

Температурное и временное поведение параметров доменной структуры кристаллов триглицинсульфата вблизи фазового перехода

© С.Н. Дрождин, О.М. Голицына

Воронежский государственный университет,
Воронеж, Россия

E-mail: drozhdin@phys.vsu.ru

Представлены результаты исследования временного и температурного поведения параметров доменной структуры чистых и дефектных (α -аланин, хром, фосфор) кристаллов триглицинсульфата, выявленного при наблюдении доменной структуры методом атомной силовой микроскопии пьезоотклика. С помощью компьютерной обработки изображений доменной структуры исследованных кристаллов получены временные релаксационные зависимости общего периметра доменных границ, скорости бокового движения доменных стенок и коэффициента статической униполярности. Получены температурные зависимости указанных параметров вблизи точки Кюри. Проводится сравнение с литературными данными, а также с собственными результатами измерений диэлектрической проницаемости тех же образцов в аналогичном температурно-временном режиме.

1. Введение

Анализ литературных данных [1–13] по изучению процессов формирования доменной структуры кристаллов триглицинсульфата (ТГС) с применением различных методов ее визуализации показывает следующее:

1) доменная структура, возникающая сразу после перевода кристалла в сегнетоэлектрическую фазу, независимо от ее начального состояния является существенно нестабильной и испытывает достаточно длительную эволюцию к квазиравновесному состоянию, которое характеризуется образованием более крупных доменов и уменьшением общего числа доменных стенок;

2) согласно результатам разных авторов, количественные закономерности указанной эволюции существенно различаются, что, по-видимому, обусловлено различием применявшихся методик визуализации, самих исследованных кристаллов, видов и интенсивностей воздействия на кристалл в параэлектрической фазе, условий перевода кристалла через точку Кюри и температур, при которых проводились наблюдения, а также параметров, для которых были установлены эти закономерности;

3) отсутствуют надежные корреляции между характером наблюдаемых во времени изменений доменной структуры и поведением основных макроскопических параметров кристалла: пьезоэлектрического и пьезоэлектрического коэффициентов, диэлектрической проницаемости, диэлектрических потерь, переполяризационных характеристик, величины макроскопической поляризации;

4) роль структурных дефектов в кинетике доменной структуры лишь отмечалась как влияющий фактор, но детально не была изучена, поскольку все исследования проводились преимущественно на номинально чистых кристаллах.

В настоящей работе исследована возникающая при фазовом переходе эволюция доменной структуры кристаллов ТГС — как номинально чистых разного качества, так и содержащих дефекты (α -аланин, хром,

фосфор, дефекты рентгеновского облучения); найдены временные и температурные зависимости суммарного периметра доменных границ L , скорости бокового движения доменных стенок V , коэффициента статической униполярности φ ; измерены временные и температурные зависимости низкочастотной диэлектрической проницаемости для тех же образцов и в тех же режимах, в которых проводились наблюдения доменной структуры.

2. Методика эксперимента

Визуализация доменных картин проводилась методом атомной силовой микроскопии (АСМ) пьезоотклика в контактном режиме (микроскоп Solver P47 Pro, кантилевер NSG 11/TiN). Образцы в виде полярных сколов исследуемых кристаллов переводились в парафазу, выдерживались при температуре 55°C и охлаждались со скоростью 10°C/min до заданной температуры ниже температуры Кюри T_c , при которой затем наблюдалась временная эволюция свежесформированной доменной структуры. Для проведения диэлектрических измерений на образцы в вакууме напылялись серебряные электроды, а сами измерения проводились мостовым методом (мост Tesla BM-484) на частоте 1.594 kHz в поле $\sim 3 \text{ V} \cdot \text{cm}^{-1}$. Точность стабилизации температуры во всех экспериментах составляла $\pm 0.5 \text{ K}$. Расчеты параметров доменной структуры осуществлялись с помощью программного пакета "Nova®".

3. Экспериментальные результаты

На рис. 1 приведены фрагменты ($40 \times 40 \mu\text{m}$) изменяющихся доменных картин исследованных кристаллов ТГС при температуре $T = 45^\circ\text{C}$. Видно, что для всех изученных кристаллов тенденция изменения доменной структуры со временем одинакова: происходит ее укрупнение.

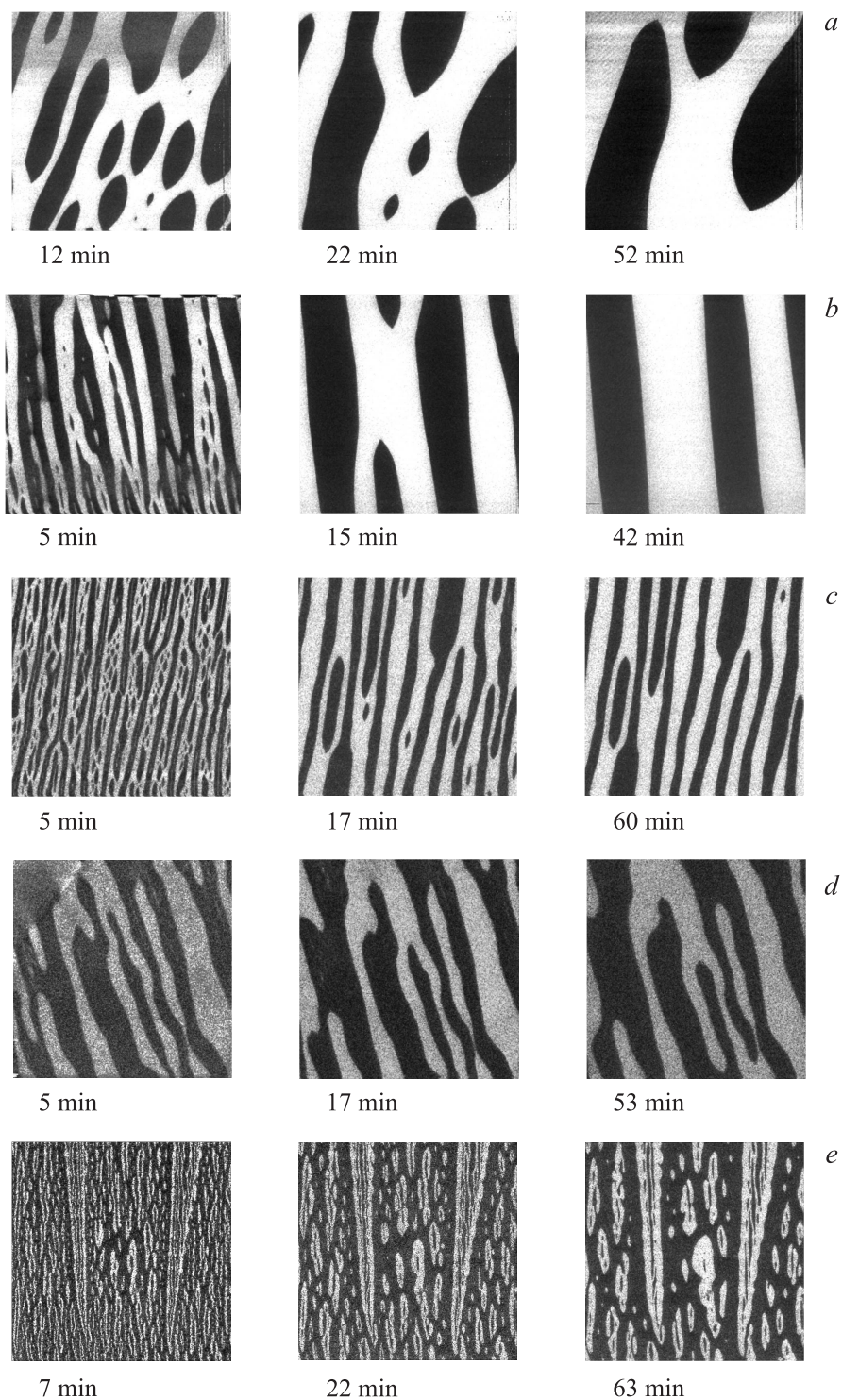


Рис. 1. Доменные картины $40 \times 40 \mu\text{m}$, наблюдавшиеся при $T = 45^\circ\text{C}$ через разное время после прохождения фазового перехода для кристаллов ТГС: номинально чистого толщиной 0.05 (a) и 0.15 см (b), с примесью фосфора (c), с примесью хрома (d), с примесью L, α -аланина (e).

В аналогичных исследованиях других авторов предметом анализа служили разные величины, найденные по полученным изображениям доменной структуры.

1. Пространственная корреляционная функция $C(r, t) = \langle S(r, t)S(0, t) \rangle$ [8–12], где $S(r, t) = +1$ или -1

в зависимости от знака домена, в котором находится точка с координатой r .

2. Средний размер домена, в качестве которого выступает „характеристическая длина“ $L_{\text{ch}}(t)$, определяемая как расстояние, на котором корреляционная функция

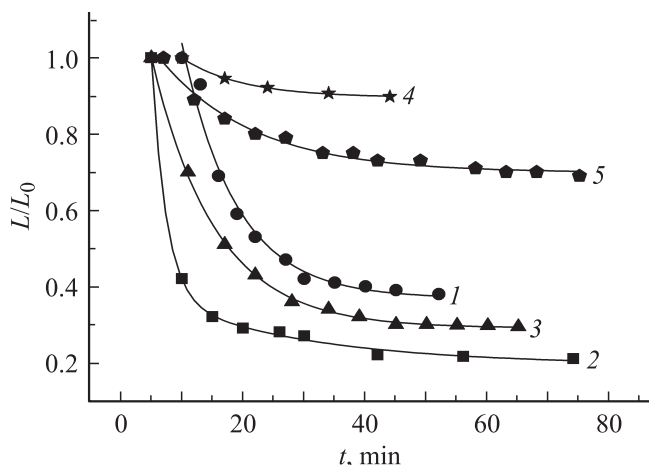


Рис. 2. Временные зависимости приведенного периметра доменных границ различных кристаллов. 1 — ТГС (0.05 см), 2 — ТГС (0.15 см), 3 — ТГС + Р, 4 — ТГС + Cr, 5 — ТГС + L, α -аланин. $T = 45^\circ\text{C}$. Точки — экспериментальные данные, сплошные линии — аппроксимирующие экспоненциальные зависимости.

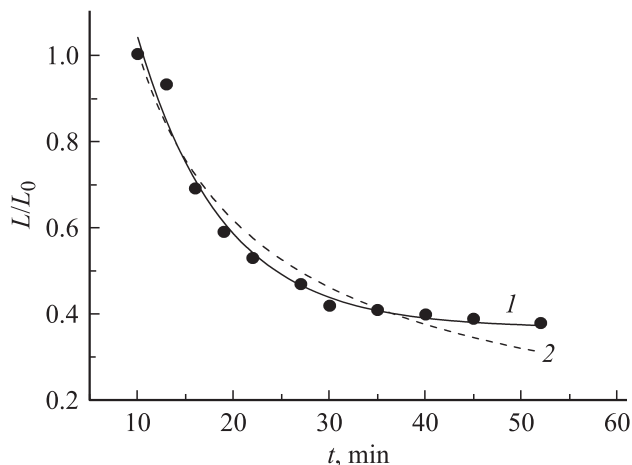


Рис. 3. Временная зависимость приведенного периметра доменных границ кристалла номинально чистого ТГС (0.05 см) при $T = 45^\circ\text{C}$. Точки — экспериментальные данные. Линия 1 — экспоненциальная зависимость, линия 2 — степенная зависимость.

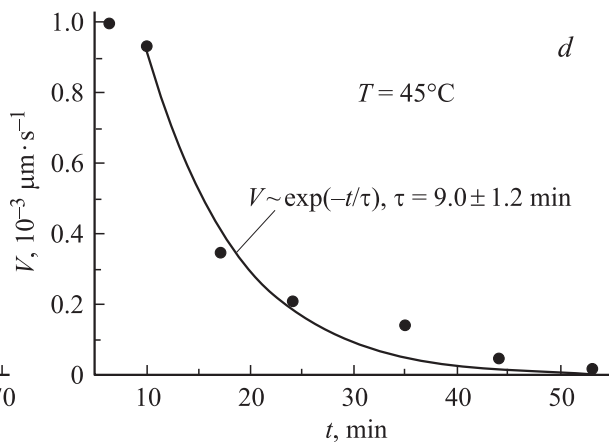
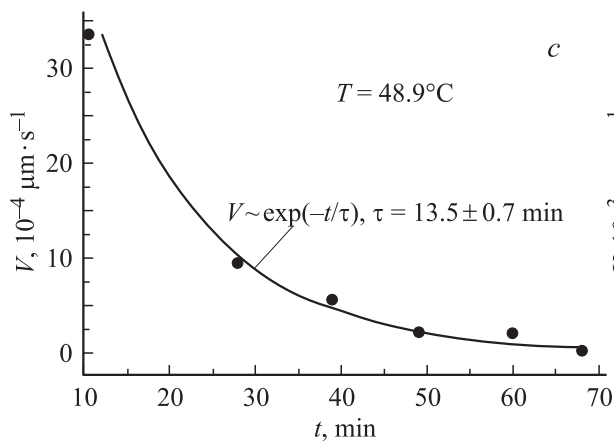
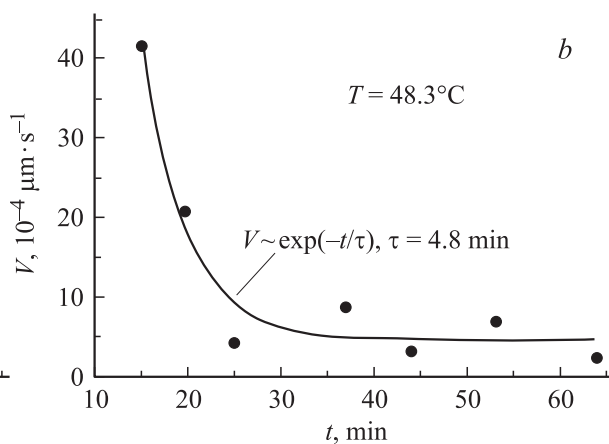
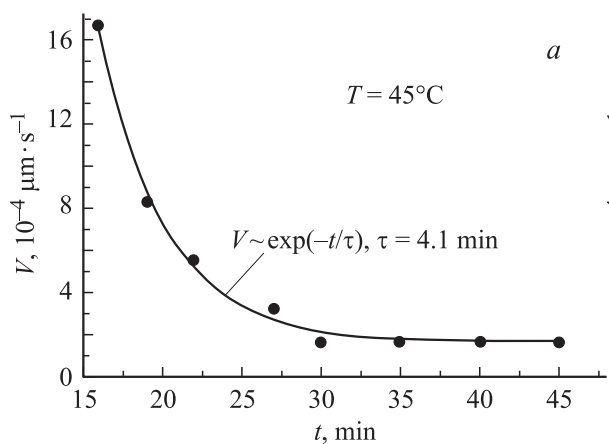


Рис. 4. Временные зависимости скорости бокового движения доменных стенок в кристаллах номинально чистого ТГС (a, b), и в кристаллах ТГС, легированных L, α -аланином (c) и хромом (d). Точки — экспериментальные данные, линии — аппроксимирующие функции.

спадают до половины своего начального значения при $r = 0$: $C\{r = L(t), t\} = 1/2$ для заданного момента времени t . Было показано, что $L_{ch}(t) \sim (t - t_0)^{-\eta}$, где показатель степени $\eta \cong 0.3$ отвечает системе с консервативным параметром порядка.

3) Равновесная плотность доменных стенок N , для которой в работах [2–7] были установлены законы временного поведения — гиперболический и логарифмический. Температурная зависимость N , как было показано в [13], имеет вид $N \sim \Theta^{-\eta}$, где $\Theta = (T_c - T)/T_c$, а показатель степени $\eta = 0.54$, что сильно отличается от значения $\eta = 0.25$, предсказываемого теорией среднего поля [1].

4. Полный периметр доменных стенок L , согласно результатам [10,11], на начальной стадии процесса укрупнения доменной структуры убывает со временем по степенному закону $L(t) \sim (t - t_0)^\eta$ (где $\eta = -0.3$), который затем сменяется логарифмическим $L(t) \sim [\ln(t/t_0)]^4$, что связывается с пиннингом доменных границ.

Мы выбрали в качестве основного параметра полный периметр доменных границ. Ведущим мотивом такого выбора явился тот факт, что измеряемая величина диэлектрической проницаемости ТГС $\epsilon_{22}(T)$, являющаяся суммой индуцируемой и доменной компонент $\epsilon_{22}(T) = \epsilon_{22}^{ind}(T) + \epsilon_{22}^{dom}(T)$, определяется преимущественно второй из них. Согласно [14], при $T < 47^\circ\text{C}$ ϵ_{22}^{ind} составляет лишь шестую часть ϵ_{22}^{dom} , а в интервале $47^\circ\text{C} - T_c$ — еще меньше. Поскольку абсолютная величина ϵ_{22}^{dom} пропорциональна общей длине доменных стенок (и спонтанной поляризации P_s), температурные и временные зависимости периметра доменных границ можно сравнить с соответствующими зависимостями диэлектрической проницаемости, полученными на тех же образцах.

На рис. 2 представлены временные зависимости приведенного периметра доменных границ (периметра, нормированного на его начальное значение L_0) для исследованных кристаллов.

Полученные экспериментальные зависимости во всех случаях наилучшим образом описываются экспонентой $y(t) = y_0 + A \exp(-t/\tau)$, за исключением кристалла ТГС большой толщины, для которого эта зависимость описывается двумя экспонентами: $y(t) = y_0 + A_1 \exp(-t/\tau_1) + A_2 \exp(-t/\tau_2)$. Степенного закона изменения периметра доменных границ со временем не наблюдалось, что отчетливо видно из рис. 3, где для сравнения приведены экспоненциальная и степенная ($L/L_0 \sim t^\eta$) аппроксимации экспериментальной временной зависимости приведенного периметра для номинально чистого ТГС.

Экспоненциальные времена релаксации τ для исследованных кристаллов оказались одного порядка: 8–15 min, но какой-то закономерности в их величине в зависимости от дефектности кристалла не обнаружено; этот вопрос требует отдельного исследования.

Временные зависимости скорости бокового движения доменных стенок представлены на рис. 4 для кристаллов

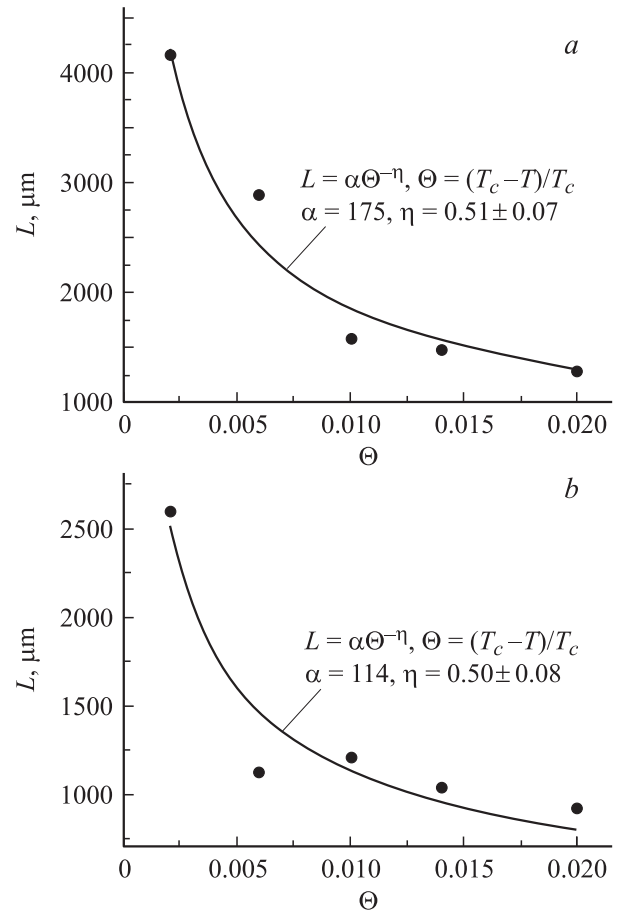


Рис. 5. Температурные зависимости периметра доменных границ номинально чистого ТГС через 25 (а) и 60 min (b) после перевода образца в сегнетоэлектрическую фазу.

номинально чистого ТГС и кристаллов с примесями аланина и хрома.

В работе [5] был исследован характер временных зависимостей скорости v самопроизвольного движения доменных стенок в кристалле ТГС, который является весьма сложным и различается не только для разных доменов, но и для разных концов одного и того же домена. Были выделены три основных вида зависимости $v(t)$: 1) скорость сначала постоянна, а затем уменьшается; 2) скорость только уменьшается со временем; 3) скорость сначала растет, а затем уменьшается. Второй тип зависимости $v(t)$ наблюдается при наличии заметного взаимодействия стенок с дефектами с самого начала движения, в этом случае скорость убывает со временем по логарифмическому закону [5]: $v = v_0 - A \lg t$. Однако из рис. 4 видно, что и в чистых, и в примесных кристаллах ТГС, когда трудно предположить отсутствие взаимодействия стенок с дефектами, наблюдается единый — экспоненциальный — тип зависимости $V(t)$. При этом, как следует из рис. 1, а, b, при приближении к точке Кюри скорость движения стенки возрастает, в то время как характерное время релаксации практически не изменяется.

На рис. 5 приведены экспериментальные температурные зависимости периметра доменных границ номинально чистого ТГС и их аппроксимация степенной функцией $L \sim \Theta^{-\eta}$. Видно, что показатель степени, определяющий данные температурные зависимости, хорошо совпадает со значением, найденным в [13] для аналогичной зависимости плотности N доменных стенок. Считая, что обе эти величины (L и N) определяют величину доменной составляющей диэлектрической проницаемости кристаллов ТГС, мы измерили на образцах, использованных для получения АСМ-изображений доменной структуры, температурные зависимости диэлектрической проницаемости в режиме охлаждения с переводом образца через точку фазового перехода. В этом случае, как видно из рис. 6, a , доменная составляющая ε_{22} существенно выше, чем при измерении зависимости $\varepsilon(T)$ при нагревании. Этот эффект тем сильнее, чем выше качество кристалла, и может совершенно отсутствовать в кристаллах с дефектами (рис. 6, b).

На рис. 7 на примере номинально чистого ТГС показана типичная для всех исследованных кристаллов зависимость $\varepsilon(\Theta)$, полученная в режиме охлаждения из парафазы. Видно, что степенная функция значительно хуже, чем экспоненты, описывает полученные экспери-

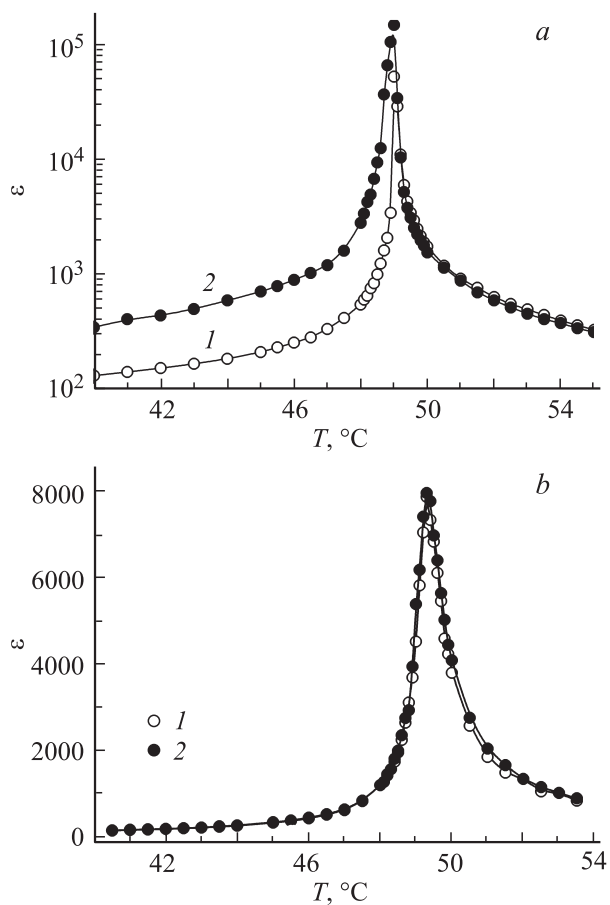


Рис. 6. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости кристаллов чистого ТГС (a) и ТГС + L , α -аланин (b), измеренные при нагревании (1) и при охлаждении (2).

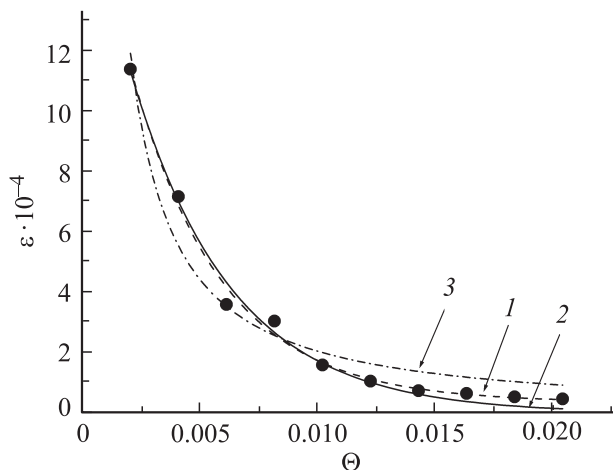


Рис. 7. Зависимость диэлектрической проницаемости, измеренной при охлаждении, от приведенной температуры для чистого кристалла ТГС. Точки — экспериментальная зависимость, линии: 1 — экспонента, 2 — две экспоненты, 3 — степенная функция.

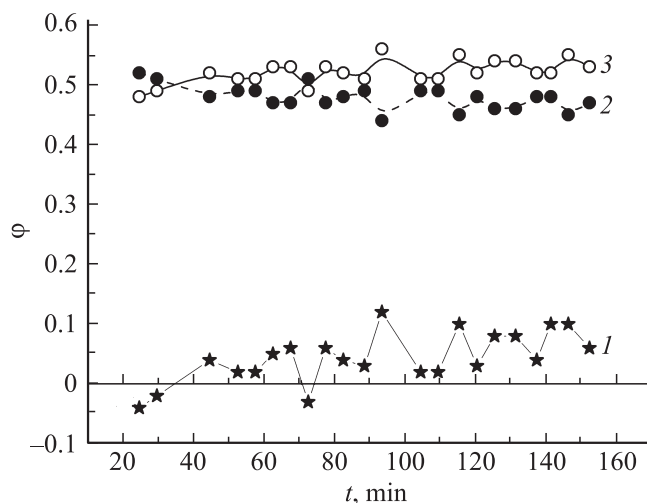


Рис. 8. Временные зависимости удельных площадей доменов противоположного знака и коэффициента статической униполярности номинально чистого ТГС при $\Delta T_c = 0.5$ К. 1 — $\varphi(t)$, 2 — $\varphi^+(t)$, 3 — $\varphi^-(t)$.

ментальные зависимости. Разброс значений показателя степенной функции η составил от -0.25 для дейтерированного ТГС до -2.75 для чистого ТГС высокого качества ($\varepsilon_{\max} \sim 3 \cdot 10^5$). Это указывает на отсутствие полного и однозначного соответствия между поведением периметра доменных границ и диэлектрической проницаемости.

Временные зависимости удельных площадей доменов противоположного знака: $\varphi^+ = S^+/S$ и $\varphi^- = S^-/S$, а также коэффициента статической униполярности $\varphi = (S^+ - S^-)/S$, где S — площадь полярного среза образца, представленные на рис. 8, подтверждают вывод работ [8–10] о консервативности исследуемой системы.

Список литературы

- [1] М. Лайнс, А. Гласс. Сегнетоэлектрики и родственные им материалы. Мир, М. (1981). 763 с.
- [2] Ф. Моравец, В.П. Константинова. Кристаллография **13**, 284 (1968).
- [3] В.П. Константинова, Я. Станковская. Кристаллография **16**, 158 (1971).
- [4] K. Dabrowska, W. Daszczyńska, A. Jaskiewicz. Acta Phys. Pol. A **51**, 539 (1977).
- [5] J. Fousek. Jpn. J. Appl. Phys. **6**, 950 (1967).
- [6] Л.И. Донцова. Доменная структура и процессы 180° переполаризации модельных сегнетоэлектриков. Докт. дис. Воронеж (1991). 460 с.
- [7] Л.И. Донцова, Э.С. Попов. Изв. АН СССР. Сер. физ. **39**, 854 (1975).
- [8] N. Tomita, H. Orihara, Y. Ishibashi. J. Phys. Soc. Jpn. **58**, 1190 (1989).
- [9] H. Orihara, N. Tomita, Y. Ishibashi. Ferroelectrics **95**, 45 (1989).
- [10] V. Likodimos, M. Labardi, M. Allergini. Phys. Rev. B **61**, 14440 (2000).
- [11] V. Likodimos, M. Labardi, X.K. Orlik, L. Pardi, M. Allergini. Phys. Rev. B **63**, 064104 (2001).
- [12] V. Likodimos, M. Labardi, M. Allergini. Phys. Rev. B **66**, 024104 (2002).
- [13] E.Z. Luo, Z. Xie, J.B. Xu, I.H. Wilson. Phys. Rev. B **61**, 203 (2000).
- [14] А.М. Лотонов, В.К. Новик, Н.Д. Гаврилова ФТТ **51**, 1338 (2009).