

О вкладе различных механизмов движения доменных границ в эффективную диэлектрическую проницаемость кристаллов триглицинсульфата в средних (промежуточных) низко- и инфранизкочастотных полях

© А.В. Шильников, А.П. Поздняков, В.Н. Нестеров, В.А. Федорихин, Л.А. Шувалов*

Волгоградская государственная архитектурно-строительная академия,
400074 Волгоград, Россия

* Институт кристаллографии Российской академии наук,
117333 Москва, Россия

E-mail: postmaster@vgasa.ru

(Поступила в Редакцию 20 декабря 2000 г.)

Проведено изучение особенностей вклада доменных границ в эффективную диэлектрическую проницаемость $\varepsilon_{\text{eff}}^*$ кристалла TGS в электрическом поле различной частоты в широком интервале температур полярной фазы, вплоть до температуры фазового перехода. При рассмотрении полученных данных вводится понятие о трех типах дефектов в зависимости от силы их взаимодействия с доменными границами. На основании развиваемого подхода дается объяснение частотных и температурных зависимостей вкладов гистерезисного и релаксационного механизмов движения доменных границ в $\varepsilon_{\text{eff}}^*$.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований и фонда Конкурсного центра Минобразования России.

Известно, что изучение процессов поляризации и переполаризации сегнетоэлектриков играет важную роль как при исследовании фундаментальных свойств этих материалов, так и для их возможных технических применений [1–3]. При этом особое значение имеет решение задачи по определению характера взаимодействия доменных границ (ДГ) с дефектами кристаллической решетки. В первых работах по непосредственному наблюдению движения ДГ в кристаллах сегнетовой соли (RS) и KDP Мицуи и Фуруичи [4,5] наблюдали наряду с непрерывным и скачкообразный рост доменов. Дальнейшие исследования как прямыми, так и косвенными [6–8] методами подтвердили их представления о существовании гистерезисного и релаксационного механизмов переполаризации. При этом под релаксационным механизмом переполаризации понимается такой, при котором движение ДГ непрерывно (сопротивление их движению аналогично вязкому трению) и обусловлено термической активацией зародышей [9], а механизм переполаризации, связанный со скачкообразным движением ДГ, назван гистерезисным (аналог сухого трения) в предположении, что каждый скачок соответствует переключению некоторого макрообъема, расположенного вблизи ДГ, при достижении электрическим полем вполне определенной величины (зарождение, активированное электрическим полем) [10–12].

В работе [7] отмечалось, что определенные сведения о характере доменного вклада в поляризацию кристаллов RS могут быть получены при наблюдении осциллограмм петель поляризации (ПП) в полях различных амплитуд и при разных температурах. В [11] при анализе амплитудных зависимостей действительной ($\varepsilon'_{\text{eff}}$)

и мнимой ($\varepsilon''_{\text{eff}}$) составляющих эффективной диэлектрической проницаемости $\varepsilon_{\text{eff}}^*$ и дифференциального коэффициента рассеяния энергии электромагнитного поля $\gamma = \Delta\varepsilon''/\Delta\varepsilon'$ кристаллов TGS, а также на основании рассмотрения вида ПП было показано различие в характере динамики ДГ при разных амплитудах переполаризующего поля.

При дальнейшем развитии представлений о существовании различий в механизмах движения ДГ были предприняты попытки классификации механизмов движения ДГ [12–14] на основании рассмотрения диэлектрических спектров комплексной эффективной диэлектрической проницаемости $\varepsilon_{\text{eff}}^*$ и соответствующих осциллограмм ПП некоторых модельных сегнетоэлектриков (RS, TGS, KDP и др.) в низко- (НЧ) и инфранизкочастотных (ИНЧ) электрических полях. Эти работы дали основу для построения модели [15], которая позволяет количественно выделять вклады различных механизмов движения ДГ в НЧ и ИНЧ диэлектрические свойства сегнетоэлектрических и родственных им материалов на основе анализа вида (формы) ПП. В работе [16] сделана попытка параллельного анализа параметров ПП и количественных вкладов различных механизмов движения ДГ в $\varepsilon_{\text{eff}}^*$ с визуальными наблюдениями переполаризации.

В настоящей работе проведено изучение особенностей вклада ДГ в $\varepsilon_{\text{eff}}^*$ кристалла TGS в электрических полях различной частоты (НЧ и ИНЧ), а также исследована эволюция "сильных" и "слабых" дефектов, взаимодействующих с ДГ, при изменении частоты переполаризующего поля в широком интервале температур, включающем окрестности фазового перехода (ФП).

1. Методика эксперимента и образцы

Экспериментальное изучение и анализ основных особенностей вкладов релаксационного и гистерезисного механизмов движения ДГ в НЧ и ИНЧ значения $\varepsilon'_{\text{eff}}$ и $\varepsilon''_{\text{eff}}$ были осуществлены осциллографическим методом с помощью компьютерной обработки семейства ПП (подобно [17,18]), снятых в синусоидальном электрическом поле с амплитудой $E_0 = 74 \text{ V/cm}$ (средние переполяризующие поля, при которых наблюдается наиболее существенный вклад ДГ в $\varepsilon_{\text{eff}}^*$) на частотах $\nu = 0.05, 0.1, 1, 10$ и 90 Hz в полярной фазе. Определены вклады гистерезисного и релаксационного механизмов движения ДГ в $\varepsilon'_{\text{eff}}$ и $\varepsilon''_{\text{eff}}$ кристалла TGS. Исследуемый образец TGS представлял собой плоскопараллельную пластину Y-срезы толщиной $d = 1.1 \text{ mm}$ с поверхностями, отполированными до оптического качества. На поверхности полярных срезов методом накатывания тонкой фольги были нанесены серебряные электроды площадью $S = 15 \text{ mm}^2$ каждый. Измерения осуществлялись с использованием электронного термостабилизатора с мостовой схемой обратной связи в квазистатическом температурном режиме (выдержка в каждой температурной точке не менее 30 min). Точность поддержания температуры была не хуже 0.05 K , а чувствительность ее измерения — 0.001 K .

2. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Подобно результатам, приведенным в работах [18,19] для кристаллов TGS и DTGS, форма и "размер" ПП исследованных в настоящей работе кристаллов TGS существенно зависят от частоты переполяризующего поля (при неизменной амплитуде этого поля E_0). В рассматриваемом случае, когда измерительное поле $E_0 = 74 \text{ V/cm}$, переключением захватывается существенная часть объема образца. Причем сама эта часть объема кристалла зависит от частоты переполяризующего поля (имеет место частотная дисперсия переключаемого объема кристалла). С достаточной степенью достоверности можно полагать, что аналогично случаю, отмеченному для кристаллов RS [20], при разных исследуемых частотах существует различие во взаимодействии ДГ с дефектами решетки кристалла (происходит трансформация "сильных" дефектов в "слабые" и (или) наоборот). Подобные явления можно ожидать и при исследовании температурных зависимостей вкладов гистерезисного и релаксационного механизмов движения ДГ в $\varepsilon'_{\text{eff}}$ и $\varepsilon''_{\text{eff}}$ при неизменных частоте и амплитуде переполяризующего поля.

Рассмотрим (рис. 1) частотные зависимости вкладов в $\varepsilon'_{\text{eff}}$ (выраженных в процентах) гистерезисного (ε'_g) и релаксационного (ε'_r) механизмов движения ДГ для температур 19.1 и 35.8°C . (Подчеркнем при этом, что зависимости $\varepsilon''_g(T, \nu)$ и $\varepsilon''_r(T, \nu)$ ведут себя аналогичным образом.) Видно, что характер зависимостей $\varepsilon'_g(\nu)$ и $\varepsilon'_r(\nu)$ существенно меняется от $T_1 = 19.1^\circ\text{C}$ к

$T_2 = 35.8^\circ\text{C}$. Так, при T_1 с ростом частоты переключающего поля вклад гистерезисного механизма (ε'_g) движения ДГ в $\varepsilon'_{\text{eff}}$ вначале растет, проходит через пиковый максимум и затем уменьшается. При T_2 все происходит наоборот (рис. 1, *a*). Что же касается вклада релаксационного механизма (ε'_r) движения ДГ в $\varepsilon'_{\text{eff}}$, то он характеризуется противоположными по сравнению с приведенными на рис. 1, *a* зависимостями (рис. 1, *b*).

Представим себе возможную картину происходящего при $T_1 < T_2$. Здесь при самых низких частотах значительная часть "слабых" дефектов, взаимодействующих с ДГ, успевает следовать за ними, когда последние движутся необратимо. В этом случае такие ДГ движутся непрерывно (силы сопротивления им подобны силам вязкого трения) и относительная доля вклада в $\varepsilon_{\text{eff}}^*$ релаксационного механизма движения ДГ больше, чем гистерезисного. При росте частоты некоторые из "слабых" дефектов трансформируются в "средние" (промежуточные), которые не успевают следовать за ДГ, но и не "прикалывают" их "намертво". Срываясь с таких дефектов как с "легких стопоров" при заданной амплитуде переполяризующего поля, ДГ движутся скачкообразно, встречая сопротивление, подобное силам сухого трения. В этом случае происходит рост вклада в $\varepsilon_{\text{eff}}^*$ гистерезисного механизма движения ДГ за счет релаксационного (относительная доля последнего уменьшается). Наконец, при дальнейшем росте ν "сила" некоторой части дефектов возрастает настолько, что они "прикалывают" ДГ "намертво" ("сильные" дефекты). В таком случае часть ДГ, совершая колебания между соседними "прикалывающими" их "сильными" дефектами [21], движется обратимо и вносит "релаксационный вклад" в $\varepsilon_{\text{eff}}^*$. Происходит уменьшение вклада в $\varepsilon_{\text{eff}}^*$ гистерезисного механизма движения ДГ за счет роста релаксационного, что и наблюдается в эксперименте (рис. 1).

При $T_2 > T_1$, когда более существенную роль играет термическая активация, в процессе переполяризации участвует большая часть объема кристалла (и соответственно более значительное число ДГ и взаимодействующих с ними дефектов). При этом часть дефектов, которые при T_1 и соответствующей частоте ν были "сильными", превращается в "средние", а некоторая часть "средних" — в "слабые". В данном случае возможный процесс, происходящий при T_2 , осуществляется следующим образом. При росте частоты ν переключающего поля некоторые "слабые" дефекты превращаются в "средние", а "средние" — в "сильные". Если второй процесс опережает первый, то наблюдается уменьшение вклада гистерезисного механизма движения ДГ в $\varepsilon_{\text{eff}}^*$ и рост вклада в $\varepsilon_{\text{eff}}^*$ релаксационного механизма. Это имеет место на большей части частотной зависимости ε'_g (рис. 1, *a*) и ε'_r (рис. 1, *b*). При достижении ν некоторого предельного значения (обусловленного температурой образца, количеством и качеством содержащихся в нем дефектов, амплитудой переполяризующего поля и др.) первый процесс начинает опережать второй. В этом случае наблюдается рост "гистерезисного вклада" в $\varepsilon_{\text{eff}}^*$ и уменьшение релаксационного (рис. 1, *a, b*).

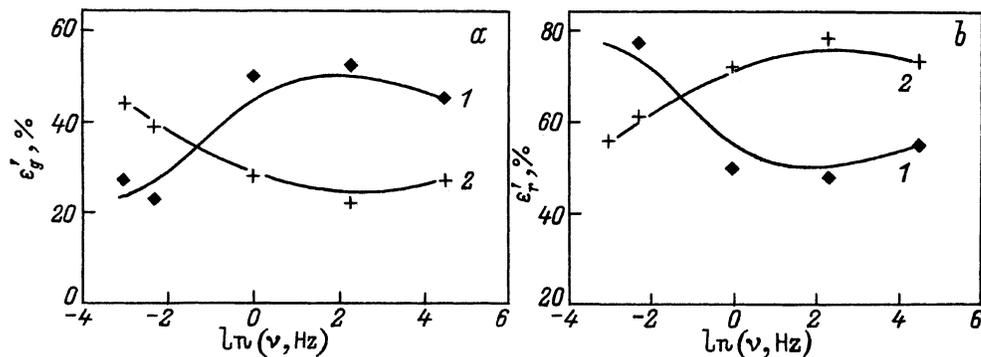


Рис. 1. Частотные зависимости процентных вкладов гистерезисного (а) и релаксационного (b) механизмов движения ДГ в $\varepsilon'_{\text{eff}}$ в синусоидальном электрическом поле с амплитудой $E_0 = 74 \text{ V/cm}$ при температурах 19.1 (1) и 35.8°C (2).

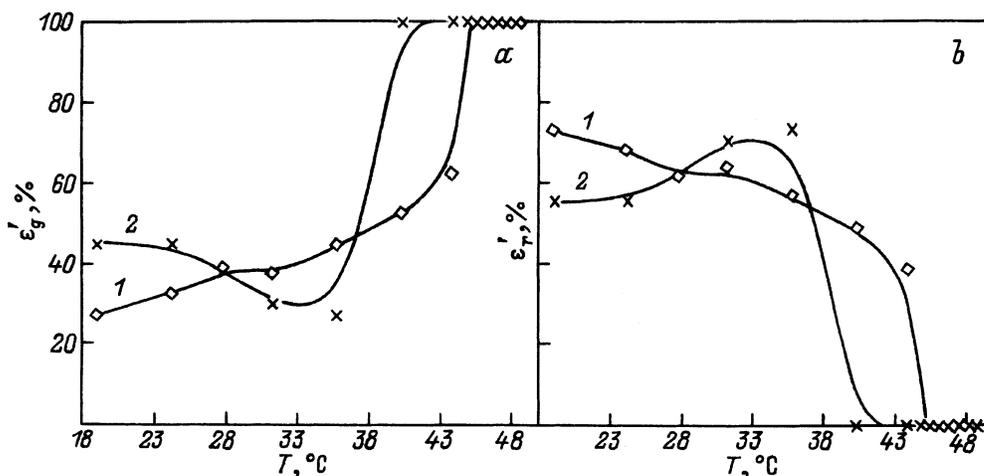


Рис. 2. Температурные зависимости процентных вкладов гистерезисного (а) и релаксационного (b) механизмов движения ДГ в $\varepsilon'_{\text{eff}}$ в синусоидальном электрическом поле с амплитудой $E_0 = 74 \text{ V/cm}$ на частотах 0.05 (1) и 90 Hz (2).

На рис. 2 представлены температурные зависимости вкладов в $\varepsilon'_{\text{eff}}$ (в процентах) гистерезисного (ε'_g) и релаксационного (ε'_r) механизмов движения ДГ. Хорошо видно, что вдали от ФП в образце для всех исследуемых частот преобладающим является релаксационное движение ДГ (более 50%). С увеличением температуры происходит перераспределение механизмов движения ДГ, и при приближении к ФП основным механизмом движения ДГ становится гистерезисный. Проследим, как же может происходить это перераспределение механизмов и как оно зависит от частоты электрического поля.

Из рис. 2 видно, что существует отличие в температурном поведении $\varepsilon_g(T)$ и $\varepsilon_r(T)$ для различных исследуемых частот. Так, для частоты $\nu = 0.05 \text{ Hz}$ характерен непрерывный рост вклада гистерезисного механизма движения ДГ в $\varepsilon'_{\text{eff}}$ при увеличении температуры (обратная картина наблюдается для $\varepsilon'_r(T)$). Это можно объяснить тем, что при очень низких частотах измерительного поля эффективная амплитуда колебаний ДГ (соответственно переполаризующийся объем кристалла) будет значительной даже при комнатной температуре. В этом случае

некоторая часть ДГ, двигаясь необратимо "заметает" значительное число "средних" дефектов, вследствие чего имеет место преимущественно гистерезисный характер движения ДГ (ДГ испытывает сопротивление, подобное сухому трению). Естественно, что с ростом температуры возрастает относительный вклад в $\varepsilon'_{\text{eff}}$ движения таких ДГ.

При более высоких частотах ($\nu = 90 \text{ Hz}$) при сравнительно низких температурах эффективная амплитуда колебания ДГ невелика, и существенная их часть движется обратимо — преимущественно релаксационно (испытывает вязкое трение). Рост температуры обуславливает возрастание лабильности кристаллической решетки и, следовательно, дефектов этой решетки. При этом часть "средних" дефектов превращается в "слабые". Эти (последние) дефекты способны при переполаризации образца следовать за ДГ [20], обеспечивая релаксационный вклад ДГ в $\varepsilon'_{\text{eff}}$. Поэтому до $T \approx 35^\circ\text{C}$ имеет место рост вклада в $\varepsilon'_{\text{eff}}$ релаксационного механизма движения ДГ (обратимого и необратимого релаксационного движения ДГ). При $T > 35^\circ\text{C}$ ДГ движутся в основном

необратимо, внося вклад как в релаксационное, так и в гистерезисное движение ДГ. При этом с увеличением температуры возрастает роль последнего вследствие роста амплитуды колебания ДГ и "заметания" ими большей части "средних" дефектов.

Таким образом, на основании полученных данных можно сделать вывод о перераспределении гистерезисного и релаксационного механизмов движения ДГ, связанных с трансформацией дефектов, при изменении температуры и частоты переполяризующего поля. Подчеркнем при этом, что при подходе к ФП для всех исследуемых частот наблюдались относительный рост гистерезисного механизма и его преобладание над релаксационным вблизи точки ФП, обусловленные значительной долей переполяризующегося объема образца TGS.

Авторы выражают признательность А.С. Сигову за полезные дискуссии.

Список литературы

- [1] Л.А. Шувалов. Изв. АН СССР. Сер. физ. **28**, 660 (1964).
- [2] Дж. Барфут. Введение в физику сегнетоэлектрических явлений. Мир, М. (1970). 352 с.
- [3] С.А. Сонин, Б.В. Струков. Введение в сегнетоэлектричество. Высш. шк. М. (1970). 248 с.
- [4] T. Mitsui, Y. Furuichi. Phys. Rev. **90**, 2, 193 (1953).
- [5] T. Mitsui, Y. Furuichi. Phys. Rev. **95**, 2, 558 (1954).
- [6] В.Э. Рудяк, Л.А. Шувалов, В.Н. Камаев. Изв. АН СССР. Сер. физ. **29**, 943 (1965).
- [7] Э.С. Попов, С.Л. Рапопорт, А.В. Шильников. Изв. АН СССР. Сер. физ. **31**, 1199 (1967).
- [8] А.В. Шильников, Э.С. Попов, С.Л. Рапопорт. Кристаллография **14**, 1028 (1969).
- [9] R.C. Miller, G. Weinreich. Phys. Rev. **117**, 1460 (1954).
- [10] Э.С. Попов, С.Л. Рапопорт. Кристаллография **13**, 2, 278 (1968).
- [11] А.В. Шильников. В сб.: Физика диэлектриков и полупроводников. Волгоград (1970). С. 95.
- [12] А.В. Шильников. Автореф. канд. дис. ВГПИ, Воронеж (1972).
- [13] А.В. Шильников. Автореф. докт. дис. Ин-т физики АН Латв. ССР, Саласпилс (1988). 25 с.
- [14] А.В. Шильников, Н.М. Галиярова, С.В. Горин, Д.Г. Васильев, Л.Х. Вологирова. Изв. АН СССР. Сер. физ. **55**, 3, 578 (1991).
- [15] A.V. Shil'nikov, V.N. Nesterov, A.I. Burkhanov. Ferroelectrics **175**, 145 (1996).
- [16] Л.И. Донцова, Л.Г. Булатова, А.В. Шильников, Н.А. Тихомирова. В сб.: Физика диэлектриков и полупроводников. Волгоград (1986). С. 165.
- [17] A.V. Shil'nikov, V.N. Nesterov, A.P. Pozdnyakov, V.A. Fedorikhin, L.A. Shuvalov. Ferroelectrics **222**, 317 (1999).
- [18] A.V. Shil'nikov, A.P. Pozdnyakov, V.N. Nesterov, V.A. Fedorikhin, R.H. Usakov. Ferroelectrics **223**, 149 (1999).
- [19] А.В. Шильников, Л.А. Шувалов, В.А. Федорихин, А.П. Поздняков, А.В. Сопит. ФТТ **41**, 6, 1073 (1999).
- [20] R. Abe. Jap. J. Appl. Phys. **3**, 5, 243 (1964).
- [21] А.В. Шильников. Изв. АН СССР. Сер. физ. **51**, 10, 1726 (1987).