

ЭВОЛЮЦИЯ НЕСОРАЗМЕРНОЙ СВЕРХСТРУКТУРЫ КРИСТАЛЛА СО ВРЕМЕНЕМ ВБЛИЗИ СТРУКТУРНОГО ПЕРЕХОДА В ОДНОРОДНУЮ ФАЗУ

В.В.Гладкий, В.А.Кириков, Е.С.Иванова

Институт кристаллографии РАН

117333 Москва, Россия

Поступила в редакцию 30 июня 1993 г.

После переработки 3 сентября 1993 г.

Экспериментально определен закон эволюции солитонной системы в несоразмерной фазе сегнетоэлектрика, переведенной скачком в неравновесное состояние: аномальная диэлектрическая восприимчивость и соответствующее ей межсолитонное расстояние изменяются со временем логарифмически. Закон качественно согласуется с представлениями о релаксации неоднородной системы о термоактивационном процессе, определяемом эффектами метастабильности.

Несоразмерная структура, или несоразмерная фаза в сегнетоэлектриках представляет собой яркий и удобный для исследования пример неоднородной вырожденной системы, к которой, в частности, относятся также спиральные структуры в магнетиках, жидких кристаллах, абрикосовские вихри в сверхпроводниках. При температурах, близких к точке перехода T_c в соразмерную полярную фазу, сверхструктура некоторых кристаллов похожа на сегнетоэлектрическую доменную структуру с узкими стенками (солитонами), разделяющими соседние области (квазидомены) со взаимно противоположными направлениями спонтанной поляризации [1].

Исследование неравновесных явлений в несоразмерных фазах сегнетоэлектриков в настоящее время практически только начинается [1]. В данной работе экспериментально реализована ситуация, близкая к анализируемой теоретически в [2], и определен закон эволюции неравновесной несоразмерной структуры.

Напомним сначала основные результаты работы [2]. В окрестности температуры T_c структурного перехода в однородную фазу удельная свободная энергия солитонной системы имеет вид

$$g = -\alpha \Delta T (1/l) + (1/l) V(1/l), \quad (1)$$

где l – межсолитонное расстояние, $\Delta T = T - T_c > 0$, $\alpha > 0$, $V(1/l) > 0$ – энергия межсолитонного взаимодействия. При отличной от нуля температуре или наличии неоднородностей для больших l (малой плотности солитонов $n = 1/l$)

$$V(1/l) = B(1/l)^\tau, \quad (2)$$

где $B > 0$ и $\tau > 1$. Если система выведена из равновесия, то движущая сила начинающейся релаксации $F_d = -dg/dl$, и в бездефектном кристалле временная эволюция $l(t)$ должна описываться простым уравнением $dl/dt = -kdg/dl$ (k – кинетический коэффициент), которое предполагает, что при появлении бесконечно малой силы начинается релаксация системы со скоростью, пропорциональной этой силе.

В неоднородной системе ситуация существенно отличается. Метастабильные состояния разделены энергетическими барьерами, и при нулевой температуре движения системы вообще не происходит, если F_d не превышает некоторого порогового значения (силы сухого трения, или так называемой силы пиннинга F_{pin}). При отличной от нуля температуре барьеры преодолеваются термоактивационно за времена, определяемые законом Аррениуса, пиннинг на них становится неэффективным, и силу F_{pin} можно представить как величину, уменьшающуюся со временем. Вывод выражения для F_{pin} приводится в [2] (см. также ссылки в [2]), при этом предполагается, что энергия барьера одного порядка величины с энергией характерной флуктуации изгиба стенки (с амплитудой $w \sim l$), обусловленной неоднородностью распределения дефектов. Для трехмерного случая на 1 см^2 одного солитона $F_{pin} \simeq (T \ln \omega t)^{-(\tau+1)/2}$ (ω – некоторая микроскопическая величина перескока). Движение системы к равновесию начнется тогда, когда

$$F_d = -dg/dl = F_{pin}/l, \quad (3)$$

и это условие будет выполняться во все последующие моменты времени.

В [2] для релаксации l к равновесному значению $n = 1/l = 0$, отвечающему точке фазового перехода T_c , $\Delta T = T - T_c = 0$, анализ приводит к универсальному закону $l(t) \simeq (T \ln \omega t)^{1/2}$. В эксперименте легче создать ситуацию, когда релаксация проходит между состояниями с различными $n \neq 0$. Для этой ситуации, пользуясь (1), (3) и считая отклонение $|\Delta l| = |\bar{l} - l|$ от равновесного значения \bar{l} малым ($|\Delta l|/\bar{l} \ll 1$ нетрудно получить формулу для $\Delta l/\bar{l}$ или для изменения аномальной диэлектрической восприимчивости $\Delta\epsilon/\bar{\epsilon} \sim \Delta l/\bar{l}$ ($\bar{\epsilon}$ – равновесное значение):

$$\Delta\epsilon/\bar{\epsilon} \sim \Delta l/\bar{l} \sim (T_c/\Delta T)^{2/\tau} (\ln \omega t)^{-(\tau+1)/2}. \quad (4)$$

Существенно отметить, что уравнения для бездефектного и дефектного кристаллов приводят к различным временным законам: при малом отклонении от равновесия первое – к экспоненциальному, второе – к логарифмическому. Экспериментальная проверка этого заключения и являлась основной целью работы.

Объект исследования – кристалл Rb_2ZnCl_4 (пространственная группа $Pm\bar{c}n$) со структурными переходами при $T_i = 303 \text{ К}$ и $T_c \simeq 195,2 \text{ К}$ [1]. Промежуточная фаза – несоразмерная, модулированная вдоль оси $c(Z)$, низкотемпературная – соразмерная полярная ($Pn2_1a$) со спонтанной поляризацией вдоль оси $b(Y)$. Образцы кристалла имели форму бруска с ребрами размером $3 \times 2,5 \times 3,5 \text{ мм}$, ориентированными соответственно вдоль кристаллографических осей a, b, c .

В экспериментальной методике исследования эволюции солитонной системы существенным элементом является способ скачкообразного перевода системы в неравновесное состояние. Для этой цели нами предлагается использовать одноосные механические напряжения. Достоинством этого способа является возможность, не изменяя симметрии кристалла, в любой температурной точке T несоразмерной фазы создавать практически мгновенно как повышенную, так и пониженную плотность солитонов n по сравнению с ее равновесным значением. В кристаллах Rb_2ZnCl_4 , согласно нашим данным в [3], напряжение растяжения σ_{yy} смещает точку перехода T_c в сторону высоких температур, то есть уменьшает интервал $\Delta T = T - T_c$ и равновесное значение n , а σ_{xx}

действует прямо противоположным образом. Поэтому процедура измерений заключалась в следующем. Образец кристалла охлаждался или нагревался до заданной температуры под напряжением сжатия $\sigma_{yy} = 5$ бар или $\sigma_{xx} = 5$ бар, соответственно, а затем напряжение снималось. В результате в первом случае скачком создавалась повышенная, а во втором – пониженная плотность n . Эволюция системы регистрировалась по изменению зависящей от n диэлектрической восприимчивости ϵ вдоль оси Y . Измерение ϵ проводилось с помощью емкостного моста на частоте 1 кГц, и фиксировалось самописцем. Точность измерения ϵ не менее 0,1%, стабилизации температуры $\sim 0,01$ К.

В момент приложения или снятия механического напряжения σ температура образца должна адиабатически измениться на величину δT , пропорциональную σ , из-за пьезокалорического эффекта. В результате процесс релаксации будет идти изотермически только после некоторого момента времени t_0 , когда закончится выравнивание температур образца и криостата. Очевидно, что по этой причине для анализа следует принимать во внимание только экспериментальные данные для $t > t_0$, а равенство (4) удобнее окончательно переписать в следующем виде:

$$(\bar{\epsilon}/\Delta\epsilon)^\gamma \simeq F + G \ln(t/t_0), \quad (5)$$

где $\gamma = 2/(\tau + 1)$, константа $F = (\bar{\epsilon}/\Delta\epsilon)^\gamma$ при $t = t_0$, $G = D(\Delta T/T_c)^{2/\tau}$. Для исследованного кристалла при $\sigma = 5$ бар оценки дают значения: $\delta T < 0,01$ К, $t_0 \simeq 1$ с.

Экспериментальные данные по релаксации ϵ из состояния с повышенной плотностью солитонов в трех температурных точках приведены на рис.1. Видно, что сравнительно быстрое изменение ϵ проходит за время $\sim 1 - 2$ мин, а в дальнейшем скорость изменения ϵ резко уменьшается. Такой же характер изменения ϵ со временем наблюдался нами для второго случая, то есть при пониженной начальной плотности солитонов. Нетрудно убедиться в том, что если в обоих случаях начальные отклонения ϵ от равновесного значения приблизительно одинаковы и релаксация идет по одному закону, то, согласно (5), в любой момент времени должно выполняться равенство $\bar{\epsilon} \simeq (\epsilon_1 + \epsilon_2)/2$, где ϵ_1 и ϵ_2 – значения ϵ в первом и втором случаях. Таким образом определялись значения $\bar{\epsilon}$ для каждой температуры.

Результаты определения закона эволюции солитонной системы приведены на рис.2, где по данным рис.1 построены зависимости $\bar{\epsilon}/\Delta\epsilon$ от $\ln(t/t_0)$ и $\ln(\bar{\epsilon}/\Delta\epsilon)$ от t (вставка). Первые представляют собой прямые линии, а вторые являются существенно нелинейными (показана только зависимость для $\Delta T = 0,62$ К). Следовательно, и изменение ϵ со временем начинает идти не по экспоненциальному, а по логарифмическому закону согласно формуле (5), причем показатель степени γ в (5) равен $1,0 \pm 0,1$. Тогда показатель τ , характеризующий межсолитонное отталкивание в (2), равен $1,0 \pm 0,2$, что близко к значениям τ , рассчитанным для некоторых моделей неоднородных систем (см. [2]). Конечно, экспериментальная оценка τ является весьма приближенной из-за ряда упрощающих предположений при выводе (5) и может заметно измениться при более строгом анализе.

Из рис.2 видно также, что при приближении к T_c наклон прямых линий к оси абсцисс уменьшается ($G \simeq 0,2$ при $\Delta T \simeq 0,9$ К и $G \simeq 0,03$ при $\Delta T \simeq 0,4$ К), то есть согласно (5) время t_p релаксации системы до опреде-

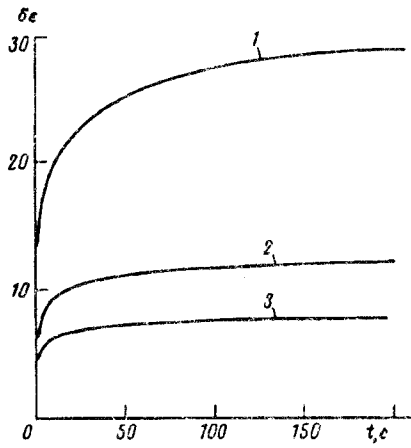


Рис.1.

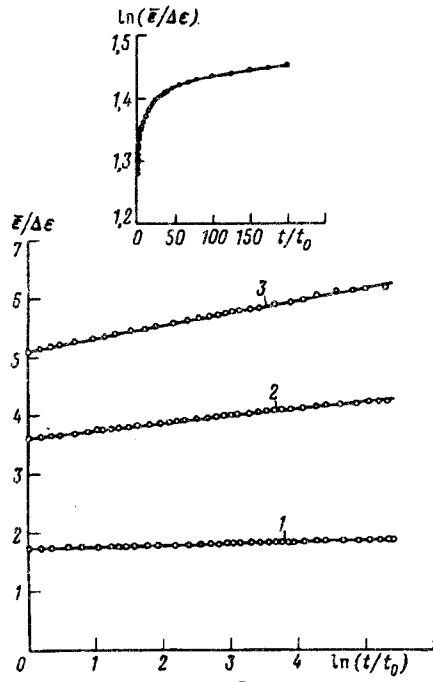


Рис.2.

Рис.1. Изменение диэлектрической восприимчивости $\delta\epsilon = \epsilon - \epsilon_0$ несоразмерной фазы кристалла Rb_2ZnCl_4 со временем t после перевода его в момент $t = 0$ в неравновесное состояние (ϵ_0 — восприимчивость в момент $t = 0$, $T_c = 195,2\text{K}$): кривая 1 — $\epsilon_0 = 145,79$, равновесное значение $\bar{\epsilon} = 345,0$, $\Delta T = 0,39\text{K}$; 2 — $\epsilon_0 = 104,30$, $\bar{\epsilon} = 144,4$, $\Delta T = 0,62\text{K}$; 3 — $\epsilon_0 = 77,43$, $\bar{\epsilon} = 96,3$, $\Delta T - T - T_c = 0,38\text{K}$.
Рис.2. Зависимость $\bar{\epsilon}/\Delta\epsilon$ от $\ln(t/t_0)$ для несоразмерной фазы кристалла Rb_2ZnCl_4 при различных температурах ($T_c = 195,2\text{K}$, $\Delta\epsilon = \bar{\epsilon} - \epsilon$, $t_0 = 1\text{c}$): кривая 1 — $\Delta T - T_c - T = 0,39\text{K}$, $\bar{\epsilon} = 345$; 2 — $\Delta T = 0,62\text{K}$, $\bar{\epsilon} = 144,4$; 3 — $\Delta T = 0,88\text{K}$, $\bar{\epsilon} = 96,3$.
На вставке: зависимость $\ln(\bar{\epsilon}/\Delta\epsilon)$ от времени t для $\Delta T = 0,62\text{K}$

ленного значения $\bar{\epsilon}/\Delta\epsilon = \text{const}$, $t_p \sim \exp[\text{const}/G]$, как и следовало ожидать, увеличивается. Отметим, что произвольное варьирование значений $\bar{\epsilon}$ в широких пределах при обработке экспериментальных данных существенно изменяет значения коэффициентов F и G , но оставляет неизменным логарифмический закон (5). Отметим также, что степень близости солитонной системы к равновесию в конце измерений различна при различных температурах. Минимальные значения $\Delta\epsilon/\bar{\epsilon}$ равны: 0,12 при $\Delta T = 0,88\text{K}$ (кривые 3), 0,19 при 0,62K (кривые 2) и 0,49 при 0,39K (кривые 1). Даже в последнем случае (кривые 1), когда система достаточно далека от равновесия, логарифмический закон в пределах ошибки измерений соблюдается. Относительные ошибки определения $\bar{\epsilon}/\Delta\epsilon$ (рис.2) менее 1%.

Таким образом, результаты эксперимента свидетельствуют о том, что при небольшом отклонении от равновесия аномальная диэлектрическая восприимчивость и межсолитонное расстояние несоразмерной фазы сегнетоэлектрика, переведенной в новое неравновесное состояние скачком, начинают изменяться со временем по логарифмическому закону, а не по экспоненциальному, как предлагалось считать в [1]. Этот вывод согласуется с представлением

о релаксации как о термоактивационном процессе, определяемом эффектами метастабильности [2].

Можно ожидать, однако, что простой логарифмический закон будет нарушаться при релаксации солитонной системы из состояний с большим удалением от равновесия или на больших временах, когда на релаксацию может оказывать влияние диффузионный процесс перераспределения дефектов, представляющий самостоятельный интерес, но в настоящей работе, а также в теоретической статье [2] не рассматривавшийся. Анализ экспериментальных данных в этом случае, по-видимому, может дать новые сведения о потенциале взаимодействия солитонов, их критическом поведении вблизи фазового перехода и влиянии на них различных структурных дефектов.

Авторы признательны С.А.Милюкову за обсуждение результатов работы. Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 93-02-14163).

-
1. H.Z.Cummins, Phys. Reports **185**, 211 (1990).
 2. Е.Б.Коломейский, ЖЭТФ **99**, 562 (1991).
 3. В.В.Гладкий, В.А.Кириков, И.С.Желудев, И.В.Гаврилова, ФТТ **29**, 1690 (1987).