

# Релаксация доменной структуры кристаллов ТГС и ДТГС в процессе статической реполяризации

© С.Н. Дрождин, О.М. Голицына, А.И. Никишина, Ф.А. Тума, Д.П. Тарасов

Воронежский государственный университет,  
394006 Воронеж, Россия

E-mail: Golitsynaom@yandex.ru

(Поступила в Редакцию 12 мая 2005 г.)

Исследованы процессы релаксации доменной структуры в кристаллах ТГС и ДТГС путем выведения ее из состояния равновесия постоянным электрическим полем (метод реполяризации) в широком интервале температур.

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

## 1. Введение

Проблема релаксационного поведения доменной структуры реальных (содержащих дефекты) сегнетоэлектрических кристаллов остается актуальной, поскольку результаты, полученные с помощью разных экспериментальных методик [1–5], во многом противоречат друг другу. Удовлетворительное объяснение этих противоречий сдерживается отсутствием детальных и теоретических представлений о механизме релаксационных процессов, протекающих в реальных кристаллах.

В настоящей работе представлены результаты исследования релаксационного поведения доменной структуры кристаллов дейтерированного триглицинсульфата (ДТГС) в сравнении с номинально чистым триглицинсульфатом (ТГС). Степень дейтерирования образцов ДТГС, оцененная по положению температуры фазового перехода ( $T_c \approx 57–59^\circ\text{C}$ ), составляла  $\sim 80\%$ . Выбор объектов исследования определялся тем, что в отличие от ТГС динамические свойства доменной структуры кристалла ДТГС (в особенности ее релаксационные свойства) до недавнего времени исследовались крайне мало [2,3].

Образцы исследовавшихся кристаллов представляли собой пластины полярного среза толщиной 0.1 см и площадью 0.25 см<sup>2</sup> с электродами из напыленного в вакууме серебра. Образцы хранились с одинаковых условиях и не подвергались никаким внешним воздействиям, кроме операции нанесения электродов.

Параметром, по временным зависимостям которого отслеживалось релаксационное поведение кристаллов, являлась диэлектрическая проницаемость  $\epsilon$ , измерявшаяся с помощью моста ВМ-484 на частоте 1.592 kHz при амплитуде измерительного поля  $E_0 = 3 \text{ V/cm}$ .

Внешним воздействием, вызывающим в кристалле релаксационный процесс, служило постоянное электрическое поле  $E_{\pm}$ , подаваемое от источника постоянного напряжения Б5-49. Использовались как меньшие, так и превышающие коэрцитивное поле  $E_c$  образцов (в интервале от  $0.4E_c$  до  $1.5E_c$ ) значения полей  $E_{\pm}$ . Значения  $E_c$  и внутреннего поля  $E_{in}$  определялись по

петлям диэлектрического гистерезиса при комнатной температуре на частоте 50 Hz.

Непосредственно перед включением постоянного поля образцы в течение 15 min подвергались воздействию переменного электрического поля с амплитудой  $E \approx E_c$ , что обеспечивало их примерно одинаковое исходное состояние, близкое к максимально деполяризованному [2].

## 2. Экспериментальные результаты

Временные зависимости диэлектрической проницаемости измерялись в режиме реполяризации образца постоянным электрическим полем (рис. 1).

Измерения временной зависимости емкости образца  $C(t) \sim \text{const} \cdot \epsilon(t)$  начинались в момент времени  $t_a$  (точка 1 на рис. 1), когда направление поля  $E_{\pm}$  менялось на противоположное. При этом сначала наблюдалась деполяризация образца (разрушение исходного квазимонодоменного состояния), сопровождающаяся ростом значений  $C$  (участок 1–2 на рис. 1). Длительность этого

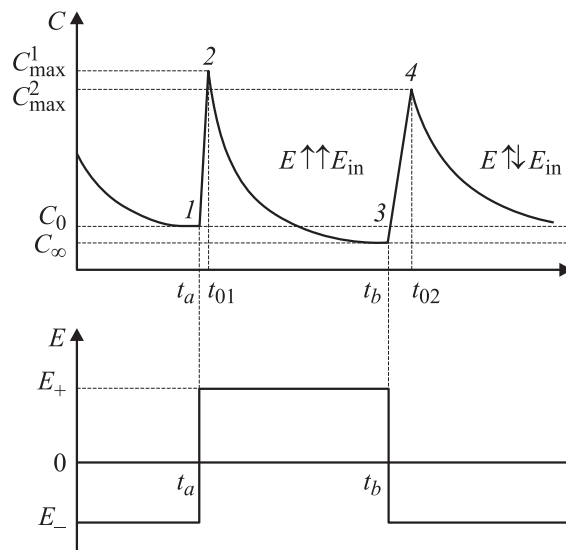
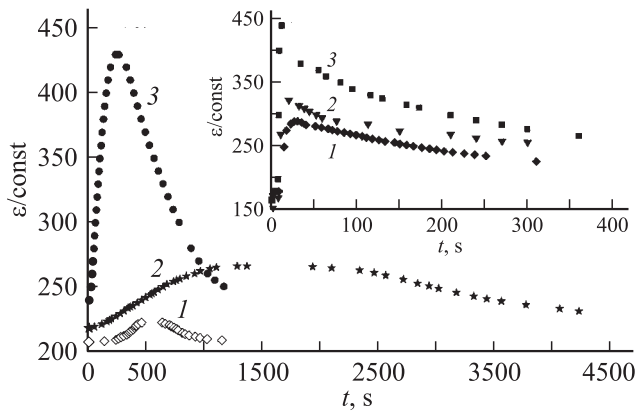


Рис. 1. Схематическое представление процесса реполяризации для кристаллов ТГС.



**Рис. 2.** Временная зависимость диэлектрической проницаемости  $\varepsilon$  при переполаризации кристалла ДТГС для различных температур.  $T$ , °C: 1 — 21.0, 2 — 36.0, 3 — 46.0.  $E = 0.4E_c$ . На вставке — зависимости  $\varepsilon(t)$  для кристалла ТГС при различных температурах.  $T$ , °C: 1 — 21.0, 2 — 30.0, 3 — 36.0.  $E = 0.4E_c$ .

процесса составляла от нескольких секунд до 30 min (в зависимости от величины поля  $E_{\perp}$  и температуры опыта). Максимальные значения  $C_{\max}$  (точка 2 на рис. 1) соответствуют, по-видимому, состоянию полной деполаризации образца.

Далее наблюдалось уменьшение  $C$  до установившегося значения  $C_{\infty}$  (точка 3 на рис. 1). Спадающий участок зависимости  $C(t)$  отвечает переходу образца в монодоменное состояние с противоположным направлением поляризации. Измерения заканчивались в момент времени  $t_b$ , когда уже не наблюдалось изменений  $C$ , превышающих погрешность измерения емкости образца мостовым методом (точка 3 на рис. 1).

На рис. 2 приведены экспериментальные релаксационные зависимости  $\varepsilon(t)$  кристаллов ДТГС и ТГС (на вставке), полученные при различных температурах.

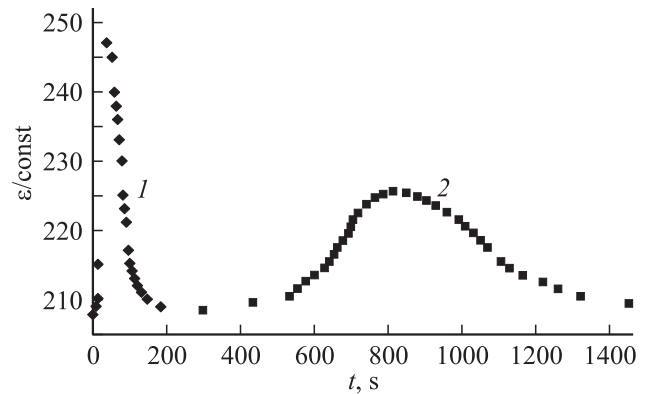
Видно, что при низких температурах и в малых переполаризующих полях ( $E_{\perp} < E_c$ ) для обоих кристаллов отчетливо наблюдается возрастающий участок кривой  $\varepsilon(t)$ , длительность которого для ДТГС значительно больше, чем для ТГС. Причем этот участок не является линейным, как считалось ранее [6]. При измерениях вблизи  $T_c$ , а также в полях  $E_{\perp} \approx E_c$  длительность нарастающего участка резко уменьшается из-за быстроты происходящих на этом этапе процессов перестройки доменной структуры, чем и объясняется пренебрежение им в предыдущих работах [2].

Отличительной особенностью релаксационных процессов, наблюдающихся в кристалле ДТГС, является заметное влияние на них внутреннего поля. Из рис. 3 видно, что в случае сонаправленности полей  $E_{\perp}$  и  $E_{\text{in}}$  процесс релаксации протекает быстрее (кривая 1). В случае взаимно противоположной ориентации этих полей процесс переполаризации замедляется внутренним полем кристалла (кривая 2).

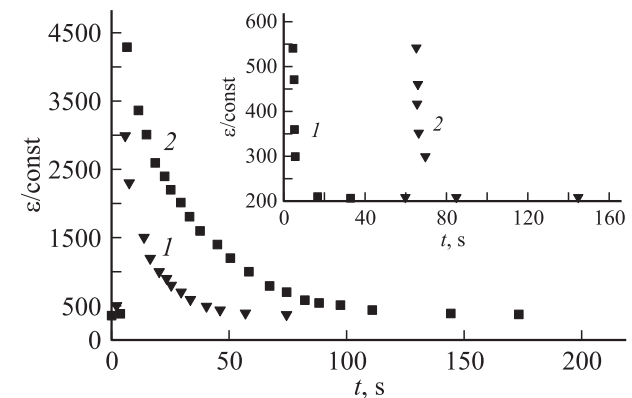
С ростом температуры влияние внутреннего поля на релаксационное поведение кристалла ДТГС ослабевает,

что видно из сравнения рис. 3 и 4. К такому же результату приводит увеличение внешнего переполаризующего поля (ср. рис. 3 и вставку на рис. 4).

Экспериментально наблюдаемые зависимости  $\varepsilon(t)$  отражают динамику доменной структуры кристаллов группы ТГС в процессе статической переполаризации, поэтому в них должны проявиться отдельные этапы этого процесса с их характерными временами [7]. Нарастающему участку кривой  $\varepsilon(t)$  соответствуют преимущественно начальное зародышеобразование и торцевое прорастание зародышей доменов. Поскольку эти два этапа являются быстрыми (их длительность не превышает десятков секунд по оценкам [7]) и практически неразрывны, длительность начального участка зависимости  $\varepsilon(t)$  достаточно мала. Следующий этап в эволюции доменной структуры (боковое движение доменных стенок) — процесс более длительный ( $\sim 10^2$  с) по сравнению с образованием и прорастанием зародышей. Этому этапу может соответствовать начальная часть спадающего участка релаксационной зависимости. Переполаризация кристалла завершается слиянием доменных стенок и в результате установлением нового равновесного максимально униполярного состояния. Можно предположить, что этому



**Рис. 3.** Зависимости  $\varepsilon(t)$  для кристалла ДТГС. 1 —  $E_{\perp} \parallel E_{\text{in}}$ , 2 —  $E_{\perp} \updownarrow E_{\text{in}}$ .  $E = 0.4E_c$ ,  $T = 21.0^{\circ}\text{C}$ .



**Рис. 4.** Зависимости  $\varepsilon(t)$  для кристалла ДТГС. 1 —  $E_{\perp} \parallel E_{\text{in}}$ , 2 —  $E_{\perp} \updownarrow E_{\text{in}}$ .  $E_{\perp} = 0.4E_c$ ,  $T = 50.0^{\circ}\text{C}$ . На вставке: 1 —  $E_{\perp} \parallel E_{\text{in}}$ , 2 —  $E_{\perp} \updownarrow E_{\text{in}}$ .  $E_{\perp} = 1.5E_c$ ,  $T = 20.0^{\circ}\text{C}$ .

(самому продолжительному) этапу ( $\sim 5 \cdot 10^2$  s), длительность которого практически не меняется, соответствует конечный пологий участок спадающей ветви релаксационной кривой. Наблюдаемая в эксперименте слабая зависимость этих участков кривых  $\varepsilon(t)$  от температуры, а также от величины и направления переполаризующего поля, по-видимому, отражает слабую зависимость от этих факторов и соответствующих стадий перестройки доменной структуры во внешнем поле. Напротив, первые два этапа обнаруживают сильную зависимость от указанных факторов, что хорошо согласуется с другими экспериментальными данными [7].

Обработка кривых  $\varepsilon(t)$ , проведенная для поиска аналитических зависимостей, которые наилучшим образом описывают экспериментальные результаты, показала, что и нарастающая (участок 1-2 на рис. 1), и спадающая (участок 2-3 на рис. 1) ветви кривой  $\varepsilon(t)$  аппроксимируются двумя разными функциями.

Найдено, что начальные участки ветвей наилучшим образом описываются соответственно функциями

$$\varepsilon(t) = \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_{\max}}{1 + t/\tau} + \varepsilon_{\max} \quad \text{и} \quad \varepsilon(t) = \frac{\varepsilon_{\max} - \varepsilon_{\infty}}{1 + t/\tau} + \varepsilon_{\infty}. \quad (1)$$

Для конечных участков наиболее применимы функции вида

$$\begin{aligned} \varepsilon(t) &= \varepsilon_{\max} - (\varepsilon_{\max} - \varepsilon_0) \exp(-t/\tau) \quad \text{и} \\ \varepsilon(t) &= \varepsilon_{\infty} + (\varepsilon_{\max} - \varepsilon_{\infty}) \exp(-t/\tau). \end{aligned} \quad (2)$$

В (1) и (2)  $\varepsilon_0$ ,  $\varepsilon_{\max}$  и  $\varepsilon_{\infty}$  — соответственно начальное, максимальное и установившееся значения диэлектрической проницаемости (на рис. 1 этим значениям отвечают точки 1-3),  $\tau$  — время релаксации, характеризующее соответствующий участок зависимости  $\varepsilon(t)$ .

Правильность выбора указанных аппроксимирующих функций подтверждалась построением зависимостей (1) и (2) в координатах  $y^{-1}-t$  в случае гиперболической функции и  $\ln y-t$  в случае экспоненциальной. Рассматриваемые зависимости в этих координатах являются линейными; по построенным прямым могут быть рассчитаны времена релаксации  $\tau_1$ ,  $\tau_2$ ,  $\tau_3$ ,  $\tau_4$ , отвечающие последовательным этапам перестройки доменной структуры.

Необходимо отметить, что детальное исследование спадающих участков зависимости  $\varepsilon(t)$  для кристаллов ТГС и ДТГС уже проводилось нами ранее [2,8,9], поэтому в настоящей работе поведение времен релаксации  $\tau_3$  и  $\tau_4$ , соответствующих этим участкам, не обсуждается. Наибольший интерес в данном случае представляет ранее не изучавшийся нарастающий участок кривой  $\varepsilon(t)$  с его характерными временами  $\tau_1$  и  $\tau_2$ . Для номинально чистого ТГС из-за очень малой длительности начальных участков кривых  $\varepsilon(t)$  расчет  $\tau_1$  и  $\tau_2$  дает большую погрешность. В случае ДТГС подобных затруднений не возникает, и далее речь пойдет о результатах, полученных только для этого кристалла.

На рис. 5 представлены температурные зависимости  $\tau_1$  и  $\tau_2$ , которые, как видно, существенно немонотонны и имеют экстремумы, приходящиеся на две области

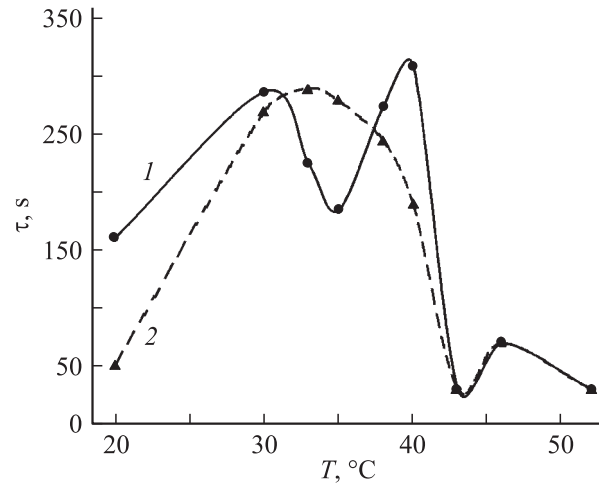


Рис. 5. Температурные зависимости времени релаксации для кристалла ДТГС. 1 —  $\tau_1$ , 2 —  $\tau_2$ .  $E = 0.4E_c$ .

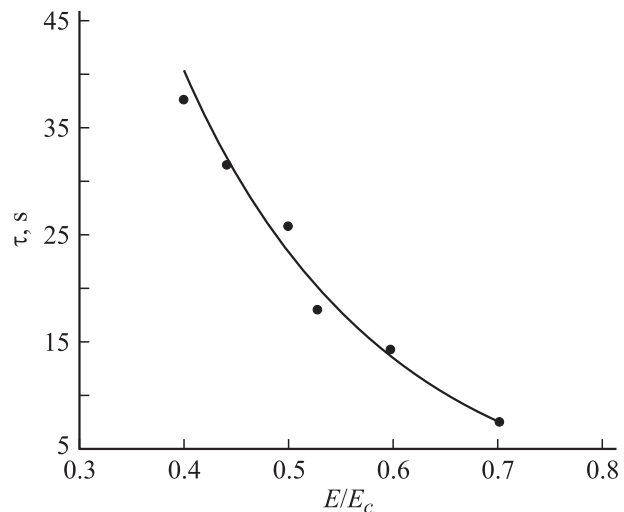
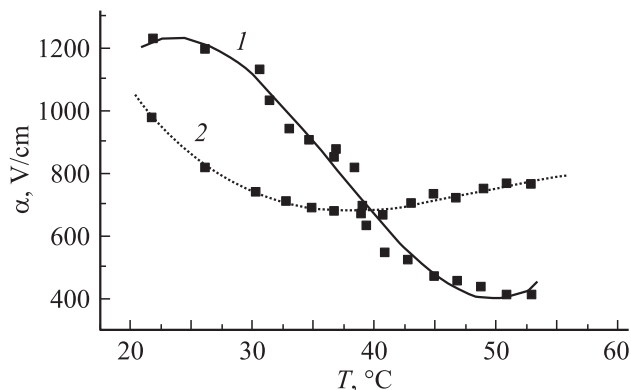


Рис. 6. Полевая зависимость времени релаксации для кристалла ДТГС.  $T = 30.0^\circ\text{C}$ .

температур: одна ниже  $T_c$  примерно на  $10-12^\circ\text{C}$ , а вторая — на  $20-25^\circ\text{C}$ . В кристаллах ТГС — как в номинально чистых, так и в дефектных — подобные температурные области являются областями спонтанных перестроек доменной структуры, сопровождающихся увеличением числа доменных стенок, в результате чего в температурных зависимостях ряда макроскопических параметров [10-12] наблюдаются аномалии. Очевидно, что подобные температурные области перестроек доменной структуры существуют и в кристалле ДТГС, но они более смещены в область низких температур по отношению к  $T_c$ , чем в случае кристалла ТГС. Возрастание времен релаксации в этих температурных интервалах, по-видимому, связано с увеличением числа релаксаторов — доменных стенок в кристалле. Однако при приближении к  $T_c$  наблюдается уменьшение  $\tau$ , характерное для всех кристаллов группы ТГС [10-12].



**Рис. 7.** Температурные зависимости полей активации для кристалла ДТГС. 1 —  $E \sim \uparrow \uparrow E_{in}$ , 2 —  $E \sim \uparrow \downarrow E_{in}$ .

Полевые зависимости  $\tau$ , представленные на рис. 6, показывают, что с увеличением напряженности переполяризующего поля время релаксации монотонно уменьшается по экспоненциальному закону.

Из полевых зависимостей времен релаксации с помощью уравнения  $\tau = \tau_0 \exp(-\alpha/E)$  [13] были получены значения полей активации  $\alpha$  релаксационного процесса для кристаллов ДТГС:  $\alpha \approx 600\text{--}700$  V/cm при  $T \approx 30.0^\circ\text{C}$ . Ранее при исследовании процессов импульсной переполяризации в кристаллах ДТГС (по методике Мерца) нами была получена температурная зависимость поля  $\alpha$ , представленная на рис. 7. Значения  $\alpha$  определялись из зависимостей  $i_{\max} = i_{\max \infty} \exp(-\alpha/E)$  (где  $i_{\max}$  — максимальный ток,  $E$  — внешнее поле), полученных при разных температурах. Как следует из рис. 7, рассчитанные в данной работе значения поля  $\alpha$  согласуются с результатами других методик.

### 3. Заключение

Сравнительное исследование релаксационного поведения кристаллов ТГС и ДТГС при их переполяризации постоянным электрическим полем показало, что закономерности, наблюдаемые на температурных и полевых зависимостях времен релаксации этих соединений, качественно одинаковы. Главное отличие релаксационного поведения ДТГС заключается в заметно большей длительности релаксации, особенно на начальном участке этого процесса, а также в более сильном влиянии внутреннего поля, созданного ростовыми дефектами.

### Список литературы

- [1] Л.И. Донцова, Н.А. Тихомирова, Л.А. Шувалов. Кристаллография **39**, 2, 158 (1994).
- [2] С.Н. Дрождин, М.А. Куянцев. ФТТ **40**, 8, 1542 (1998).
- [3] В.В. Иванов, М.В. Колышева, Е.А. Клевцова. Материалы электронной техники **1**, 23 (2000).
- [4] Л.Н. Камышева, О.М. Голицына, С.Н. Дрождин. Вестн. ВГТУ. Материаловедение **1**, 1, 96 (1996).

- [5] В.В. Гладкий, В.А. Кириков, Е.С. Иванова. ФТТ **39**, 2, 353 (1997).
- [6] Л.И. Донцова, Л.Г. Булатова, Э.С. Попов, А.В. Шильников. Кристаллография **27**, 2, 305 (1982).
- [7] Л.И. Донцова, Автореф. докт. дис. Воронеж. ун-т, Воронеж (1991). 36 с.
- [8] Л.Н. Камышева, А.С. Сидоркин, С.Д. Миловидова. Phys. Stat. Sol. (a) **84**, К 115 (1984).
- [9] Л.Н. Камышева, С.Н. Дрождин, О.М. Сердюк. ЖТФ **38**, 8, 1607 (1988).
- [10] А.М. Солодуха, О.К. Жуков. Фазовые превращения в твердых телах. Воронеж (1982). С. 24.
- [11] А.С. Сидоркин, А.М. Косцов, В.С. Зальцберг. ФТТ **27**, 7, 2200 (1985).
- [12] О.М. Голицына, Л.Н. Камышева, С.Н. Дрождин. ФТТ **40**, 1, 116 (1998).
- [13] М. Лайнс, А. Гласс. Сегнетоэлектрики и родственные им материалы. М. (1981). 736 с.