фазу она заметно меньше, чем вблизи точки T_2 перехода в несоизмерную фазу.

5) К р и с т а л л Л А Т. Кристалл ниже $T_C \approx 102$ К является сегнетоэлектриком с двумя компонентами спонтанной поляризации P_s , направленными вдоль кристаллографических осей b и a ($a > b > c$). Величина P_s вдоль оси b на два порядка больше, чем вдоль оси a . Группа симметрии при фазовом переходе изменяется от $P2_12_12$ до $P1$ [8], при этом, по-видимому, удваивается элементарная ячейка [9]. На рис. 5 показана температурная зависимость поляризации P кристалла, измеренная вдоль оси a в отсутствие внешнего электрического поля. Видно, что при охлаждении величина P изменяется скачками (осциллирует), а при нагревании — монотонно.

3. Обсуждение результатов

Все приведенные выше результаты регистрации диэлектрического отклика сегнетоэлектриков различного типа при циклическом изменении температуры имеют общую особенность: качественно различные

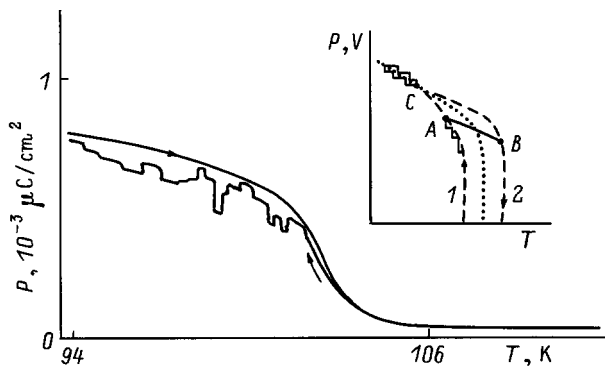


Рис. 5. Температурная зависимость поляризации P кристалла LAT. На вставке — возможный характер изменения электрического отклика (P или V) сегнетоэлектрика при повышении и понижении температуры (схематическое изображение).

характеры отклика при охлаждении и нагревании кристаллов, если нагревание начиналось из температурной точки, находящейся внутри температурной области полярной фазы. Поскольку диэлектрический отклик полидоменного кристалла, отвечающий изменению среднего по объему дипольного или квадрупольного момента, является следствием перестройки доменной структуры, можно утверждать, что такая перестройка в реальных кристаллах, как правило, активно идет при понижении температуры и практически прекращается при ее повышении. Исключение составляют два случая: 1) состояние промежуточной по температуре полярной фазы в кристалле TMA-ZnCl₄, когда температурный цикл включает три фазы и в результате кристалл сначала попадает в полярную фазу, а затем выходит из нее (рис. 4); 2) температурная область полярной фазы в кристалле Rb₂ZnCl₄ ниже особой точки T^* (рис. 2). В этих обоих случаях осцилляции диэлектрического отклика, а следовательно, и перестройка доменной структуры наблюдаются как при охлаждении, так и при нагревании кристаллов.

Очевидно, что скачкообразное изменение диэлектрического отклика и перестройки доменной структуры кристалла при изменении температуры может наблюдаться в том случае, когда время релаксации τ структуры к новому равновесному (или метастабильному) состоянию и время измерения t имеют близкие значения. Если же $\tau \ll t$ или $\tau \gg t$, то скачкообразное изменение структуры должно выглядеть как непрерывное, поскольку при $\tau \ll t$ структура почти мгновенно реагирует на изменение температуры и скачки могут быть очень малыми и практически неразличимыми, а при $\tau \gg t$ ее перестройка за время измерений практически не происходит.

Возможный вариант объяснения наблюдавшейся экспериментально особенности перестройки доменной структуры и сопровождающего ее диэлектрического отклика схематически показан на вставке к

рис. 5. Штриховыми линиями проведены кривые, соответствующие метастабильным состояниям структуры, через которые кристалл медленно проходит при понижении и повышении температуры. Эти метастабильные состояния являются долгоживущими, поскольку их изменения к основному термодинамическому равновесному состоянию (пунктирная кривая) имеют большие значения времен релаксации, намного превышающие время измерения. Штриховые линии фактически разделяют два участка с малыми и большими временами релаксации. Второй участок — область температурного гистерезиса. При понижении температуры состояние доменной структуры кристалла все больше отклоняется от равновесного (пунктирная кривая), т. е. растет термодинамическая движущая сила, вызывающая процесс релаксации. Релаксация сначала идет быстро, но с некоторой задержкой во времени, приводящей к скачкообразным изменениям структуры и диэлектрического отклика, и практически останавливается на метастабильных состояниях, отвечающих точкам на штриховой кривой 1. При повышении температуры от точки A до точки B состояние структуры сначала приближается к равновесному на пунктирной кривой, при этом термодинамическая движущая сила уменьшается, а время медленной релаксации еще больше увеличивается, т. е. процесс релаксации практически останавливается, и диэлектрический отклик P или Q изменяется плавно, повторяя температурную зависимость спонтанной поляризации. Скачкообразное изменение P и V могло бы наблюдаться также при повышении температуры, если бы структура в результате оказалась в состоянии, достаточно далеком от равновесия, т. е. достаточно далеко от кривой 2. По-видимому, для большинства кристаллов такая ситуация не реализуется, поскольку раньше начинается структурный переход в неполярную фазу. Монотонное изменение отклика кристалла должно иметь место также при понижении температуры от точки B вплоть до точки A , а после прохождения точки A монотонное изменение должно переходить в скачкообразное, что и наблюдалось экспериментально.

Очевидно, что температурный гистерезис перестройки сегнетоэлектрической доменной структуры и диэлектрического отклика кристалла со всеми отмеченными выше особенностями связан с температурным гистерезисом состояний доменной структуры. Подтверждением этому является также факт отсутствия гистерезиса отклика у кристалла Rb₂ZnCl₄ ниже особой температурной точки T^* . При $T < T^*$ у кристалла отсутствует гистерезис диэлектрической проницаемости, а изменение поляризации P проходит скачками как при понижении, так и при повышении температуры, и конечные значения P всегда оказываются на равновесной кривой зависимости P от T (рис. 2 и вставка на рис. 5). Отметим, что диэлектрический отклик TMA-ZnCl₄ несколько отличается от отклика других кристаллов: при обращении

изменения температуры поляризация P продолжает изменяться скачками, а не монотонно, однако амплитуда скачков существенно понижается, т. е. температурный гистерезис отклика по-прежнему существует. Возможно, эта особенность кристалла связана с тем, что время релаксации доменной структуры к основному термодинамически равновесному состоянию у него меньше, чем у других кристаллов.

Таким образом, регистрация особенностей гистерезиса диэлектрического отклика сегнетоэлектрика при циклическом изменении температуры может являться еще одним экспресс-методом обнаружения долговременных метастабильных состояний сегнетоэлектрической доменной структуры.

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

Список литературы

- [1] Ф. Иона, Д. Ширане. Сегнетоэлектрические кристаллы. Мир, М. (1965). С. 555.
- [2] В.К. Магатаев, В.Ф. Глушков, В.В. Гладкий, В.Б. Козин, Л.Н. Яковлева. ФТТ **31**, 5, 317 (1989).
- [3] H.Z. Cummins. Phys. Rep. **185**, 5,6, 212 (1990).
- [4] В.В. Гладкий. Phase Trans. Sec. A, **6**, 4, 273 (1986).
- [5] K. Hamano, Yo. Ikeda, T. Fujimoto, K. Ema, Sh. Hirotsu. J. Phys. Soc. Jap. **49**, 6, 2278 (1980).
- [6] H.-G. Unruh, A. Levstik. Ferroelectrics **78**, 259 (1988).
- [7] Б.А. Струков, А.А. Белов, С.Н. Горшков, М.Ю. Кожевников. Изв. АН СССР. Сер. физ. **55**, 3, 470 (1991).
- [8] В.Ф. Глушков, В.К. Магатаев, В.В. Гладкий. ФТТ **36**, 5, 1311 (1994).
- [9] Дж. Барфут, Дж. Тейлор. Полярные диэлектрики и их применение. Мир, М. (1981). 524 с.