

# Релаксация поляризации в сегнетоэлектрическом кристалле с различными состояниями доменной структуры и поверхности

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

Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова Российской академии наук,  
117333 Москва, Россия

(Поступила в Редакцию 27 мая 1997 г.)

Исследована медленная релаксация поляризации сегнетоэлектрика в слабом электрическом поле на примере кристаллов триглицинсульфата с различным состоянием доменной структуры и поверхности. Приводится описание установки, позволяющей регистрировать релаксацию в автоматическом режиме с рекордной точностью. Показано, что при условии малого изменения "степени метастабильности" структуры, изменение  $\Delta P$  поляризации со временем  $t$  во всех случаях следует закону  $\Delta P = C/(1 + t/a)^n$ , где параметры  $C$ ,  $a$ ,  $n$  зависят от состояния структуры и поверхности. В предположении независимости зародышей и их аддитивного вклада в общую поляризацию кристалла проведен феноменологический анализ экспериментальных данных и построены спектры распределения энергетических барьеров для доменных стенок. Выявлены особенности трансформации спектров при изменении характера доменной структуры, глубины рельефа поверхности и величины внешнего электрического поля.

Неравновесные явления в неупорядоченных неоднородных системах, к которым относятся кристаллы в состоянии "стекла", поликристаллическая керамика и другие объекты, в настоящее время интенсивно исследуются. Примерами неоднородных кристаллов, удобными для экспериментального исследования высокочувствительными электрическими методами, являются реальные полидоменные сегнетоэлектрики. Области неоднородности у них — доменные стенки, имеющие множество метастабильных состояний, отделенных друг от друга и от основного равновесного состояния большими энергетическими барьерами из-за дефектов. В результате эволюция к основному состоянию является медленным термоактивационным процессом. Внешнее электрическое поле уменьшает барьеры и ускоряет перестройку доменной структуры. В полях, больших коэрцитивного, барьеры исчезают и процесс идет лавинообразно. Быстрые процессы эволюции доменной структуры в сегнетоэлектриках (переполаризация) исследованы достаточно подробно [1], а о медленных процессах, которые в принципе должны содержать информацию о спектрах распределения энергетических барьеров, возникающих для доменных стенок из-за дефектов, известно существенно меньше. В частности, согласно общим представлениям о поведении доменной стенки в среде с дефектами размер растущего зародыша при медленной релаксации может увеличиваться со временем по логарифмическому закону [2] или как некоторая степень логарифма времени [3]. Логарифмический закон для эволюции неравновесной квазидоменной (солитонной) структуры экспериментально действительно был обнаружен диэлектрическим методом в несоизмерной фазе  $\text{Rb}_2\text{ZnCl}_4$  в [4]. Логарифмический закон, однако, не выполняется при медленной эволюции обычной доменной структуры в сегнетоэлектрике: в [5] на примере исследования релаксации поляризации кристалла триглицинсульфата (ТГС) установлено, что она, скорее всего, следует гиперболическому закону, и функция распределения времен релакса-

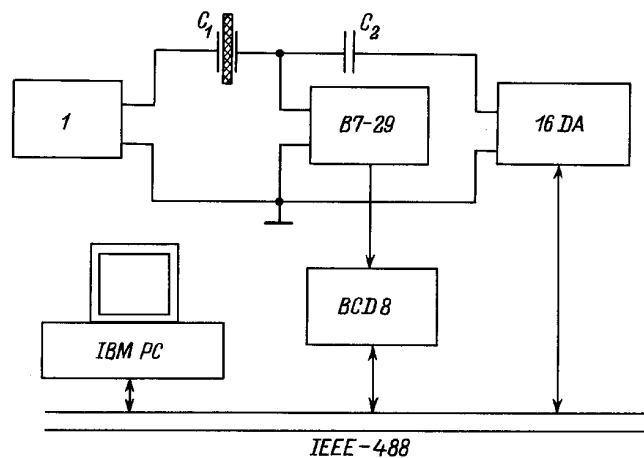
ции имеет четко выраженную колоколообразную форму. В настоящей статье приводятся результаты подробного исследования релаксации поляризации кристаллов ТГС, имеющих различные состояния доменной структуры и поверхности.

## 1. Методика эксперимента

Представление об особенностях эволюции доменной структуры сегнетоэлектрика в электрических полях можно получить на основе данных регистрации изменений поляризации со временем [5]. Регистрация проводилась компенсационным методом с помощью равноплечего моста, нуль-индикатором которого являлся электрометр. Для повышения точности эксперимента собрана установка, в которой компенсация напряжения в диагонали моста и регистрация данных измерения осуществлялась автоматически (рис. 1).

1) Система автокомпенсации. Система автокомпенсации состоит из компьютера типа IBM PC, приборного интерфейса IEEE-488, цифроаналогового преобразователя (ЦАП) 16DA, входного блока-преобразователя из кода 8-4-2-1 в двоичный код BCD8 и электрометра В7-29.

Система обеспечивает компенсацию напряжения на входе электрометра с погрешностью в статическом режиме  $\pm 0.1$  мВ. Минимальная задержка компенсации (цикл компенсации) равна 2 с. Скачок напряжения, составляющий 90% от диапазона измерения электрометра, компенсируется плавно без выбросов за 10 циклов (20 с). Параметры системы в целом ограничиваются параметрами электрометра В7-29 (чувствительность 0.1 мВ, время установки значения 3 с). Для достижения минимальной погрешности компенсации имеется возможность подстраивать время цикла в пределах  $1.5 \div 3.5$  с в зависимости от скорости изменения поляризации кристалла. Система обеспечивает построение зависимости напряжения компенсации ( $U_c$ ) от времени на экране компьютера. По



**Рис. 1.** Блок-схема установки для регистрации релаксации поляризации в режиме автокомпенсации. 1 — источник напряжения П4108,  $C_1$  — емкость кристалла,  $C_2$  — эталонная емкость.

окончании эксперимента система создает на диске компьютера файл в формате ASCII со значениями времени, напряжения и ошибки компенсации.

2) Принцип работы системы. Значение ошибки компенсации измеряет электрометр В7-29 и передает в коде 8-4-2-1 через дополнительную линию передачи данных в блок-преобразователь BCD8. Этот блок через приборный интерфейс опрашивается компьютером по программе через заданный интервал времени (цикл компенсации). Программа компенсации вычисляет компенсирующее напряжение по формуле  $U_{k+1} = N \cdot K \cdot U_d + U_k$ , где  $U_k$ ,  $U_{k+1}$  — предыдущее и последующее значения  $U_c$ ,  $U_d$  — напряжение разбаланса системы (ошибка компенсации), измеренное электрометром,  $N$  — принимает значения +1 или -1,  $K$  — адаптивный коэффициент.

Адаптивный коэффициент  $K$  связан степенной зависимостью с  $U_d$  и при разбалансе, приближающемся к нулю,  $K \rightarrow 0.9$ , а при максимальных разбалансах, когда  $U_d$  приблизительно равно предельному напряжению шкалы электрометра  $U_{lim}$ ,  $K \rightarrow 0.1$ . Введение такого коэффициента позволило получить минимальное время установления при скачке  $U_d$  и минимальную погрешность в статическом режиме. В программе предусмотрен блок определения знака компенсации (знака коэффициента  $N$ ).

Вычисленное значение  $U_c$  компьютер передает по приборному интерфейсу в 16-разрядный ЦАП 16DA. ЦАП устанавливает на выходе напряжение, соответствующее заданному значению. Происходит изменение разбаланса, которое считывает электрометр.

Через заданные интервалы времени значения текущего времени и  $U_c$  записываются в массив данных и отображаются на экране в виде графика  $U_c(t)$ . В программе предусмотрено автоматическое изменение масштаба для графика. Время записи разбито на три диапазона, в каждом из которых возможна раздельная установка временного шага.

Программа написана на языке GWBASIC и использует резидентный драйвер dfbas.com для передачи специфических команд через приборный интерфейс IEEE-488.

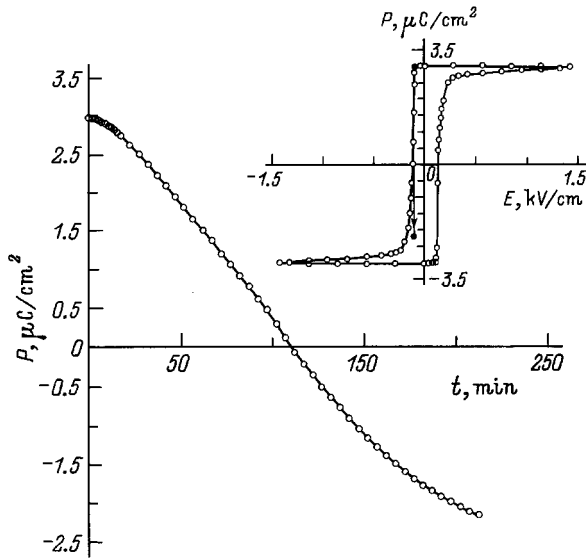
Конструктивно блоки BCD8 и 16DA являются платами в общем блоке MICROLINK производства фирмы BIODATA LTD. В компьютер установлена плата IEEE-488 той же фирмы. Интерфейс к электрометру В7-29 разработан и установлен авторами.

Образцы кристалла ТГС, выращенного при  $55.4^\circ\text{C}$  методом изотермического испарения, представляют собой прямоугольные пластины размером  $4 \times 5 \times 1$  мм, большая плоскость которых перпендикулярна полярной оси  $Y$ . Исследовались образцы с различной начальной спонтанной поляризацией (с различной униполярностью), с поверхностью, полученной после раскалывания по плоскости спайности (010), и после шлифовки абразивным порошком, после отжига при  $115^\circ\text{C}$  в течение двух часов. Поверхность имела глубину рельефа  $\sim 10 \text{ \AA}$  после скола кристалла, и  $\sim 5000 \text{ \AA}$  — после шлифовки. Контроль за состоянием поверхности, доменной и дефектной структурами проводился с помощью атомно-силовой микроскопии (АСМ) и в оптическом микроскопе после травления поверхности. Для контроля методом АСМ использовалась часть образцов [6], приготовленных для исследования релаксации поляризации. Электроды на образцах наносились электропроводящей серебряной пастой.

Медленная релаксация поляризации регистрировалась сразу после приложения к образцу постоянного электрического напряжения, существенно меньшего коэрцитивного поля, которое определялось по петлям диэлектрического гистерезиса в статическом режиме (время измерения одной такой петли  $\sim 1$  h).

## 2. Результаты и обсуждение

Трансформация доменной структуры реального кристалла в электрическом поле является, вообще говоря, сложным процессом, протекающим при сильном взаимодействии зародышей, имеющих спонтанную поляризацию  $P_s$ , совпадающую по направлению с полем. Энергия образования новых зародышей и весь энергетический спектр барьеров (спектр времен релаксации) для метастабильных состояний структуры при этом непрерывно изменяется, и в процесс релаксации последовательно включаются различные участки кристалла, между которыми существует корреляция (последовательная релаксация [7]). Иллюстрацией нетривиальности такой релаксации является рис. 2, на котором приведен участок временной зависимости поляризации кристалла ТГС, медленно изменяющейся в широких пределах от положительных значений, близких к  $P_s$ , до отрицательных в поле  $E = -110 \text{ V/cm}$ . Видно, что скорость процесса  $dP/dt$  по мере приближения к равновесию, несмотря на постепенное уменьшение термодинамической движущей силы, пропорциональной "степени метастабильности"



**Рис. 2.** Релаксация поляризации кристалла ТГС в поле  $E = -110$  В/см. На вставке — петля диэлектрического гистерезиса, вертикальной линией со стрелкой показан интервал измерения поляризации.

кристалла  $m$ , сначала непрерывно увеличивается и только от значения  $P \approx 0$  начинает уменьшаться. За  $m$  можно принять величину  $m = |P_s - P(t)|/2|P_s|$ , где равновесное значение  $P_s$  имеет положительный или отрицательный знак в зависимости от знака приложенного электрического поля,  $P(t)$  — поляризация в момент времени  $t$ . Релаксация, показанная на рис. 2, регистрировалась в поле, меньшем коэрцитивного  $E_k$ , но близком к нему (см. вставку на рис. 2) и ее особенностью является существенное изменение "степени метастабильности" от значения  $m_0 = 1$  при  $t = 0$  до 0.13 в конце процесса, и  $\Delta m/\bar{m} = (m_0 - m(t))/\bar{m} \approx 1.5$ , где  $\bar{m}$  — среднее значение  $m$  за время измерения.

Естественно предположить, что для начальных стадий медленной релаксации в слабых полях  $E \ll E_k$ , когда величина  $m$  практически не изменяется ( $\Delta m/\bar{m} \ll 1$ ), флуктуационное образование каждого зародыша можно считать не зависящим от влияния других зародышей, т. е. их взаимодействием можно пренебречь. Тогда скорость роста зародышей будет определяться только энергетическими барьерами, возникающими из-за неоднородностей, а их вклад в общую поляризацию будет аддитивным, т. е. релаксацию можно приближенно рассматривать как параллельную [7]. В этом случае, как обычно, безразмерное выражение для зависимости поляризации  $P$  от времени будет иметь вид [5]

$$y(t) = \Delta P(t)/(P_s - P_0) = \int_0^{\infty} f(\tau) \exp(-t/\tau) d\tau, \quad (1)$$

где  $\Delta P(t) = P_s - P(t)$ ,  $P_0$  — поляризация при  $t = 0$ ,  $f(\tau)$  — функция распределения времен релаксации  $\tau$  и

$\int_0^{\infty} f(\tau) d\tau = 1$ . Вводя в (1) замену  $\tau = 1/\nu$ , получим

$$y(t) = \int_0^{\infty} F(\nu) \exp(-t\nu) d\nu, \quad (2)$$

где  $F(\nu) = \tau^2 f(\tau)$ .

Выражение (2), являющееся интегральным преобразованием Лапласа функции  $F(\nu)$ , позволяет определить функцию распределения  $f(\tau)$ , если удастся найти аналитическую функцию зависимости  $y(t)$ , удовлетворяющую экспериментальные данные. Для всех исследованных кристаллов ТГС, результаты измерений которых приводятся ниже, такой функцией является

$$y(t) = 1/(1 + t/a)^n, \quad (3)$$

где значения параметров  $a$  и  $n$  различны для различных кристаллов. Для функции (3) распределение  $f(\tau)$  имеет вид (см. [8])  $f(\tau) = \{a^n/\Gamma(n)\} (1/\tau)^{n+1} \exp(-a/\tau)$ . Здесь  $\Gamma(n)$  — гамма-функция.

Согласно закону Аррениуса, время релаксации  $\tau$  связано с энергетическим барьером  $E_g$  для зародыша равенством  $\tau = \tau_0 \exp(E_g/kT)$ , где  $\tau_0$  — кинетический коэффициент, а  $E_g/kT = \ln(\tau/\tau_0)$ , т. е.  $E_g$  изменяется пропорционально  $\ln \tau$ . В связи с этим удобнее строить по экспериментальным данным вместо  $f(\tau)$  безразмерную функцию распределения

$$g(\tau) = \tau f(\tau) = (1/\Gamma(n)) (a/\tau)^n \exp(-a/\tau). \quad (4)$$

Тогда  $g(\tau)d(\ln \tau)$  выделяет область, в которой  $\ln \tau$  изменяется от  $\ln \tau$  до  $\ln \tau + d(\ln \tau)$ , а

$$\int_0^{\infty} (g(\tau)/\tau) d\tau = \int_0^{\infty} f(\tau) d\tau = 1.$$

Максимум  $f(\tau)$  находится при  $\tau_m = a/(1+n)$ , максимум  $g(\tau)$  — при  $\tau_m = a/n$ , а интервал  $\Delta E_g = kT \ln(\tau_2/\tau_1)$ , где  $\tau_2$  и  $\tau_1$  — соответственно максимальное и минимальное значения, находящиеся на определенном расстоянии по высоте от максимума  $g(\tau)$ , характеризует ширину распределения барьеров по энергиям.

Ошибки  $|\frac{\delta a}{a}|$  и  $|\frac{\delta n}{n}|$  определения параметров  $a$  и  $n$  спектра распределения  $g(\tau)$  нетрудно найти из экспериментальных зависимостей  $y(t)$ , дифференцируя (3) по  $a$  и  $n$ :

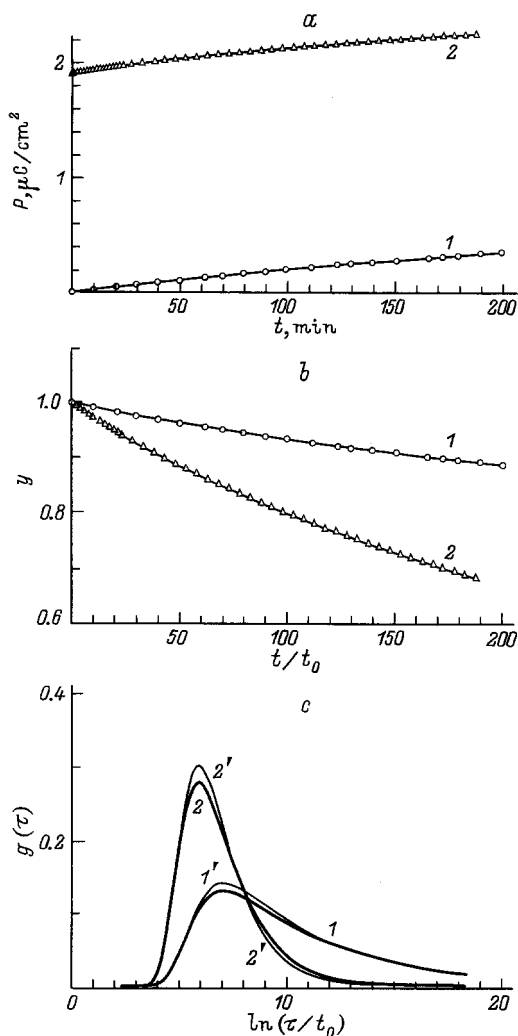
$$\left| \frac{\delta a}{a} \right| = \frac{1 + t/a}{n(t/a)} \left| \frac{\delta y}{y} \right|, \quad \left| \frac{\delta n}{n} \right| = \frac{1}{n \ln(1 + t/a)} \left| \frac{\delta y}{y} \right|, \quad (5)$$

где  $|\frac{\delta y}{y}|$  — относительная ошибка измерения  $y$ .

Из формул (5) видно, что  $\frac{\delta a}{a} \rightarrow \infty$ ,  $\frac{\delta n}{n} \rightarrow \infty$  при  $t \rightarrow 0$ , и  $\frac{\delta a}{a} \rightarrow \frac{\delta y}{y}$ ,  $\frac{\delta n}{n} \rightarrow 0$  при  $t \rightarrow \infty$ , т. е. точность оценок растет с увеличением интервала времени, в котором проводятся измерения  $P(t)$ .

Отметим, что для всех исследованных образцов экспериментальные зависимости  $y(t)$  в широком временном интервале удовлетворительно описываются также эмпирическим законом Кольрауша  $y = \exp(-t/s)^\beta$  ( $\beta < 1$ ,  $s$  — константы), справедливым для широкого круга явлений в различных неоднородных материалах [7]. Однако этот закон в отличие от (3) нарушается на малых временах, так как  $\frac{dy}{dt} \rightarrow -\infty$ , а экспериментальные  $\frac{dy}{dt}$  имеют конечные значения при  $t \rightarrow 0$ .

1) Кристаллы с различной начальной поляризацией. Немонотонное изменение скорости  $\frac{dP(t)}{dt}$  со временем в сравнительно большом электрическом поле на рис. 2 может быть следствием постепенной трансформации в процессе релаксации состояния доменной структуры, одной из макроскопических характеристик



**Рис. 3.** Зависимости поляризации  $P$  (а) и  $y = (P_s - P(t))/(P_s - P_0)$  (б) от времени  $t$  и  $g(\tau)$  (с) при различных  $P_0$  для кристалла ТГС. Сплошные линии (б) — расчет по формуле (3) при  $a$  и  $n$  из табл. 1; (с)  $1', 2'$  — спектры, рассчитанные по результатам измерений,  $1, 2$  — спектры с учетом поправки на электрическую проводимость.  $P_0$  ( $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ):  $1, 1' - 0, 2, 2' - 1.9$ .  $E = 15 \text{ V}/\text{cm}$ ,  $t_0 = 1 \text{ min}$ .

которого является величина средней по образцу спонтанной поляризации (величина униполярности). В связи с этим представляет интерес сравнить спектры распределения времени релаксации для образцов с различной начальной поляризацией  $P_0$  по данным измерения в слабых электрических полях. На рис. 3 приводятся данные такого измерения одного из образцов в поле  $E = 15 \text{ V}/\text{cm}$  ( $E_k = 127 \text{ V}/\text{cm}$ ) для  $P_0 = 0$  и  $P_0 = 1.9 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  ( $P_s = 3.0 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ). Образец подвергался отжигу, его поверхность — скол кристалла. Видно, что для образца с  $P_0 = 0$  по сравнению с  $P_0 \neq 0$  скорость изменения поляризации  $P$  больше (рис. 3, а), а скорость безразмерной величины  $y = (P_s - P(t))/(P_s - P_0)$ , наоборот, меньше (рис. 3, б). Сплошные линии на рис. 3, б — результат аппроксимации экспериментальных зависимостей  $y(t)$  законом (3) с соответствующими значениями параметров  $a$  и  $n$ , значки (кружки и треугольники) — экспериментальные данные, совпадающие с высокой точностью с расчетными кривыми. Спектры  $g(\tau)$  на рис. 3, с построены по формуле (4) с параметрами  $a$  и  $n$ , определенными из кривых  $y(t)$  рис. 3, б.

В отличие от релаксации, показанной на рис. 2, за время измерения  $t = 200 \text{ min}$  изменение "степени метастабильности"  $m = |P_s - P(t)|/|2P_s|$  равно  $\Delta m/\bar{m} = 0.1$  в первом и  $\Delta m/\bar{m} = 0.06$  во втором случае, т.е. условие малости  $\Delta m/\bar{m} \ll 1$  соблюдается и изменение состояния доменной структуры за время измерения и влияние этого изменения на величину энергии зародышеобразования, по-видимому, можно считать пренебрежимо малыми.

Кристаллы имеют определенную электрическую проводимость, которая вносит в результаты измерения  $P(t)$  некоторую дополнительную величину  $\delta P(t) = Et/\rho$ , где  $E$  — напряженность электрического поля,  $\rho$  — удельное сопротивление. Поэтому реальная поляризация  $P(t) = P_m(t) - \delta P(t)$  ( $P_m(t)$  — измеряемая величина  $P$ ). По нашим оценкам  $\rho = 1.6 \cdot 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$  и совпадает с данными в [9]. С учетом поправки на проводимость спектр  $g(\tau)$  на рис. 3, с показан широкой линией. Видно, что проводимость вносит незначительные искажения в результаты определения спектра  $g(\tau)$ .

На точность измерения  $P(t)$ , или величины  $y = (P_s - P(t))/(P_s - P_0)$  влияют ошибки непосредственного измерения  $P(t)$ , аппроксимации  $P(t)$  законом (3) и ошибка в оценке вклада  $\delta P(t)$  из-за проводимости. Первая относительная ошибка  $\left(\frac{\delta y}{y}\right)_1 \leq 0.01\%$  чрезвычайно мала благодаря высокой чувствительности и точности автоматического моста, вторая  $\left(\frac{\delta y}{y}\right)_2 \leq 0.3\%$ , и третья  $\left(\frac{\delta y}{y}\right)_3 \leq 1.3\%$ . Соответственно относительные ошибки определения параметров  $a$  и  $n$ , которые можно оценить по формулам (5), равны  $\left|\frac{\delta a}{a}\right| \approx 4\%$ ,  $\left|\frac{\delta n}{n}\right| \approx 3\%$ . В табл. 1 приведены результаты оценок  $a$ ,  $n$  и некоторых характеристик спектров: минимальных времен релаксаций  $\tau_1$ , максимальных —  $\tau_2$ , ширин спектров  $\Delta E_g$ , определенных на уровне  $f(\tau) = 0.1 f_{\text{max}}$ , где  $f_{\text{max}}$  — максимальное значение  $f(\tau)$ , и времен  $\tau_m = a/n$ .

**Таблица 1.** Характеристики спектров  $f(\tau)$ ,  $g(\tau)$  для кристалла ТГС с различной начальной поляризацией  $P_0$ 

$P_0, \mu\text{C}/\text{cm}^2$	$a, \text{min}$	$n$	$\tau_1, \text{min}$	$\tau_2, \text{min}$	$\tau_m, \text{min}$	$\Delta E_g, 10^{-2} \text{eV}$
0	$270 \pm 10$	$0.22 \pm 0.03$	$50.0 \pm 3.5$	$3700 \pm 370$	$1225 \pm 85$	$10.9 \pm 0.6$
1.9	$270 \pm 10$	$0.72 \pm 0.02$	$44 \pm 3$	$1500 \pm 150$	$380 \pm 30$	$8.9 \pm 0.5$

**Таблица 2.** Характеристики спектров  $f(\tau)$ ,  $g(\tau)$  для кристалла ТГС при различных значениях слабого поляризующего поля  $E$ 

$E, \text{V}/\text{cm}$	$a, \text{min}$	$n$	$\tau_1, \text{min}$	$\tau_2, \text{min}$	$\tau_m, \text{min}$	$\Delta E_g, 10^{-2} \text{eV}$
5.6	$240 \pm 10$	$0.063 \pm 0.002$	$50 \pm 4$	$5200 \pm 520$	$3800 \pm 270$	$11.8 \pm 0.6$
16	$270 \pm 10$	$0.22 \pm 0.03$	$50.0 \pm 3.5$	$3700 \pm 370$	$1225 \pm 85$	$10.9 \pm 0.6$
25	$224 \pm 8$	$0.59 \pm 0.02$	$37 \pm 3$	$1500 \pm 150$	$380 \pm 30$	$9.3 \pm 0.5$

**Таблица 3.** Характеристики спектров  $f(\tau)$ ,  $g(\tau)$  для кристалла ТГС с различным начальным рельефом поверхности

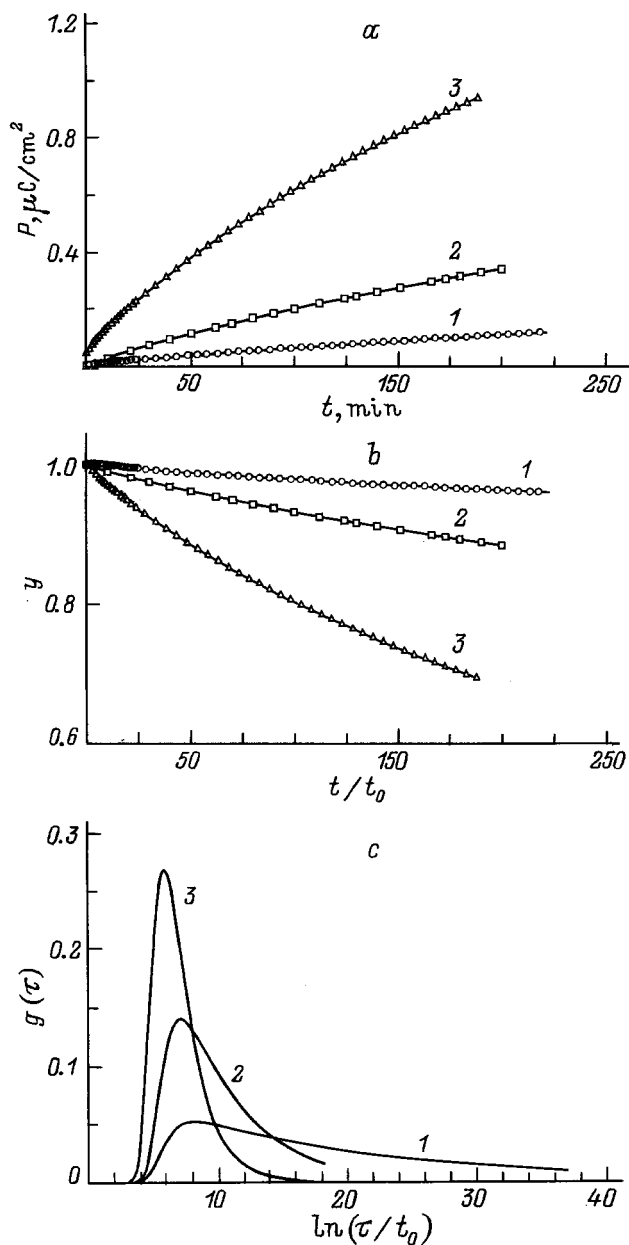
Поверхность	$a, \text{min}$	$n$	$\tau_1, \text{min}$	$\tau_2, \text{min}$	$\tau_m, \text{min}$	$\Delta E_g, 10^{-2} \text{eV}$
Скол	$270 \pm 10$	$0.72 \pm 0.02$	$44 \pm 3$	$1500 \pm 150$	$380 \pm 30$	$8.9 \pm 0.5$
Шлифованная	$32.0 \pm 1.5$	$0.510 \pm 0.015$	$5.4 \pm 0.4$	$240 \pm 24$	$62 \pm 4$	$9.6 \pm 0.5$

По-видимому, самым неожиданным результатом "восстановления" спектров по данным измерения релаксации поляризации является тот факт, что, чем ближе полидоменная структура к равновесному монодоменному состоянию, т.е. чем больше начальная униполярность, тем ее спектр уже и больше смещен в сторону меньших времен релаксации, или меньших значений энергий потенциальных барьеров. Таким образом, несмотря на уменьшение скорости процесса по мере приближения к равновесию, что характерно, как правило, для любой релаксации, энергия барьеров для зародышеобразования постепенно понижается. Иначе говоря, эта энергия понижается при сближении стенок доменов с поляризацией, направленной вдоль поля, т.е. сближение стенок способствует рождению новых зародышей. Отмеченная особенность релаксации доменной структуры с различной начальной поляризацией наблюдалась при трех различных значениях слабого электрического поля  $E = 5.6, 15, 25 \text{V}/\text{cm}$ .

2) Влияние величины слабого электрического поля на релаксацию. Естественно, что увеличение электрического поля должно уменьшать потенциальные барьеры для доменных стенок и ускорять процесс релаксации. На рис. 4 для образца, отожженного после раскальвания кристалла, приведены кривые релаксации поляризации  $P(t)$ , величины  $y = (P_s - P(t))/(P_s - P_0)$ , и спектры распределения времен  $g(\tau)$  при трех различных значениях слабого электрического поля  $E$  и близких к нулю начальных  $P_0$  (для всех кривых  $\Delta m/\bar{m} \ll 1$ ). Видно, что скорости изменения  $P$  (рис. 4, *a*) и  $y$  (рис. 4, *b*) растут с увеличением  $E$ . Сплошными линиями на рис. 4, *b* показаны расчетные кривые для определенных значений параметров  $a$  и  $n$ , различными значками — экспериментальные точки. Спектры распределения времен релаксации  $g(\tau)$  с

увеличением  $E$  смещаются в сторону меньших значений  $\tau$ , или энергий барьеров  $E_g$ , (рис. 4, *c*) и становятся уже. Характеристики спектров для различных значений поля приведены в табл. 2. Существенно, что их очевидной особенностью является сравнительно небольшое смещение в поле нижней границы, а также максимума и большое смещение верхней границы, т.е. в первую очередь внешнее электрическое поле понижает не мелкие, а более глубокие потенциальные барьеры. Причина такого аномального влияния поля на спектр распределения барьеров остается пока не ясной. Возможно, что она связана с особенностями структуры мелких и глубоких барьеров.

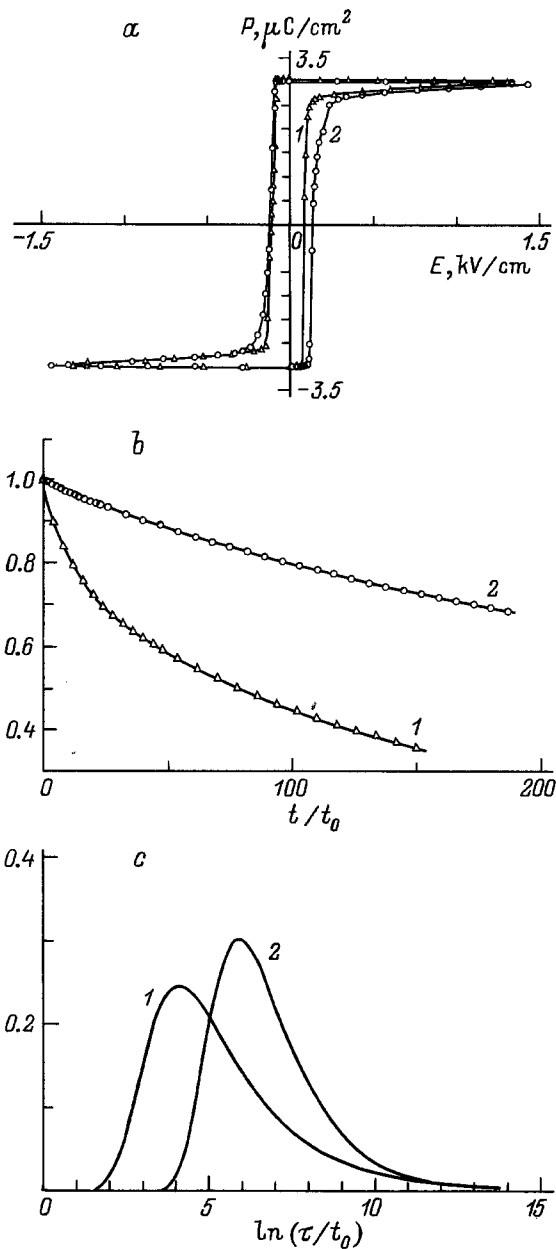
3) Влияние рельефа поверхности на релаксацию. Хорошо известно, что физические свойства сегнетоэлектриков на поверхности и в объеме имеют заметное различие, которое существенно зависит от состояния поверхности. Это замечание, в частности, относится к доменной структуре и электрическим свойствам кристаллов [1]. Далее приводятся результаты исследования медленной релаксации поляризации в кристаллах ТГС, имеющих поверхность с различной степенью шероховатости: поверхности с мелким и глубоким рельефом, полученные соответственно после раскальвания кристалла и после его шлифовки (см. раздел 1). На рис. 5 показаны петли диэлектрического гистерезиса зависимости поляризации  $P$  от электрического поля  $E$  (*a*), зависимости величины  $y = (P_s - P(t))/(P_s - P_0)$  от времени в слабом поле  $E = 14 \text{V}/\text{cm}$  (*b*) и форма спектров распределения времен релаксации (*c*) для этих двух случаев (для всех кривых  $\Delta m/\bar{m} \ll 1$ ). Сплошные линии на рис. 5, *b* — расчет по формуле (3), значки — экспериментальные данные. Из рис. 5 и характеристик спектров в табл. 3 видно, что образец со шлифованной поверхностью по



**Рис. 4.** Зависимость поляризации  $P$  (a) и  $y = (P_s - P(t))/(P_s - P_0)$  (b) от времени  $t$  и спектры  $g(\tau)$  (c) при различных электрических полях  $E$  для кристалла ТГС. Сплошные линии (b) — расчет по формуле (3) при  $a$  и  $n$  из табл. 2.  $E$  (V/cm): 1 — 5,6, 2 — 16, 3 — 25.  $t_0 = 1$  min.

сравнению с образцом с поверхностью-сколом имеет меньшее коэрцитивное поле, большую скорость релаксации и его спектр смещен в сторону меньших времен  $\tau$ . В отличие от спектров в поле на рис. 4 смещены все три параметра  $\tau_1, \tau_2, \tau_m$ , а спектр для шлифованного образца несколько шире.

Таким образом, результаты измерений свидетельствуют о том, что состояние поверхности существенно влияет на спектр энергетических барьеров  $E_g$ , смещающийся



**Рис. 5.** Петли диэлектрического гистерезиса (a), в зависимости  $y = (P_s - P(t))/(P_s - P_0)$  (b) от времени  $t$  (b) и спектры  $g(\tau)$  (c) для кристаллов ТГС со шлифованной поверхностью (1) и поверхностью-сколом (2). Сплошные линии — расчет по формуле (3) при  $a$  и  $n$  из табл. 3,  $P_0 = 1.9 \mu\text{C}/\text{cm}^2, t_0 = 1$  min.

в сторону меньших значений  $E_g$  при увеличении глубины рельефа поверхности.

Таким образом, регистрация медленной эволюции поляризации сегнетоэлектрика к термодинамически равновесному состоянию дает представление об особенностях термоактивационной перестройки его неоднородной (доменной) структуры. Выбирая на кривых релаксации временные участки, на которых "степень метастабильности" структуры изменяется пренебрежимо мало, в

приближении невзаимодействующих зародышей и аддитивности их вклада в общее изменение поляризации удобно пользоваться естественным представлением о непрерывных спектрах распределения их времен релаксации и потенциальных энергетических барьеров. Переход к безразмерной величине, характеризующей изменение суммарной поляризации со временем, позволяет из экспериментальных данных выделить часть, которая связана только с параметрами спектра, и определить сам спектр, особенности которого зависят от состояния кристалла и его поверхности. Приведенный в статье пример исследования медленной релаксации поляризации в триглицинсульфате иллюстрирует особенности спектров потенциальных барьеров, которые, возможно, являются характерными для других реальных сегнетоэлектриков: закон релаксации безразмерной поляризации, близкий к гиперболическому, колоколообразная форма спектра и его трансформация при изменении электрического поля, состояния доменной структуры и поверхности.

Авторы признательны Н.В. Белугиной за данные микроскопического анализа поверхности кристаллов и С.А. Минюкову за обсуждение.

Работа выполнена при финансовой поддержке INTAS (грант № 93-3230-ext) и Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 96-02-18456).

## Список литературы

- [1] М. Лайнс, А. Гласс. Сегнетоэлектрики и родственные им материалы. Мир, М. (1981). С. 736.
- [2] T. Nattermann, J. Villain. *Phase Trans.* **11**, 1–4, 5 (1988).
- [3] E.V. Kolomeinsky, A.P. Levanyuk, A.S. Sigov. *Proc. 7th Int. Meeting on Ferroelectricity (IMF-7)*. *Ferroelectrics* **104**, 195 (1990).
- [4] В.В. Гладкий, В.А. Кириков, Е.С. Иванова. *ЖЭТФ* **110**, 7(1), 1 (1996).
- [5] В.В. Гладкий, В.А. Кириков, Е.С. Иванова. *ФТТ* **39**, 2, 353 (1997).
- [6] Н.В. Белугина, А.Л. Толстихина. *Кристаллография* **41**, 6, 1072 (1996).
- [7] R.G. Palmer, D.L. Stein, E. Abrahams, P.W. Anderson. *Phys. Rev. Lett.* **53**, 10, 958 (1984).
- [8] В.А. Диткин, А.П. Прудников. *Справочник по операционному исчислению*. Высш. шк. М. (1965). С. 467.
- [9] В.М. Гуревич. *Электропроводность сегнетоэлектриков*. Издание комитета стандартов, мер и измерительных приборов. М. (1969). С. 384.