

Диэлектрическая дисперсия как признак появления полярной фазы в сегнетоэлектриках

© А.М. Лотонов, В.К. Новик, Н.Д. Гаврилова

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
119992 Москва, Россия

E-mail: novikmp@orc.ru

На примере 3D-зависимостей диэлектрической проницаемости $\epsilon'_{22}(f, T)$ монокристалла триглицинсульфата показана общая для сегнетоэлектриков закономерность появления дисперсии в радиочастотном диапазоне непосредственно при переходе точки Кюри в полярную фазу. Этот факт использован для объективного непосредственного установления температуры фазового перехода.

PACS: 77.22.-d, 77.84.Jd, 77.80.Bh

На рис. 1 приведены зависимости действительной части диэлектрической проницаемости $\epsilon'_{22}(f, t)$ совершенного образца сегнетоэлектрика триглицинсульфата (ТГС), измеренные¹ в интервале температур $T = 46-51^\circ\text{C}$ и частотном диапазоне $f = 10^{-1}-2 \cdot 10^7$ Hz. Шаг температурных приращений составлял 0.1°C , частотный интервал был представлен 50 точками. Амплитуда измерительного поля равнялась $1 \text{ V} \cdot \text{cm}^{-1}$. Частотный интервал снизу был ограничен значением 10^{-1} Hz, поскольку поля $f = 10^{-3}-10^{-1}$ Hz вызывают изменения зависимостей $\epsilon'_{22}(f, T)$ в области T_c с длительным последствием. Образец выдерживался в течение часа при $T = 60^\circ\text{C}$, медленно охлаждался до 51°C , после чего начинались измерения $\epsilon'_{22}(f, T)$ со снижением температуры до 46°C (рис. 1, *a, b*). Сразу по завершении этого сеанса измерения были продолжены в режиме повышения температуры до 51°C (рис. 1, *c, d*). Целостная картина позволяет проследить температурную эволюцию частотных зависимостей $\epsilon'_2(f; T = \text{const})$ и составить мнение о причинах их различия, (ср. кривые на рис. 1, *a* и *b* с рис. 1, *c* и *d*), привлекая механизмы движения доменной стенки и локального переключения доменов ($f = 10^{-1}-10^6$ Hz) [1,2] или высокочастотного зажатия кристалла ($f = 10^5-2 \cdot 10^7$ Hz) [3]. При охлаждении величина ϵ'_2 на гребне пика достигает гигантского значения $\epsilon'_{22} \approx 4 \cdot 10^5$ (рис. 1, *a, b*), а сам пик в пределах заметной дисперсии расширен до 48°C (рис. 1, *b*). При нагревании же величина ϵ'_2 на гребне пика снижается почти на порядок, а его основание суживается до 48.5°C . При термоциклировании подобные деформации зависимостей $\epsilon'_{22}(f, T)$ являются общими, и этот принципиальный факт логично объяснить вкладом доменной стенки в измеряемую величину $\epsilon'_{22}(f, T)$.

Согласно [1,2],

$$\epsilon'_{22}(f, T) = \epsilon'_{22\text{ind}}(f, T) + \epsilon'_{22\text{dom}}(f, T), \quad (1)$$

где $\epsilon'_{22\text{ind}}$ — индуцируемая компонента диэлектрической проницаемости монокристалла, определяемая его вос-

приимчивостью, $\epsilon'_{22\text{dom}}$ — доменная компонента диэлектрической проницаемости монокристалла, определяемая переполяризацией ячеек при движении доменной стенки в измерительном поле. Абсолютная величина $\epsilon'_{22\text{dom}}$ пропорциональна общей длине доменных стенок и спонтанной поляризации P_s .

На рис. 2, *a, b* приведены значения $1/\epsilon'_{22}(f, T)$ для режима охлаждения (*a*) и нагрева (*b*). Штриховыми линиями показана расчетная зависимость $1/\epsilon'_{22\text{ind}}(f, T)$, построенная в соответствии с „законом двойки“ по $1/\epsilon'_{22}(f, T)$ в парафазе. Поскольку значения $1/\epsilon'_{22}(f, T)$ ниже 47°C близки для обоих режимов, на основании сопоставления экспериментальных и расчетных значений можно утверждать, что в обоих случаях при $T \leq 47^\circ\text{C}$ $\epsilon'_{22\text{ind}}$ составляет лишь шестую часть $\epsilon'_{22\text{dom}}$, а в интервале $47-T_c$ — еще меньше. Таким образом, в совершенном кристалле, т.е. образце с нулевым внутренним полем смещения петли диэлектрического гистерезиса, практически все особенности проявления $\epsilon'_{22}(f, T)$ вблизи T_c , включая частотную дисперсию, обусловлены реакцией доменной структуры на внешние воздействия.

Энергия активации ячеек, создающих доменную стенку, необходимая для их продвижения в направлении, нормальном к этой стенке, существенно больше kT . В то же время смещение крайних ячеек стенки (уступов) вдоль стенки требует энергии активации порядка kT [2]. Причина состоит в том, что при этом не меняется состояние двух из четырех связей ячейки и свободная энергия ячейки остается практически неизменной. Поэтому при формировании $\epsilon'_{22\text{dom}}$ наиболее эффективны округлые конфигурации доменов малого радиуса. Именно такие конфигурации возникают в матрице ТГС при охлаждении через точку Кюри [4]. Возможно, что их размер собственно в точке Кюри близок к параметрам ячейки, поскольку вклад $\epsilon'_{22\text{dom}}$ уже заметен при 49.1°C (рис. 1, *a*), где значение $P_s \approx 10^{-8} \text{ C} \cdot \text{cm}^{-2}$ крайне мало.

По мере углубления в сегнетофазу вклад $\epsilon'_{22\text{dom}}$ уменьшается, поскольку как в режиме охлаждения, так и в режиме нагревания частотные зависимости (рис. 1) приобретают все более сглаженный вид. Такая закономерность в условиях возрастания P_s может быть вызвана только уменьшением эффективной длины до-

¹ В исследованиях использовался спектрометр Novocontrol „Concept 40“ с полосой частот $10^{-3}-2 \cdot 10^7$ Hz, температурный интервал $T = 120-650 \text{ K}$.

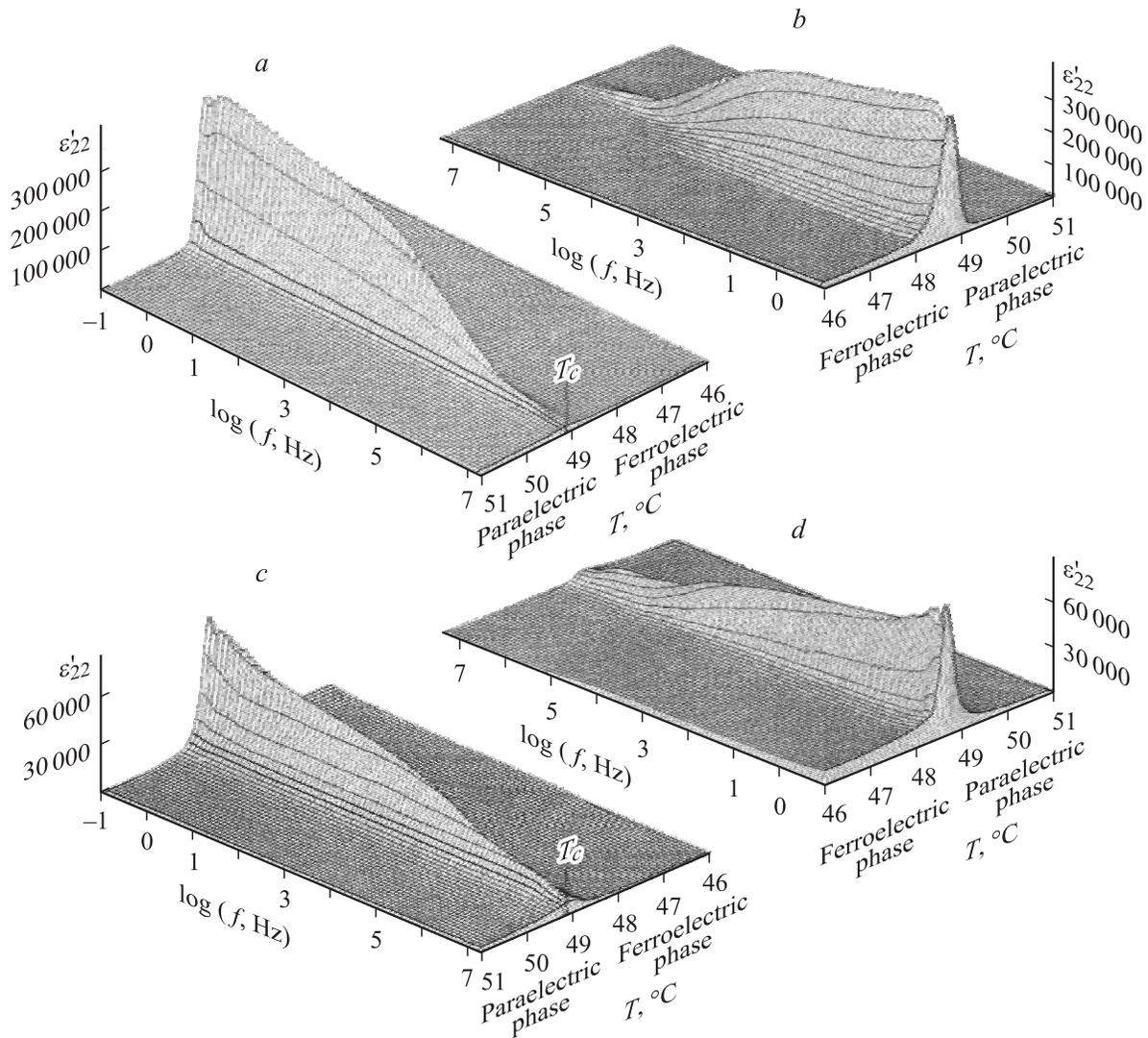


Рис. 1. Зависимости $\varepsilon'_{22}(f, T)$ высокосовершенного монокристалла ТГС в режиме охлаждения (*a, b*) и нагревания (*c, d*). Жирными линиями (*a, c*) выделены частотные зависимости для температуры 49.2°C , при которой дисперсии не наблюдается, и 49.1°C , когда дисперсия уже имеет место. Температура T_c выбрана как средняя между ними.

менной стенки, т. е. укрупнением доменов. Произведение этих двух разнонаправленных зависимостей должно дать экстремум $\varepsilon'_{22\text{dom}}$ в узкой температурной области. Этот экстремум и представлен гребнем $\varepsilon'_{22}(f, T)$, температура которого при охлаждении равна 48.8°C (рис. 1, *a, b*), при нагреве — 48.7°C (рис. 1, *c, d*), т. е. остается практически постоянной. При этом абсолютное значение пика в режиме охлаждения всегда должно быть большим вследствие исходно измельченной доменной структуры.

Анализ параметров сегнетоэлектрического фазового перехода требует объективного установления температуры Кюри T_c . Из рис. 1 и 2, *a, b* нетрудно видеть, что в определении значения T_c по пересечению зависимостей $1/\varepsilon'_{22}(f, T)$ пара- и сегнетофазы неизбежен заметный произвол, обусловленный и частотной дисперсией, и предысторией образца. Вместе с тем температуре появления полярной фазы сопутствует фундаментальная осо-

бенность, продиктованная принципом Кюри–Неймана — появление антипараллельно поляризованных областей (доменов). Соответственно при этой же критической температуре появляется частотная дисперсия в зависимости $\varepsilon'_{22}(f, T)$. На рис. 1, *a, c* показано определение T_c как средней температуры между 49.2°C , при которой дисперсии не наблюдается, и 49.1°C , когда дисперсия уже имеет место.

Из (1) следует еще один прием непосредственного определения T_c . Зависимость $\varepsilon'_{22\text{ind}}(f, T)$ не должна зависеть от предыстории образца, что подтверждается практическим равенством значений $1/\varepsilon'_{22\text{ind}}(f, T)$ в области парафазы (рис. 2, *a* и *b*). В этом случае при вычитании поверхности $\varepsilon'_{22}(f, T)$, показанной на рис. 1, *c, d*, из поверхности $\varepsilon'_{22}(f, T)$, приведенной на рис. 1, *a, b*, разность $\Delta\varepsilon'_{22\text{dom}}(f, T)$ при охлаждении и нагревании должна наглядно выделить температуру T_c .

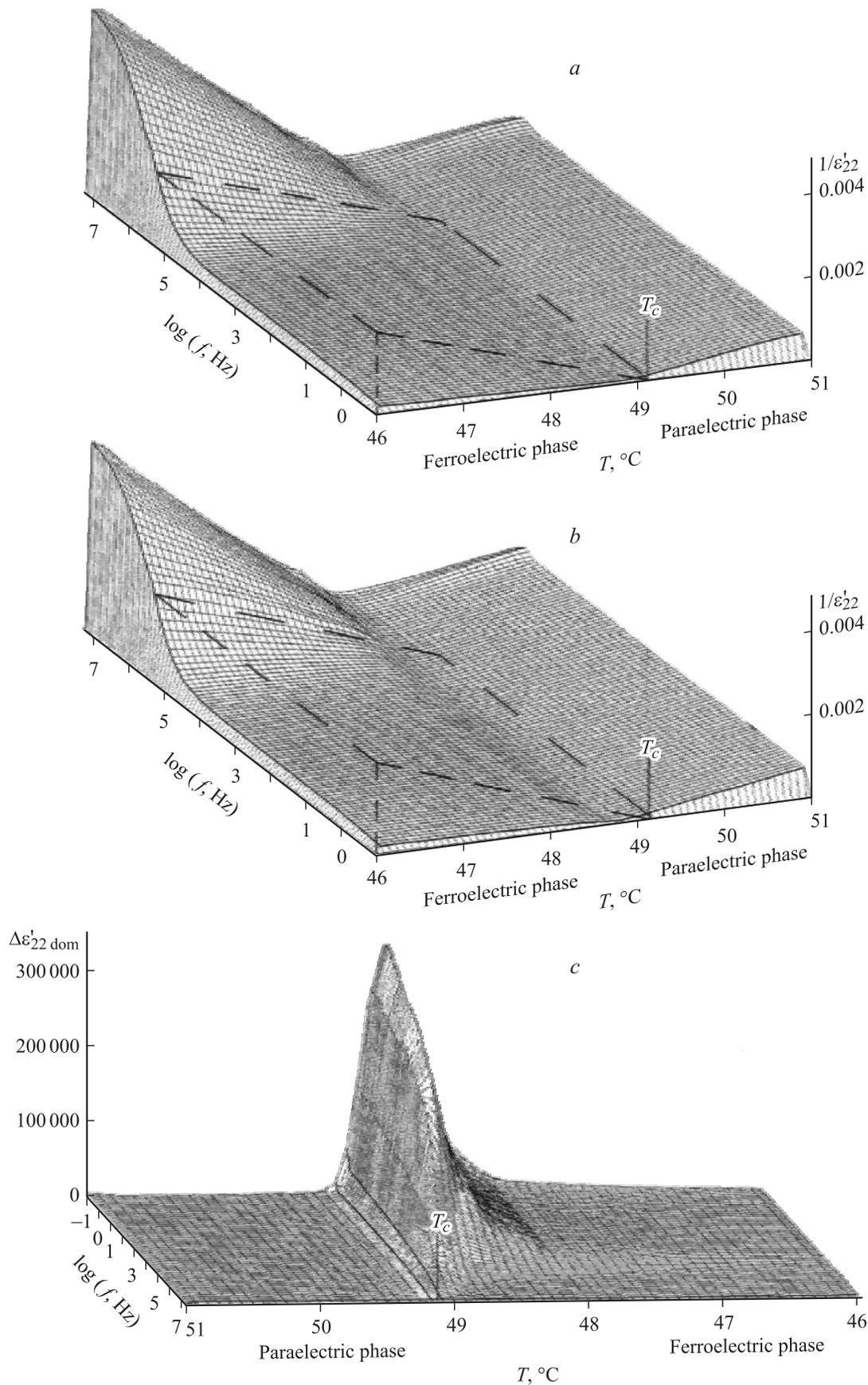


Рис. 2. Зависимости $1/\epsilon'_{22}(f, T)$ высококачественного монокристалла ТГС в режиме охлаждения (a) и нагревания (b). c — зависимость $\Delta\epsilon'_{22 \text{ dom}}(f, T)$.

На рис. 2, с представлена эта разность $\Delta\varepsilon'_{22\text{dom}}(f, T)$ и жирными линиями выделены частотные зависимости без дисперсии при 49.2°C и с дисперсией при 49.1°C . В результате абсолютное значение температуры Кюри ТГС при градуировке термометра прибора определяется как равное $T_c = 49.15^\circ\text{C}$ с погрешностью $\delta T < \pm 0.05^\circ\text{C}$.

Прием с вычитанием поверхностей должен быть полезен и при исследовании узкой ($49.5\text{--}49.15^\circ\text{C}$) весьма специфической области предпереходных явлений. Такое исследование может пролить свет на достоверность флуктуационной теории фазовых переходов второго рода [5].

Список литературы

- [1] В.М. Петров, О.И. Коган. Кристаллография **15**, 5, 1018 (1970).
- [2] В.М. Петров. Изв. АН СССР. Сер. физ. **33**, 7, 1113 (1969).
- [3] J. Fousek, V. Janousek. Phys. Stat. Sol. **13**, 1, 195 (1966).
- [4] J. Fousek, M. Šafránková. Proc. Int. Meet. on Ferroel. Prague, Czechoslovakia (1966). Vol. II. P. 99.
- [5] А.П. Леванюк. Изв. АН СССР. Сер. физ. **29**, 6, 879 (1965).