

ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ, СВЯЗАННЫЕ С ПЕРЕСТРОЙКОЙ ДОМЕННОЙ СТРУКТУРЫ, В СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКЕ Rb_2ZnCl_4

© В.К.Магатаев, В.Ф.Глушков, В.В.Гладкий

Институт кристаллографии Российской академии наук,
117333 Москва, Россия

(Поступила в Редакцию 11 июля 1995 г.)

В окончательной редакции 8 ноября 1995 г.)

Перестройка доменной структуры при изменении температуры в полярной фазе полидоменного образца Rb_2ZnCl_4 генерирует осцилляции электрического поля, отвечающего макроскопическим дипольному и квадрупольному моментам образца. Появление или отсутствие таких осцилляций четко выявляет температурную область существования метастабильных состояний доменной структуры и температурную точку внутри полярной фазы, в которой кардинально изменяются поведение доменной структуры и многие физические свойства кристалла.

В реальных сегнетоэлектриках дефекты и поверхность кристаллов оказывают определяющее влияние на их физические свойства. В частности, из-за появления доменной структуры в ограниченном образце существенно ослабляются пьезо- и пироэлектрические эффекты и увеличивается диэлектрическая проницаемость. Температурные и полевые зависимости различных физических характеристик полидоменных кристаллов в полярной фазе (за исключением точки фазового перехода первого рода), как правило, имеют непрерывный характер, и доменная структура изменяет только их величины. Известно, однако, что в некоторых экспериментах, позволяющих регистрировать быстрые процессы, на этих зависимостях отчетливо проявляются скачкообразные изменения свойств, связанные с перестройкой доменной структуры в дефектной среде [1]. Менее выраженные скачки физических характеристик при определенных режимах измерений наблюдались также в несоизмеренных фазах сегнетоэлектриков, в которых квазидоменная (солитонная) структура при своем изменении проходит через ряд метастабильных состояний [2].

В настоящей работе приводятся результаты исследования температурных зависимостей некоторых электрических свойств, связанных с быстрой перестройкой доменной структуры в полярной фазе кристалла Rb_2ZnCl_4 .

Кристалл Rb_2ZnCl_4 при понижении температуры из исходной однородной неполярной фазы D_{2h} переходит сначала в несоизмеренную фазу при $T = T_i = 30$ К, а затем в полярную соизмеренную фазу C_{2v} при

$T = T_c = 195 \text{ К}$. Нижне T_c спонтанная поляризация направлена вдоль оси $b(Y)$, а вдоль оси $c(Z)$, перпендикулярной доменным стенкам, происходит утроение элементарной ячейки [2].

1. Эксперимент

Образование доменной структуры в сегнетоэлектрическом кристалле сопровождается появлением неоднородного электрического поля, описываемого макроскопическими дипольным и квадрупольным моментами. Для кристалла Rb_2ZnCl_4 аномально большой компонентой квадрупольного момента является

$$q_{23} = (K/2)|P_s|L, \quad (1)$$

где P_s — спонтанная поляризация в одном домене, L — ширина доменов, K — константа. Величина K зависит от конкретного расположения доменов в образце. Для образца с регулярной доменной структурой $K = +1$ или $K = -1$, если P_s в каждом домене изменяет знак на противоположный. Нарушение регулярности структуры должно приводить к тому, что среднее по образцу значение q_{23} уменьшается, т.е. K , вообще говоря, может принимать любые значения в интервале $-1 \leq K \leq +1$ [3]. Регистрация электрического поля, отвечающего компоненте q_{23} , проводилась с помощью электрометра, к выходу которого подключался самописец ENDIM-622.01. Возможны два способа регистрации такого поля: по измерению разностей потенциалов между электродами на гранях образца, ориентированного под углом 45° к кристаллографическим осям Y и Z (вставка a на рис. 1), или между электродами на ребрах другого образца, все грани которого перпендикулярны осям X, Y, Z (вставка b на рис. 1). Расположение электродов на поверхности образцов и схема их соединения с электрометром показаны на рисунке. Измеряемая разность потенциалов между электродами с учетом (1) равна [3]

$$V = 2q_{23} \simeq AK|P_s|L, \quad (2)$$

где $A \simeq \frac{\pi C_0}{C+C_0}$ для 45° образца и $A = \frac{l}{C+C_0}$ для второго образца, l — длина электрода на ребрах, C_0 — емкость образца, C — емкость электрометра, т.е. V пропорциональна P_s , L и коэффициенту K , являющемуся мерой «регулярности» доменной структуры. Очевидно, что наибольшие электрические эффекты можно ожидать у кристаллов в полярной фазе, где P_s и L достаточно велики. Размер образцов составляет $4 \times 4 \times 4 \text{ мм}$.

В полидоменном образце кристалла, как правило, существует некомпенсированная по объему часть спонтанной поляризации (дипольный момент), величина которой также может изменяться при перестройке доменной структуры. В схеме, показанной на рис. 1, она не регистрируется из-за симметричного расположения и соединения электродов. Поэтому для ее измерения использовались другие образцы, имеющие форму прямоугольных пластин размером $5 \times 5 \times 0.5 \text{ мм}$, вырезанных перпендикулярно полярной оси $b(Y)$ с двумя электродами на больших гранях, которые присоединялись ко входу электрометра так же, как при регистрации обычной пирозлектрической активности. В качестве электродов использовалась серебряная электропроводящая паста.

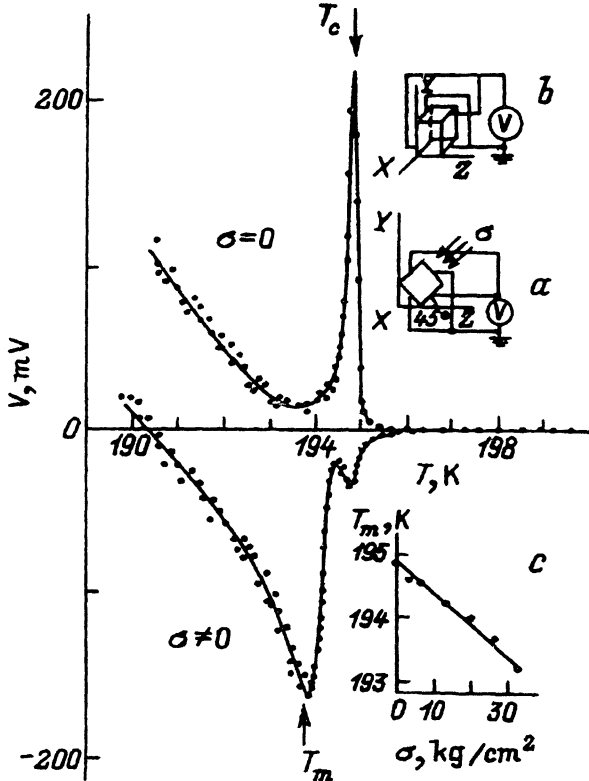


Рис. 1. Температурная зависимость электрической разности потенциалов V на поверхности образца кристалла Rb_2ZnCl_4 .

На вставках: a, b — ориентации образцов и схемы расположения электродов, c — зависимость температуры T_m от механического напряжения σ .

Все измерения проводились в азотном криостате с точностью стабилизации температуры не хуже 0.01 K . В криостате предусмотрена возможность передачи на образец электрического поля и одностороннего механического напряжения. Скорость изменения температуры изменялась от 0.01 до 1 K/min . Чувствительность электрометрической установки по измерению электрического заряда, индуцированного на электродах образцов перестройкой доменной структуры, составляла величину 10^{-13} C .

2. Результаты измерений и их обсуждение

Изменение электрической разности потенциалов V для 45° образца (вставка a на рис. 1), пропорциональной, согласно равенству (2), аномальной компоненте q_{23} макроскопического квадрупольного момента, при охлаждении кристалла из несоизмерной фазы в полярную показано на рис. 1. Видно, что вблизи температуры T_c фазового перехода V проходит через острый максимум и затем медленно увеличивается. Значение $V \simeq 200\text{ mV}$, в максимуме близко к оценке $V \sim 180\text{ mV}$ по формуле (2) для значений $P_s \simeq 0.2\text{ }\mu\text{C/cm}^2$, $L \sim 10^{-4}\text{ cm}$, $C_0 \simeq 0.3\text{ pF}$, $C \simeq 100\text{ pF}$, $K \sim 1$. Уменьшение V в полярной фазе после прохождения

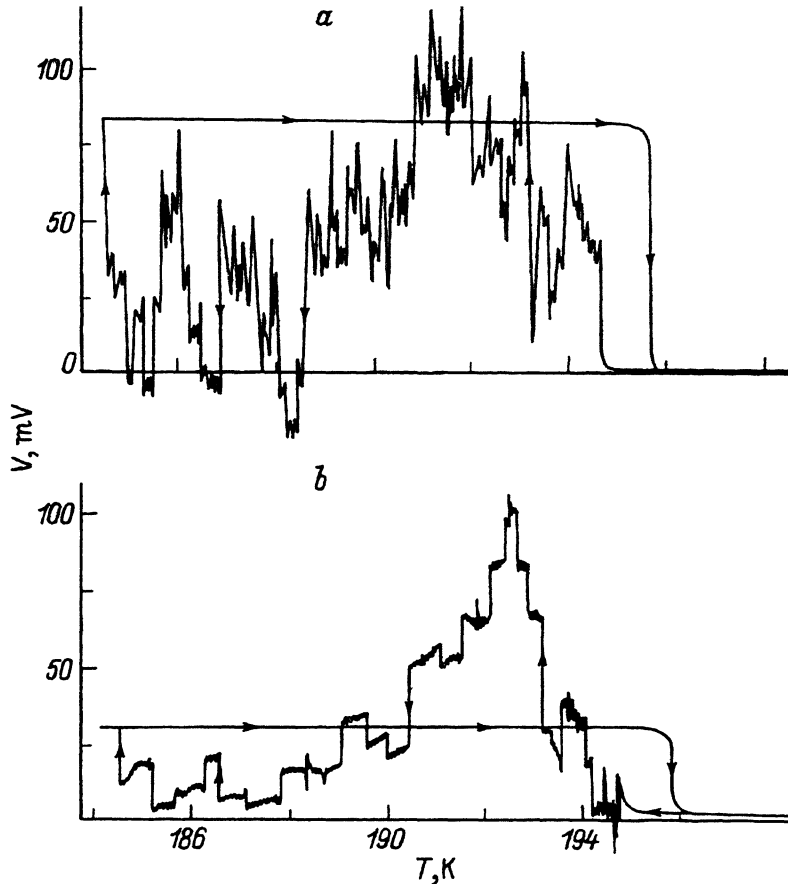


Рис. 2. Температурная зависимость разности потенциалов V кристалла Rb_2ZnCl_4 при охлаждении и нагревании.

a — необлученный образец, b — γ -облученный образец, доза 1.5 Mrad.

максимума в T_c может быть связано только с нарушением регулярности расположения доменных стенок, т.е. с уменьшением коэффициента K , поскольку значения P_s и L заметных изменений при этом не обнаруживают (см. [2]). Приложение одностороннего напряжения сжатия σ в направлении, составляющем 45° к осям Y и Z , существенно перестраивает доменную структуру и изменяет вид температурной зависимости V , при этом K и V становятся отрицательными величинами, а максимальные $|K|$ и соответственно $|V|$ при температуре T_m отвечают наибольшей регулярности доменной структуры. При увеличении σ значение T_m уменьшается (см. вставку с на рис. 1).

Данные температурной зависимости V на рис. 1 снимались в отдельных температурных точках при медленном охлаждении образца. Более выразительные изменения разности потенциалов V наблюдаются при ее непрерывной регистрации с помощью самописца. На рис. 2, a представлены результаты таких измерений, выполненных на образце с электродами на ребрах. Видно, что в полярной фазе при охлаждении образца изменение V имеет осциллирующий характер, а при нагрева-

нии — монотонный [4]. В области несоразмерной фазы наблюдается аналогичное поведение V , однако ее изменение на два порядка меньше, чем в полярной фазе, поэтому на рисунке V в выбранном масштабе практически равна нулю.

Существенно также, что при повторном охлаждении кристалла V также осциллирует, если предварительное нагревание переводило кристалл в несоразмерную фазу, но имеет монотонный характер, если кристалл при нагревании не претерпевал фазового перехода. Во втором случае монотонное изменение V переходило опять в осциллирующее при переходе через температурную точку, до которой осуществлялось первое охлаждение. При γ -облучении кристалла, увеличивающем степень его дефектности, общий характер изменения V с температурой остается прежним: осцилляции V при охлаждении и монотонная зависимость при нагревании (рис. 2, b). Единственное различие проявляется в том, что на одинаковом температурном интервале для облученного кристалла больших скачков меньше, т.е. перестройка доменной структуры затормаживается (ср. рис. 2, a и b). Аналогичное уменьшение количества больших скачков V на определенный интервал температур наблюдается также для необлученного кристалла при более низких температурах.

Перестройка доменной структуры регистрируется также на температурной зависимости среднего по образцу дипольного момента P (пироэлектрического эффекта). На рис. 3 показаны такие зависимости, снятые при охлаждении (a) и нагревании (b) образца в интервале температур, большем интервала, в котором регистрировалось V . Видно, что выше некоторой характерной температуры T^* , так же как в случае регистрации V , при охлаждении образца P осциллирует, а при нагревании изменяется монотонно вплоть до точки фазового перехода T_c . Ниже температуры T^* поведение P кардинально изменяется: во-первых, осцилляции P наблюдаются как при охлаждении, так и при нагревании образца; во-вторых, их интенсивность резко увеличивается (по сравнению с областью $T > T^*$ амплитуда осцилляций становится гигантской). Очевидно, что температура T^* является особой точкой, в которой изменяется характер перестройки доменной структуры [5]. Существенно отметить, что при этой же температуре наблюдаются особенности других свойств кристалла: исчезновение температурного гистерезиса диэлектрической проницаемости [6] (см. вставку на рис. 3, b), небольшие аномалии поляризации [7], теплоемкости и теплопроводности [8], резкое уменьшение времени релаксации диэлектрической проницаемости [9].

Покажем теперь, что все особенности температурных изменений разности потенциалов V , поляризации P , чувствительных к перестройке доменной структуры, и диэлектрической проницаемости ϵ имеют общую причину и определяются температурным гистерезисом ϵ , выделяющим область существования долгоживущих метастабильных состояний неоднородной структуры кристалла. Очевидно, что, во-первых, равновесные значения ϵ находятся во всяком случае между кривыми $\epsilon(T)$, полученными при охлаждении и нагревании кристалла, и, во-вторых, времена релаксации ϵ от значений, соответствующих экспериментальным точкам на кривых $\epsilon(T)$, к ее равновесным значениям настолько велики, что изменения структуры и ϵ практически прекращаются.

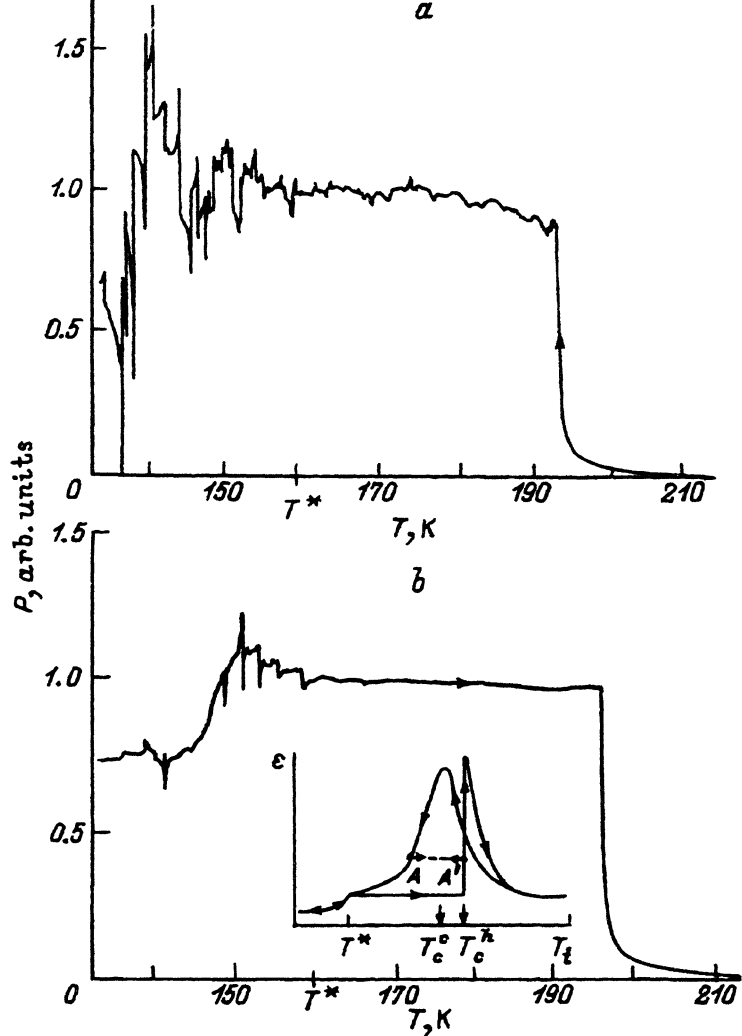


Рис. 3. Температурная зависимость поляризации P полидоменного кристалла Rb_2ZnCl_4 при охлаждении (а) и нагревании (б).

На вставке — схематическое изображение температурного гистерезиса диэлектрической проницаемости ϵ . T_c^o , T_c^h — температуры максимума ϵ при охлаждении и нагревании соответственно.

Точка такой «остановки» при любой температуре в области гистерезиса находится на определенном расстоянии от равновесного значения ϵ . Если температура понижается, то расстояние исходного неравновесного состояния до нового равновесного, как правило, становится больше, движущая термодинамическая сила увеличивается и процессы перестройки структуры и уменьшения ϵ продолжают до нового долгоживущего метастабильного состояния, соответствующего новой температуре. Если температура повышается, например, от точки A до A' (см. рис. 3, б), то исходное состояние, наоборот, приближается к новому состоянию равновесия, малая скорость релаксации структуры еще больше уменьшается, что, естественно, не может привести к

заметному изменению структуры и ε . Процесс перестройки структуры и изменения ε может активизироваться только тогда, когда после нагревания до точки A' кристалл опять охлаждается ниже точки A , при этом «расстояние» до нового состояния равновесия и термодинамическая движущая сила F_d возрастают до значения, при котором перестройка проходит достаточно быстро. Процесс затормаживается и практически останавливается, если температура перестает изменяться, при этом ε принимает соответствующее метастабильное значение. Дальнейшее изменение структуры и ε является чрезвычайно медленным термоактивационным процессом. Таким образом, особенности электрического отклика V или P кристалла при изменении его температуры согласуются с температурной зависимостью ε : осцилляции, отмечающие перестройку доменной структуры, наблюдаются тогда, когда ε изменяется, и отсутствуют, если ε от температуры практически не зависит. В этом легко убедиться, сравнив данные, приведенные на рис. 2, 3, с температурной зависимостью ε , схематически показанной на вставке на рис. 3, б. Очевидна и общая причина аномального температурного гистерезиса V , P и ε — закрепление доменной структуры на неоднородностях кристалла.

Отметим, что соответствие между особенностями электрического отклика кристалла на температурную перестройку доменной структуры и ε остается и вне области метастабильных состояний ниже $T = T^*$. В этом случае процессы перестройки структуры и изменения ε проходят без температурного гистерезиса: осцилляции P существуют как при охлаждении, так и при нагревании кристалла, кривая $\varepsilon(T)$ является равновесной (рис. 3). Аномалии физических свойств кристалла в точке T^* предположительно связываются в [7] с фазовым переходом, идущим с изменением энергии взаимодействия доменных стенок, существенно влияющим на их кинетику.

Результаты работы свидетельствуют о том, что регистрация электрического отклика, отвечающего макроскопическим дипольному и квадрупольному моментам кристалла, может являться простым методом диагностики различных фазовых состояний сегнетоэлектрического кристалла, в частности метастабильных состояний различной природы.

Работа частично выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 93-02-14163).

Список литературы

- [1] Лайнс М., Гласс А. Сегнетоэлектрики и родственные им материалы. М. (1981). С. 736.
- [2] Cummins H.Z. Phys. Rep. **185**, 5, 6, 211 (1990).
- [3] Gladkii V.V. Phase Trans **A6**, 4, 273 (1986).
- [4] Магатаев В.К., Глушков В.Ф., Гладкий В.В., Козин В.Б., Яковлева Л.Н. ФТТ **31**, 5, 317 (1989).
- [5] Магатаев В.К., Глушков В.Ф. Тез. 1 Сов.-польск. симпоз. по физике сегнетоэлектриков. Львов (1990). С. 231-232.
- [6] Nanano K., Ikeda Yo., Fujimoto T., Ema K., Hirotsu Sh. J. Phys. Soc. Jap. **49**, 6, 2278 (1980).
- [7] Unruh H.-G., Levstic A. Ferroelectrics **78**, 259 (1988).
- [8] Струков Б.А., Белов А.А., Горшков С.Н., Кожевников М.Ю. Изв. АН СССР. Сер. физ. **55**, 3, 470 (1991).
- [9] Гриднев С.А., Прасолов Б.Н., Горбатенко В.В. ФТТ **32**, 7, 2172 (1990).