

КИНЕТИКА ПОЛЯРИЗАЦИИ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКА СО СЛОЖНОЙ МОДУЛИРОВАННОЙ СТРУКТУРОЙ

В.В.Гладкий, В.А.Кириков

Институт кристаллографии РАН

117333 Москва, Россия

Поступила в редакцию 27 мая 1999 г.

В интервале одноосных давлений, вызывающих переход сегнетоэлектрика ТМА- $ZnCl_4$ в неоднородное состояние с несколькими сосуществующими волнами структурной модуляции, обнаружены аномальные изменения спонтанной поляризации, коэрцитивного поля и спектра распределения времени релаксации поляризации в электрическом поле. Аномалии наблюдаются только в квазистатическом и слабом постоянном полях и связаны с уменьшением под давлением больших потенциальных барьеров, разделяющих различные метастабильные состояния структуры.

PACS: 77.80.Fm

Кристаллы $\{N(CH_3)_4\}ZnCl_4$ (ТМА- $ZnCl_4$) имеют при атмосферном давлении последовательность структурных фазовых переходов $Pm\bar{3}n \rightarrow$ несоразмерная фаза $\rightarrow P2_1cn \rightarrow P112_1/n \rightarrow P12_1/c1 \rightarrow P2_12_12_1$ при 20, 6.6, 3.3, -92, -112 °С, соответственно. Гидростатическое давление p смещает температуры всех переходов, а при критическом значении $p_c = 1000$ бар единственная полярная фаза $P2_1cn$ со спонтанной поляризацией P_s вдоль кристаллографической оси $a(X)$ исчезает [1]. Одноосные давления σ_{yy} , σ_{zz} , перпендикулярные полярной оси X , полностью (и обратимо) подавляют сегнетоэлектричество при малых по сравнению с p_c критических значениях $\sigma_c \approx 30$ бар, а σ_{xx} практически не влияет на температуры границ фазы [2]. Эффект имеет не только ярковыраженную анизотропию, но и является существенно нелинейным [3]. Рентгеновскими исследованиями показано, что в процессе подавления полярной фазы при одноосном давлении $\sigma > 10$ бар в кристалле возникает сложное неоднородное состояние с сосуществованием нескольких волн структурной модуляции [4].

В [2, 3] поляризация кристалла измерялась в переменном электрическом поле. При этом из-за долгоживущих метастабильных состояний доменной структуры в поляризации успевает принять участие только часть объема кристалла, и данные измерения не являются равновесными. В настоящей работе приводятся результаты исследования поляризации и медленной ее эволюции в квазистатических и слабых постоянных электрических полях при различных величинах одноосного давления σ_{yy} . Такие исследования позволяют получить представление о спектрах распределения времени релаксации в наиболее широком интервале его значений. Исследования проведены в диапазоне давлений, в котором возникают состояния с многоволновой структурной модуляцией.

Электрическая поляризация кристалла и ее релаксация измерялись компенсационным электрометрическим методом с помощью равноплечевого моста. Чувствительность по напряжению - 0.1 мВ, по заряду - 10^{-8} мкКл. Компенсация напряжения в диагонали моста и регистрация поляризации осуществлялись автоматически

с помощью электронной схемы, обеспечивающей построение зависимостей поляризации от электрического поля и времени на экране персонального компьютера типа IBM-PC [5].

Образцы кристалла представляли собой прямоугольные бруски, ребра которых параллельны кристаллографическим осям $a(X)$, $b(Y)$, $c(Z)$, а их длина – 2, 2.5, 3.5 мм, соответственно. Грани бруска, перпендикулярные полярной оси X , шлифовались и покрывались электропроводящей серебряной пастой. Образец помещался в криостат с точностью стабилизации температуры 0.01 К. Одноосное давление σ передавалось через шток в криостат на грани образца, перпендикулярные оси Y .

Спонтанная поляризация и коэрцитивное поле оценивались по петлям диэлектрического гистерезиса при медленном ступенчатом изменении поля. Время регистрации одной петли – 1.5 ч. Регистрация релаксации поляризации начиналась сразу после включения постоянного слабого электрического поля $E = 15$ В/см, величина которого выбиралась меньше коэрцитивного. Все измерения проводились при постоянной температуре $T = 5.85$ °С внутри интервала $+3 - +7$ °С существования полярной фазы. Продолжительность регистрации релаксации – 3 ч, что соответствует нижней границе частотного интервала дисперсии поляризуемости, равной 10^{-5} Гц.

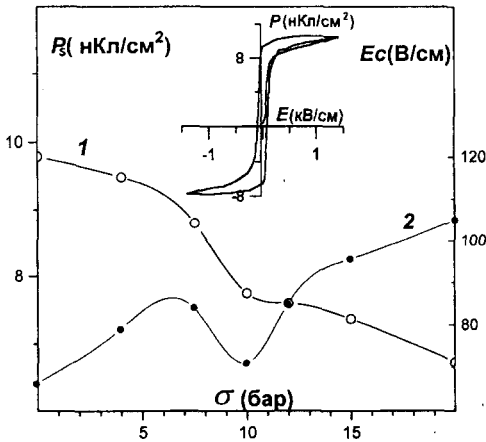


Рис.1. Зависимость спонтанной поляризации P_s (1) и коэрцитивного поля E_c (2) от одноосного давления σ для кристалла ТМА- $ZnCl_4$. $T = +5.85$ °С. На вставке: петля диэлектрического гистерезиса при $\sigma = 10$ бар

Квазистатические петли диэлектрического гистерезиса зависимости поляризации P от электрического поля E имеют отчетливо выраженную прямоугольную форму с надежно определяемыми значениями спонтанной поляризации P_s и коэрцитивного поля E_c . Петля гистерезиса для давления $\sigma = 15$ бар и зависимости P_s , E_c от σ приведены на рис.1. Значение $P_s = 9.8$ нКл/см² при $\sigma = 0$ несколько выше, чем измеренное в переменных полях в [2]. При возрастании σ в области малых и больших значений монотонно уменьшается P_s , но увеличивается E_c . Такое поведение является, вообще говоря, вполне понятным. Действительно, поле E уменьшает потенциальные барьеры U для зародышей поляризации до величины [6]

$$U = U_0 - 2V_a P_s E, \quad (1)$$

где U_0 – начальные энергии барьеров (при $E = 0$), которые в общем случае могут также зависеть от E и σ , V_a – активационный объем. Если зависимость U_0 от E и σ слабая, то есть можно считать $U_0 = \text{const}$, то при больших $E = E_c$, когда $U = 0$ и

идет быстрый надбарьерный процесс поляризации, $P_s E_c = U_0/2V_a = \text{const}$, то есть чем меньше P_s , тем больше E_c . Нетрудно увидеть из рис.1, что, действительно, значение $P_s E_c = 6.5 \text{ эрг/см}^3$ одинаково как при $\sigma = 0$, так и при $\sigma = 20$ бар.

Обе зависимости $P_s(\sigma)$ и $E_c(\sigma)$, однако, в области $\sigma^* = 10 - 12$ бар имеют аномалии: P_s - точку перегиба, а E_c - минимум. Следует отметить, что в этой же области давлений в кристалле начинают появляться увеличивающиеся по амплитуде по мере возрастания σ новые волны модуляции структуры, отвечающие двум фазам, соседствующим с полярной [4]. По-видимому, это совпадение не случайно, и аномалии P_s и E_c связаны с изменением модуляционного состояния кристалла и энергии U взаимодействия зародышей поляризации между собой, дефектами и электрическим полем. Некоторую информацию о такой энергии можно получить из результатов анализа экспериментальных данных по релаксации поляризации в слабых полях.

На рис.2 приведены результаты регистрации медленной релаксации поляризации $P(t)$ и безразмерной величины $y(t) = \Delta P/(P_s - P_0)$ при включении слабого поля $E = 15 \text{ В/см}$ для нескольких значений давления σ . Здесь $\Delta P = P_s - P(t)$, $P(t)$ - измеряемая поляризация, а P_0 - начальная (в момент времени $t = 0$). Феноменологический анализ экспериментальных данных проводился так же, как в [5], в предположении независимости центров релаксации (зародышей с соответствующим приложенному полю направлением P_s). В этом случае

$$y(t) = \int_0^{\infty} f(\tau) \exp(-t/\tau) d\tau,$$

где $f(t)$ - нормированная функция распределения в кристалле времени релаксации τ , $\int_0^{\infty} f(\tau) d\tau = 1$. Если известен аналитический вид функции $y(t)$, то $f(\tau)$ нетрудно найти, поскольку $y(t)$ и $\tau^2 f(\tau)$ являются соответственно трансформантой и оригиналом интегрального преобразования Лапласа [5].

Параметры релаксации a и n в зависимости от напряженности электрического поля E и одноосного механического напряжения σ

$E, \text{ В/см}$ ($\sigma = 0$)	5.5	15	20	25
a	20.3 ± 0.6	5.76 ± 0.17	3.1 ± 0.1	2.64 ± 0.08
$n, 10^{-2}$	2.96 ± 0.03	4.19 ± 0.04	4.71 ± 0.05	7.5 ± 0.1

$\sigma, \text{ бар}$ ($E = 15 \text{ В/см}$)	0	7.5	10	12	15	20
a	24.7 ± 0.7	8.5 ± 0.3	7.6 ± 0.2	6.8 ± 0.2	10.8 ± 0.3	15.4 ± 0.5
$n, 10^{-2}$	7.43 ± 0.07	5.35 ± 0.05	4.23 ± 0.04	7.93 ± 0.08	4.94 ± 0.05	4.56 ± 0.04

Экспериментальные зависимости $y(t)$ удовлетворительно описываются степенной функцией с двумя параметрами a и n :

$$y(t) = 1/(1 + t/a)^n, \quad (2)$$

которая, по-видимому, является универсальным эмпирическим временным законом медленной термоактивационной релаксации, обнаруженным ранее нами у других

полидоменных сегнетоэлектриков (у триглицинсульфата [5] и тетрахлорцинка рублидия). О его универсальности может свидетельствовать также тот факт, что некоторые установленные ранее зависимости являются его частными случаями (см. [5]). На рис.2 расчетные кривые $y(t) = \Delta P/P_s$ проведены сплошными линиями, а экспериментальные данные показаны точками. Относительная ошибка $\delta y/y$ аппроксимации данных зависимостью (2) не превышает 0.5%. Ошибки определения параметров a и n [5] равны соответственно $|\delta a/a| = (1 + t/a)|\delta y/y|/n(t/a) = 2.5\%$ и $|\delta n/n| = |\delta y/y|/n \ln(1 + t/a) = 1\%$. Результаты расчета a и n для различных σ и E приведены в таблице.

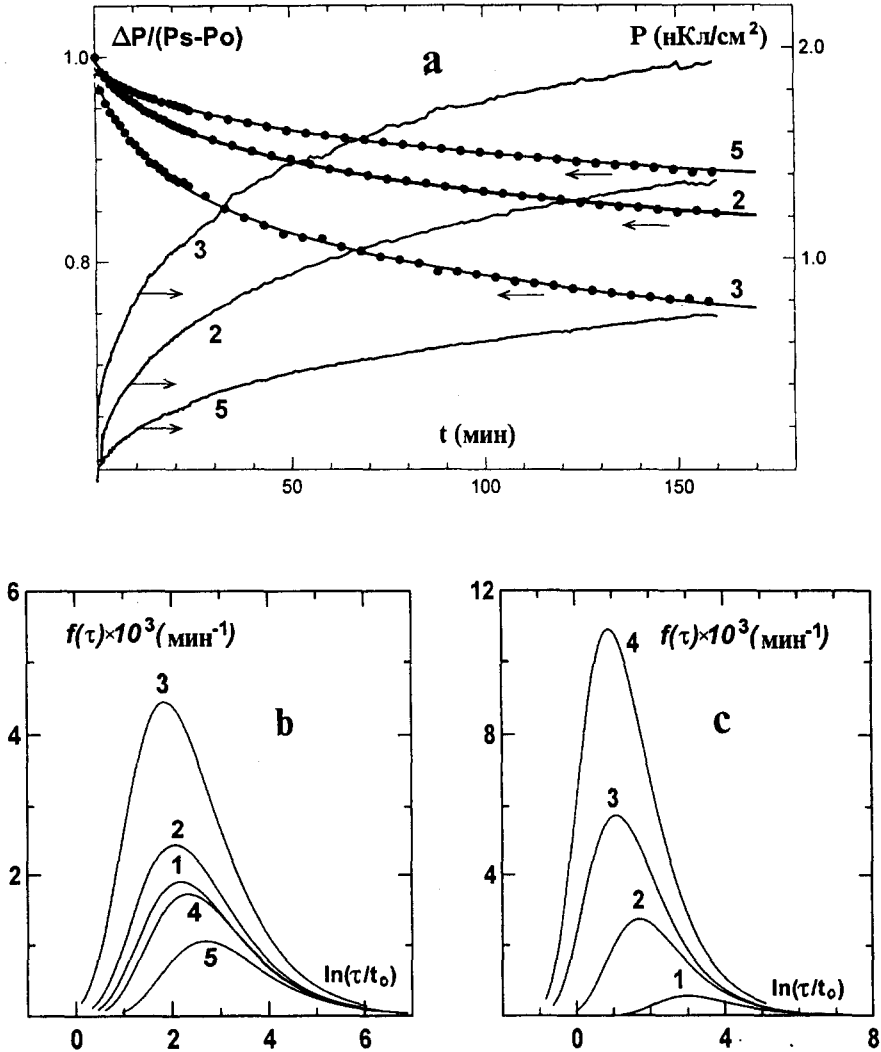


Рис.2. Релаксация поляризации $P(t)$ (а) и спектры $f(\tau)$ распределения времени релаксации P при различных давлениях σ (b) и электрических полях E (c) для кристалла ТМА- $ZnCl_4$; а, b - $E = 15$ В/см, $\sigma = 0$ (1), 7.5 (2), 12 (3), 15 (4), 20 бар (5); c - $\sigma = 0$, $E = 5.5$ (1), 15 (2), 20 (3), 25 В/см (4); $t_0 = 1$ мин, $T = +5.85^\circ C$

Закону (2) соответствует функция распределения $f(\tau)$ [5]:

$$f(\tau) = [a^n / \Gamma(n)] (1/\tau)^{n+1} \exp(-a/\tau), \quad (3)$$

где $\Gamma(n)$ – гамма-функция. Иногда удобнее пользоваться безразмерной функцией $g(\tau) = \tau \cdot f(\tau)$, характеризующей плотность распределения $\ln \tau$, или распределения потенциальных барьеров U для зародышей, поскольку согласно закону Аррениуса $\ln \tau$ и U связаны линейной зависимостью $\ln(\tau/\tau_0) = U/kT$ (τ_0 – кинетический коэффициент) [5]. Функции $f(\tau)$ и $g(\tau)$ имеют колоколообразную форму с максимумами при $\tau_m = a/(1+n)$ и $\tau_m = a/n$, соответственно.

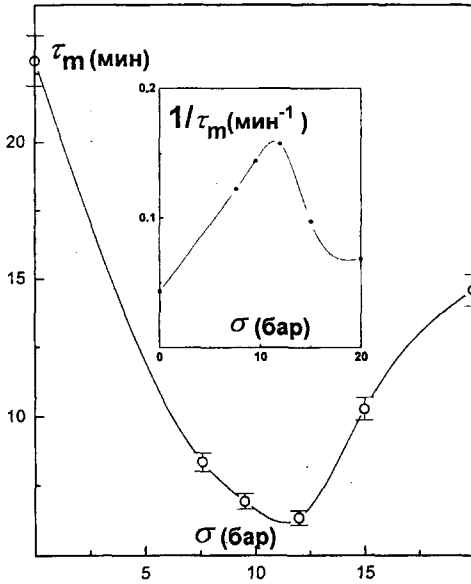


Рис.3. Зависимость времени релаксации τ_m , соответствующего максимуму распределения $f(\tau)$, от одноосного давления σ для кристалла ТМА- $ZnCl_4$; $T = +5.85$ °С. На вставке: пропорциональная скорости релаксации обратная величина $1/\tau_m$

На рис.2 приведены спектры распределения $f(\tau)$ для различных значений σ при $E = 15$ В/см (b) и E при $\sigma = 0$ (c). Изменение $f(\tau)$ с полем E обычно [5]: спектры смещаются в область меньших τ по мере возрастания E . Изменение $f(\tau)$ с давлением anomalно: спектры смещаются немонотонно с возрастанием σ сначала в область меньших, а затем бóльших значений τ . Наглядное представление об этой anomalии дает график зависимости $\tau_m = a/(1+n)$ от σ , определенной из спектров $f(\tau)$ (рис.3). Видно, что τ_m имеет глубокий минимум (обратная величина $1/\tau_m$ – максимум) при том же значении $\sigma^* = 10 - 12$ бар, что и anomalии P_s, E_c на рис.1. Величина τ_m соответствует наиболее вероятной (с максимальной плотностью распределения $f_{\max}(\tau)$) энергии барьера $U_m = kT \ln(\tau_m/\tau_0)$. Согласно (1), величина $U_m = (U_0)_m - 2V_a P_s E$ и, соответственно, τ_m могут сначала уменьшаться с ростом σ , если преобладающий вклад в U_m дает первое слагаемое $(U_0)_m$. Это уменьшение $(U_0)_m$ (и всех U в спектре) намного больше в слабом поле E , в котором регистрировалась релаксация, чем в сильном поле $E > E_c$ (рис.1 и 3).

Таким образом, структурная трансформация полярной фазы кристалла с монотонным уменьшением P_s при одноосном сжатии до ее полного исчезновения происходит в следующем порядке. Сжатие сначала понижает потенциальные барьеры U для зародышей поляризации, и скорость ее релаксации в поле E увеличивается.

При давлении $\sigma = \sigma^*$ достигает минимума U и начинают появляться новые волны структурной модуляции. При дальнейшем сжатии U опять увеличиваются, в частности, из-за уменьшения электростатического взаимодействия PE (см. формулу (1)), и скорость релаксации непрерывно падает. Такая трансформация структуры кристалла при сжатии похожа на фазовый переход в другое неоднородное состояние, который происходит при давлении $\sigma = \sigma^*$, когда энергии барьеров, разделяющих различные метастабильные состояния, минимальны. Переход сопровождается четко выраженными аномалиями кинетических свойств кристалла, которые наблюдаются только в медленно меняющихся или постоянных электрических полях.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект #99-02-17303).

-
1. H.Z. Cummins, Physics Reports **185**, (5,6), 211 (1990).
 2. С.Н. Каллаев, В.В. Гладкий и др., ЖЭТФ **96**, 1804 (1990).
 3. V.V.Gladkii, S.N.Kallayev, and V.A.Kirikov, Ferroelectrics **125**, 171 (1992).
 4. Б.Ш.Багаутдинов, В.В. Гладкий, С.Н. Каллаев и др., Письма в ЖЭТФ **59**, 113 (1994).
 5. В.В.Гладкий, В.А.Кириков, С.В.Нехлюдов, Е.С.Иванова, ФТТ **39**, 2046 (1997).
 6. А.К.Tagantsev, А.Е.Glasounov, Phase Trasitions **65**, 117 (1998).