

УДК 538.956

СПОНТАННАЯ ЭВОЛЮЦИЯ ДОМЕННОЙ СТРУКТУРЫ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ РЕЛАКСАЦИЯ В КРИСТАЛЛАХ ТРИГЛИЦИНСУЛЬФАТА И СЕГНЕТОВОЙ СОЛИ

© 2019 г. О. М. Голицына¹, С. Н. Дрождин¹, *

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
“Воронежский государственный университет”, Воронеж, Россия

*E-mail: drozhdin@phys.vsu.ru

Поступила в редакцию 12.11.2018 г.

После доработки 29.03.2019 г.

Принята к публикации 27.05.2019 г.

Кратковременный отжиг в параэлектрической фазе вызывает в сегнетоэлектрической фазе кристаллов триглицинсульфата и сегнетовой соли экспоненциальное уменьшение диэлектрической проницаемости, связанное со спонтанным укрупнением неравновесной доменной структуры этих кристаллов. Введение в кристалл ТГС радиационных или примесных дефектов ускоряет процессы диэлектрической релаксации с их локализацией только вблизи T_C .

DOI: 10.1134/S0367676519090060

ВВЕДЕНИЕ

К настоящему времени в литературе практически отсутствуют данные о самопроизвольной релаксации диэлектрического отклика сегнетоэлектриков, в том числе и модельных, которая связана исключительно со спонтанной эволюцией неравновесной доменной структуры, возникающей при фазовом переходе этих кристаллов. В настоящей работе исследовалась низкочастотная диэлектрическая релаксация кристаллов триглицинсульфата и сегнетовой соли вблизи фазового перехода, стимулированная в отсутствие внешних электрических полей только переводом из параэлектрической фазы в сегнетоэлектрическую.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ

Исследовались кристаллы ТГС: номинально чистый; подвергнутый рентгеновскому облучению CuK_α – ХРТГС (энергия 30 кэВ, экспозиционная мощность дозы $N_D = 240 \text{ кР} \cdot \text{ч}^{-1}$; кристалл облучался последовательно с шагом дозы 24 кР; измерения выполнялись спустя 180–200 ч после каждого акта облучения); с примесью L, α -аланина – АТГС (10% L, α -аланина в растворе, разные значения внутреннего поля $E_{\text{вн}}$), а также кристалл сегнетовой соли – СС.

После длительного хранения в разомкнутом состоянии при комнатной температуре на рабочую поверхность образцов ТГС полярного скола и

Х-среза сегнетовой соли размерами $5 \times 5 \times 1 \text{ мм}^3$ напылялись в вакууме серебряные электроды.

Диэлектрическая проницаемость ϵ определялась из значений электрической емкости C , измеренной в слабом переменном электрическом поле с амплитудой 0.1 В на частоте 1000 Гц с помощью измерителя импеданса Wayne Kerr WK 4270. Погрешность определения ϵ не превышала 5%. Температура измерялась электронным термометром ЛТ-300 с точностью $\pm 0.01^\circ\text{C}$.

“Состаренные” образцы ТГС нагревались от комнатной температуры $T \approx 20^\circ\text{C}$ до $T \approx 60^\circ\text{C}$ и при этой температуре выдерживались ~ 30 мин, после чего охлаждались со скоростью ~ 10 град/мин до температуры $T = 51^\circ\text{C}$. Далее скорость охлаждения уменьшалась до $\sim 0.1^\circ \text{ мин}^{-1}$, чтобы время стабилизации заданной температуры измерения $T_{\text{изм}}$ было минимальным. Образцы сегнетовой соли переводились в параэлектрические фазы с последующей 20-минутной выдержкой при температурах, соответственно, -24 и $+30^\circ\text{C}$, после чего возвращались к заданным температурам измерения внутри сегнетоэлектрической фазы со скоростью $\sim 0.1^\circ \text{ мин}^{-1}$.

Времена первого и всех последующих измерений временных зависимостей диэлектрической проницаемости $\epsilon(t)$ отсчитывались от момента времени t_0 , соответствующего стабилизации заданной температуры $T_{\text{изм}}$. Измерения заканчивались, когда изменения ϵ не превышали погрешности определения этой величины.

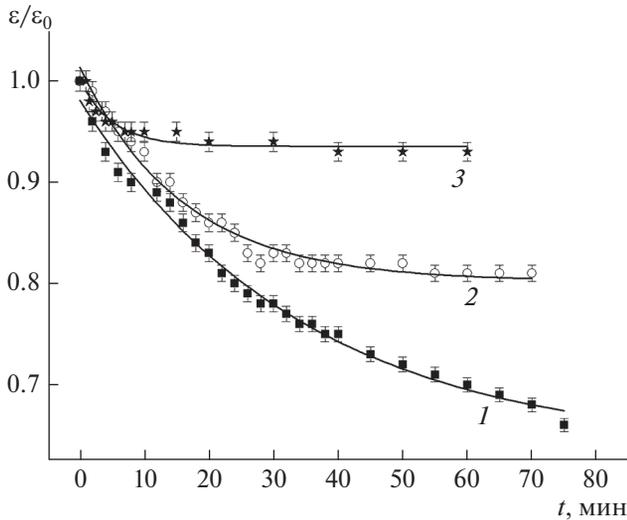


Рис. 1. Зависимости $(\epsilon/\epsilon_0)(t)$ при $T = 48.5^\circ\text{C}$ для кристаллов: 1 – номинально чистый ТГС; 2 – подвергнутый рентгеновскому облучению ТГС, $D = 72$ кР; 3 – кристалл АТГС. Точки – экспериментальные значения, линии – аппроксимирующие кривые, $\epsilon_0 = \epsilon(t_0)$.

Внутреннее поле кристаллов АТГС определялось по петлям диэлектрического гистерезиса на частоте $f = 50$ Гц при комнатной температуре.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Измеряемая величина ϵ кристалла ТГС есть сумма решеточной и доменной компонент: $\epsilon_{\text{изм}} = \epsilon_{\text{реш}} + \epsilon_{\text{дом}}$, при этом компонента $\epsilon_{\text{дом}}$, связанная с совокупным вкладом доменных стенок, осциллирующих в слабом переменном измерительном поле, значительно превосходит $\epsilon_{\text{реш}}$. [1]. Поэтому можно считать, что релаксационное поведение $\epsilon_{\text{изм}}$ определяется временным изменением доменной структуры [2, 3].

Исследования релаксационного поведения ϵ проводились при температурах в интервале $\Delta T_C = 3^\circ\text{C}$. Когда этих температур достигали при нагревании “состаренного” образца ТГС, изменения ϵ не наблюдались, поскольку доменные стенки, закрепленные системой стабильных ростовых (естественных или искусственно введенных) дефектов, практически не осциллируют в слабом электрическом поле. После быстрого перевода образца из параэлектрической фазы в сегнетоэлектрическую значения $\epsilon_{\text{изм}}$ намного превосходят исходные вследствие появления у “омоложенных” образцов значительной доменной составляющей [2, 3]. Со временем при постоянной температуре значения $\epsilon_{\text{изм}} \approx \epsilon_{\text{дом}}$ уменьшаются, отражая релаксационное поведение образовавшейся доменной структуры (рис. 1).

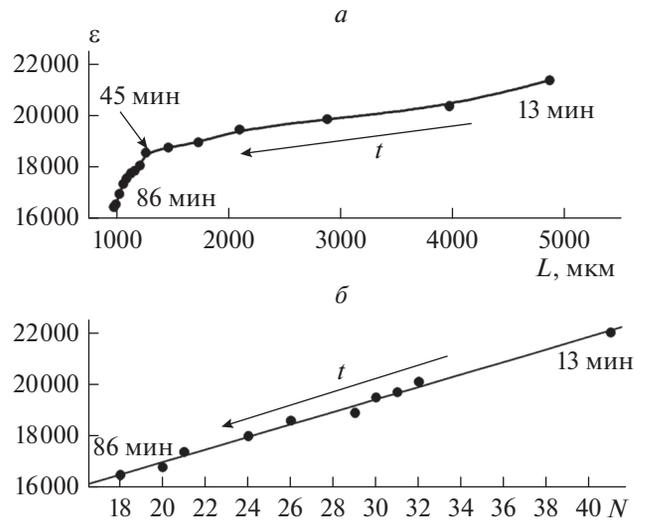


Рис. 2. Зависимость низкочастотной диэлектрической проницаемости номинально чистого кристалла ТГС от полного периметра доменных границ – (а) и от полного числа доменов – (б) на поверхности полярного среза площадью 50×50 мкм² при $\Delta T_C = 0.3^\circ\text{C}$ для разных моментов времени.

Возникшая при фазовом переходе очень мелкая неравновесная доменная структура, эволюционируя к квазиравновесному состоянию, трансформируется: происходит ее укрупнение, уменьшение числа и полного периметра доменных стенок [3], что приводит к снижению $\epsilon_{\text{дом}}$ и, соответственно, $\epsilon_{\text{изм}}$. На рис. 2 показаны связи диэлектрической проницаемости $\epsilon_{\text{изм}}$ с полным периметром L доменных границ (рис. 2а) и полным числом доменов N (рис. 2б) при удалении от T_C на 0.3°C для разных моментов времени после прохождения фазового перехода.

Видно, что укрупнение доменной структуры, приводящее к уменьшению числа доменов и периметра доменных границ, сопровождается спадом значений $\epsilon_{\text{изм}} \approx \epsilon_{\text{дом}}$. При этом связь $\epsilon - L$, линейная в начальные моменты времени (примерно до 45 мин), становится затем существенно нелинейной, что связано, вероятно, с закреплением части доменных стенок на дефектах и их выключением из процессов локальной переполяризации. В то же время связь $\epsilon - N$ остается линейной во всем исследованном временном интервале.

Зависимости $\epsilon(t)$ в рассматриваемом температурном интервале (рис. 1) наилучшим образом описываются экспоненциальной функцией

$$\epsilon(t) = \epsilon_0 + A \exp(-t/\tau), \quad (1)$$

из которой были рассчитаны значения времени релаксации τ для всех исследуемых кристаллов ТГС. В номинально чистом ТГС с приближением к T_C значения τ увеличиваются (рис. 3).

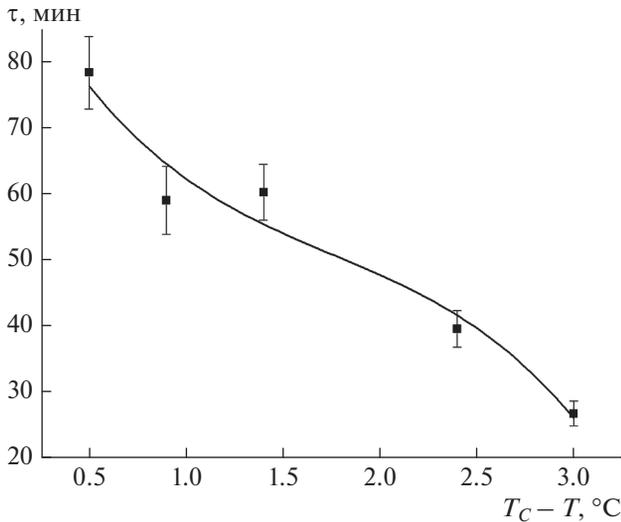


Рис. 3. Температурная зависимость времени релаксации τ для номинально чистого ТГС.

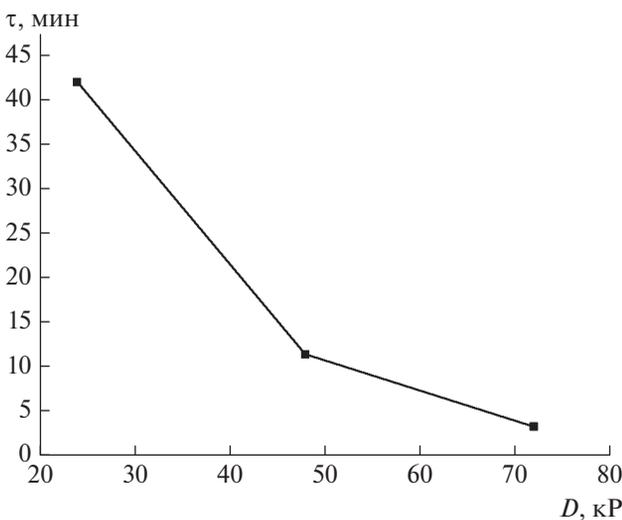


Рис. 4. Зависимость времени релаксации τ от дозы облучения D кристалла ТГС при $T = 48.5^\circ\text{C}$.

Наблюдаемое температурное поведение τ обусловлено, вероятно, особенностями состояния доменной структуры в рассматриваемом температурном интервале: доменная структура вблизи T_C мелкая, следовательно, здесь больше доменных стенок – релаксаторов с большим суммарным периметром и с большей шириной, вследствие чего они слабее взаимодействуют с дефектами, обеспечивающими затухание процессов локального переключения; здесь влияет и малое коэрцитивное поле, облегчающее процесс локальной пристеночной переполаризации. Перечисленные факторы, по-видимому, и способствуют росту длительности релаксационного процесса при $T \rightarrow T_C$.

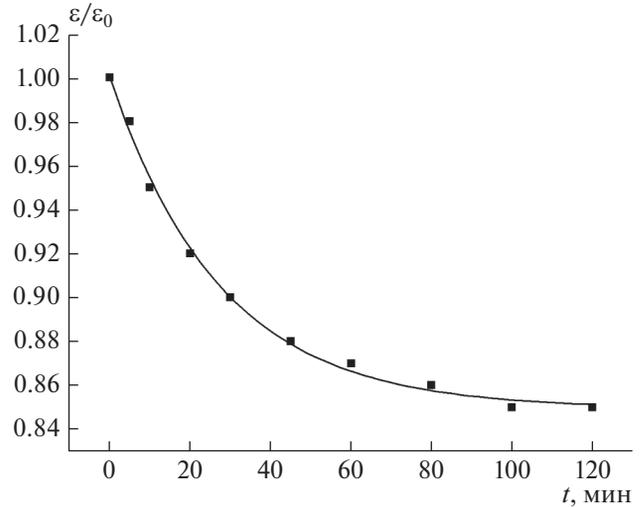


Рис. 5. Релаксационная зависимость $(\epsilon/\epsilon_0)(t)$ кристалла сегнетовой соли при $T = -16.9^\circ\text{C}$. Точки – экспериментальные данные, линия – аппроксимирующая экспоненциальная зависимость, $\epsilon_0 = \epsilon(t_0)$.

Введение радиационных дефектов, закрепляющих доменные стенки, ожидаемо приводит к подавлению наблюдаемых релаксационных процессов (рис. 1, кривая 2) [4], тем более сильному, чем выше доза облучения D , и, следовательно, концентрация радиационных дефектов (рис. 4).

В кристалле с примесными дефектами (АТГС) длительность релаксационных изменений ϵ также значительно сокращается по сравнению с беспримесным ТГС (рис. 1, кривая 3) и значения τ коррелируют со значениями внутреннего поля $E_{\text{вн}}$ (табл. 1), величина которого определяется локальной концентрацией примеси в кристалле. Из табл. 1 следует, что с ростом поля $E_{\text{вн}}$ значения τ понижаются. В кристалле АТГС зависимость $\tau(T)$ слабая, но с приближением к T_C значения τ возрастают.

В сегнетовой соли релаксационный отклик доменной структуры наблюдается вследствие перевода кристалла в сегнетоэлектрическую фазу, как через верхнюю T_{C2} , так и через нижнюю T_{C1} точку Кюри (рис. 5), и также описывается экспонентой (1).

Таблица 1

$T_C - T, ^\circ\text{C}$	τ, min	
	$E_{\text{вн}} = 500, \text{В} \cdot \text{см}^{-1}$	$E_{\text{вн}} = 1440, \text{В} \cdot \text{см}^{-1}$
1.4	1.5 ± 0.1	0.9 ± 0.1
0.9	2.1 ± 0.1	1.2 ± 0.1
0.6	1.9 ± 0.1	0.9 ± 0.1
0.3	2.3 ± 0.1	1.6 ± 0.1

Таблица 2

	$T, ^\circ\text{C}$	$\tau, \text{мин}$
$T_{C1} = -18^\circ\text{C}$	-16.9	242
	-15.3	1.2
$T_{C2} = +2^\circ\text{C}$	+23.5	22.8
	+20.5	16.9

Рассчитанные значения времени релаксации τ вблизи обеих точек Кюри представлены в табл. 2. Видно, что время релаксации τ вблизи T_{C1} больше, чем около T_{C2} , что определяется различным характером динамики доменной структуры кристалла СС в рассматриваемых температурных интервалах [5, 6].

ВЫВОДЫ

1. Кратковременная выдержка (температурный отжиг) в параэлектрической фазе вызывает в кристаллах ТГС и сегнетовой соли при постоянной температуре $T < T_C$ экспоненциальное уменьшение во времени диэлектрической проницаемости ϵ , причиной которого является спонтанная эволюция (укрупнение) неравновесной доменной структуры этих кристаллов.

2. Введение в кристалл ТГС радиационных (рентгеновское облучение) или примесных (молекулы L, α -аланина) дефектов ускоряет процессы диэлектрической релаксации с их локализацией только вблизи T_C . Увеличение концентрации дефектов усиливает этот эффект.

3. Время релаксации τ для всех исследованных кристаллов растет при $T \rightarrow T_C$, а наиболее заметно этот рост проявляется в номинально чистом ТГС. Причиной такого поведения являются особенности состояния и эволюционной кинетики доменной структуры при температурах вблизи T_C .

4. В кристалле сегнетовой соли абсолютные значения τ вблизи нижней точки Кюри больше, чем вблизи верхней, что является следствием разнотипной релаксационной динамики доменной структуры вблизи нижней и верхней точек Кюри.

5. Рост значений τ при $T \rightarrow T_C$ показывает, что в непосредственной близости к точкам Кюри процессы релаксации доменной структуры в кристаллах группы ТГС и в сегнетовой соли не описываются уравнением Аррениуса.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лотонов А.М., Новик В.К., Гаврилова Н.Д. // ФТТ. 2009. Т. 51. № 7. С. 1338.
2. Дрождин С.Н., Голицына О.М. // ФТТ. 2012. Т. 54. С. 853; Drozhdin S.N., Golitsyna O.M. // Phys. Sol. St. 2012. V. 54. № 5. P. 905.
3. Голицына О.М., Гречкина М.В., Дрождин С.Н., Чулакова В.О. // Конд. среды и межфазные границы. 2016. Т. 18. № 4. С. 494.
4. Голицына О.М., Камышева Л.Н., Дрождин С.Н. // ФТТ. 1998. Т. 40. № 1. С. 116.
5. Шильников А.В., Галиярова Н.М., Поздняков А.П. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2003. Т. 67. № 8. С. 1113.
6. Голицына О.М., Дрождин С.Н., Никишина А.И. // ФТТ. 2007. Т. 49. № 10. С. 1862; Golitsyna O.M., Drozhdin S.N., Nikishina A.I. // Phys. Sol. St. 2007. V. 49. № 10. P. 1953.