

УДК 548.0 537.226.4

## КИНЕТИКА ПРОЦЕССА ПЕРЕПОЛЯРИЗАЦИИ КРИСТАЛЛОВ ТГС С ПРИМЕСЬЮ *L*- $\alpha$ -АЛАНИНА

*Н. А. Тихомирова, Л. И. Донцова, А. В. Гинзберг,  
В. И. Дорогин, Л. А. Шувалов,  
Л. Г. Булатова, С. П. Чумакова*

Методом нематических жидких кристаллов (НЖК) проведены наблюдения динамики доменов и исследованы температурные зависимости времен переключения и пороговых полей процесса переполаризации кристаллов АТГС. Показано, что примесь *L*- $\alpha$ -аланина (20 вес.% в растворе) незначительно (на 1—2 К) расширяет область существования сегнетоэлектрической фазы, в то время как пороговые поля остаются отличными от нуля в более широкой области выше точки Кюри. Выделены две компоненты внутреннего смещающего поля, одна из которых  $E_{\alpha}$  изменяется слабо, другая —  $E_s$  уменьшается при повышении температуры, испытывая инверсию знака при  $T_{и} = 42—47$  °С. Обсуждается природа компонент  $E_{\alpha}$  и  $E_s$  и причина их различной температурной зависимости.

Несмотря на большое число работ, посвященных проблеме внутреннего поля в сегнетоэлектриках [1—13], нельзя считать окончательно решенным вопрос о его природе. Кроме того, внутреннее поле, определяемое экспериментально чаще всего по смещению петли диэлектрического гистерезиса, не является однозначной характеристикой кристалла, так как зависит от частоты и величины внешнего переполаризующего поля, и поэтому не вполне подходит для проверки выводов теории о влиянии дефектов на различные свойства сегнетоэлектрических кристаллов. В настоящей работе сделана попытка оценить внутреннее поле и исследовать его температурную зависимость по характеристикам процесса переполаризации кристалла.

### 1. Методика эксперимента

Образцы размером  $10 \times 10 \times 1$  мм изготавливались из пирамиды роста (110) кристаллов ТГС, выращенных методом охлаждения в сегнетоэлектрической области температур 37—32 °С из раствора, содержащего 20 вес.% *L*- $\alpha$ -аланина. Кристалл с примесью *L*- $\alpha$ -аланина обозначим АТГС. Для исследования отобраны несколько образцов с существенно отличающимися пороговыми полями начала процесса переполаризации (от 250 до 1500 В·см<sup>-1</sup>). Следует отметить, однако, что и в пределах одного образца, даже таких сравнительно небольших размеров, значения внутреннего смещающего поля неодинаковы [14]. Исходное состояние всех исследованных образцов при комнатной температуре монодоменное.

В работе методом НЖК [15] проведены прямые наблюдения процесса переполаризации образцов при различных температурах в интервале внешних постоянных переполаризующих полей до 10 кВ·см<sup>-1</sup>. При этом измерялись следующие величины.

1)  $E_{\text{п}}^{\text{пр}}$  — пороговое поле, равное значению внешнего поля  $-E_{\text{в}}$ , которое надо приложить к образцу, чтобы начался процесс переполаризации из исходного (ростового) монодоменного состояния (прямой процесс).

2)  $E_{II}^{обп}$  — пороговое поле, равное значению, до которого надо снизить приложенное к образцу внешнее поле  $-E_{\pm}$ , чтобы начался процесс «самопроизвольного» переключения — возвращения к исходному (ростовому) монодоменному состоянию из монодоменного состояния, созданного внешним полем  $-E_{\pm}$  (обратный процесс).

3)  $E_{II}^{-}$  — пороговое поле процесса интенсивного зарождения доменов (на этапе формирования рядов зародышей доменов в кристаллографическом направлении [102]) при приложении синусоидального электрического поля к образцу, находящемуся в исходном (ростовом) монодоменном состоянии.

4)  $\tau_s^{-}$  — полное время переключения при приложении к монодомен-

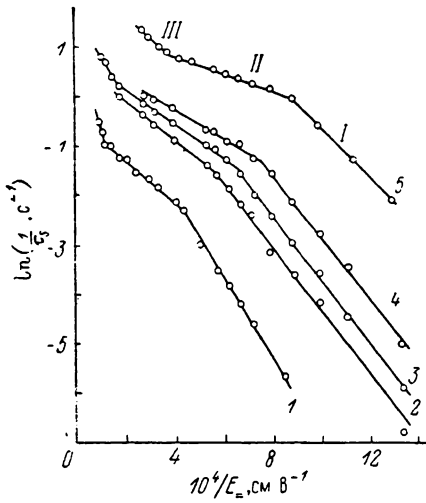


Рис. 1. Зависимости логарифма обратного времени переключения  $\ln \frac{1}{\tau_s^{-}}$  от величины обратной напряженности внешнего постоянного электрического поля  $1/-E_{\pm}$  для образца АТГС при различных температурах.

$T, ^\circ\text{C}$ : 1 — 20.0, 2 — 33.5, 3 — 37.5, 4 — 42.5, 5 — 47.5  $^\circ\text{C}$ .

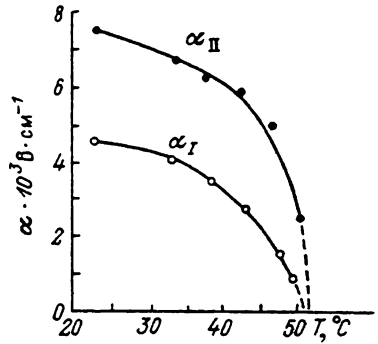


Рис. 2. Температурные зависимости полей активации  $\alpha_I$  и  $\alpha_{II}$  процесса переключения образца АТГС в области внешних полей, соответствующих участкам I и II на рис. 1.

ному образцу внешнего постоянного электрического поля  $-E_{\pm}$  против направления внутреннего смещающего поля.

5)  $\tau_s^0$  — полное время переключения образца в отсутствие внешнего поля ( $E_{\pm}=0$ , внешняя цепь разомкнута) в процессе «самопроизвольного» возвращения образца к исходному (ростовому) монодоменному состоянию.

## 2. Результаты исследования

1) Зависимости обратного времени переключения  $1/\tau_s^{-}$  от напряженности внешнего поля  $-E_{\pm}$  для кристаллов АТГС (рис. 1) являются экспоненциальными, как и для чистых кристаллов ТГС [16],

$$1/\tau_s^{-} = 1/\tau_{s0}^{-} \exp(-\alpha/E).$$

Однако в отличие от чистых кристаллов ТГС [16] первый линейный участок зависимости  $\ln 1/\tau_s^{-}(1/-E_{\pm})$  для кристаллов АТГС при переключении полем  $-E_{\pm}$  (в области полей от  $-E_{\pm} = E_{II}^{обп}$  до  $-E_{\pm} = (2 \div 3) E_{II}^{обп}$ ) характеризуется большим полем активации  $\alpha_I$ , чем второй (при  $-E_{\pm} > (2 \div 3) E_{II}^{обп}$ ), т. е.  $\alpha_I > \alpha_{II}$ .

2) По мере повышения температуры значения  $\tau_s^{-}$ ,  $\tau_s^0$ ,  $\alpha$  уменьшаются и в точке Кюри  $T_C$  обращаются в нуль (рис. 2 и 3).

3) Из-за неоднородности образцов АТГС их переключение во внешнем поле  $-E_{\pm}$  происходит последовательно от более «мягких» областей (с низкими значениями порогового поля, т. е. с меньшей концентрацией

L-α-аланина)<sup>1</sup> к более «жестким» областям (с более высокими значениями порогового поля). Процесс «самопроизвольного» возвращения образца к исходному монодоменному состоянию из монодоменного состояния, со-

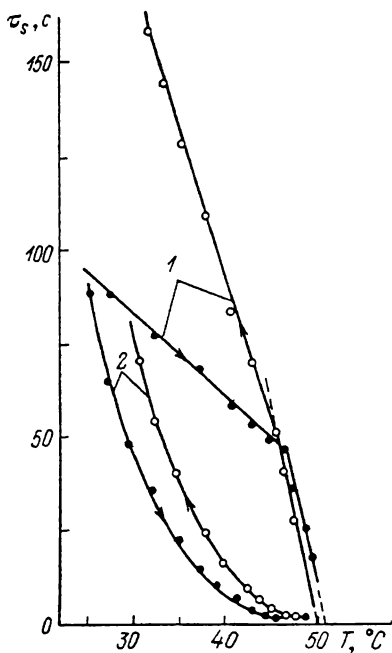


Рис. 3. Температурные зависимости времен переключения  $\tau_s^0$  (1) и  $\tau_s^-$  (2) образца АТГС.

Режим: нагрев от 25 до 120 °С, выдержка 1 час при 120 °С, охлаждение до 25 °С. Переполяризующее поле  $-E=1145$  В/см — const.

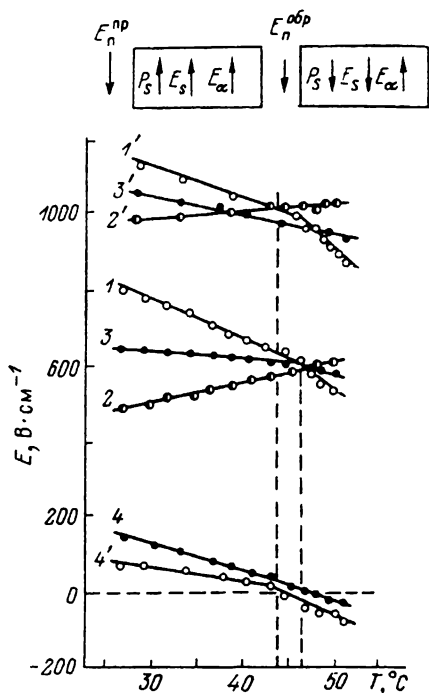


Рис. 4. Температурные зависимости пороговых полей  $E_n^{np}$  и  $E_n^{obr}$  и компонент внутреннего поля  $E_\alpha$  и  $E_s$  в «мягкой» (1—4) и «жесткой» (1'—4') областях образца АТГС.

1, 1' —  $E_n^{np}$ ; 2, 2' —  $E_n^{obr}$ ; 3, 3' —  $E_\alpha$ ; 4, 4' —  $E_s$

зданного внешним полем  $-E_*$ , происходит в обратном порядке: сначала переключаются «жесткие», а затем более «мягкие» области. В обоих случаях переключение из одного монодоменного состояния в другое осуществляется путем возникновения зародышей доменов, их последующего роста и коалесценции. Выдержка образца во внешнем поле  $-E_* > E_n^{np}$  или отжиг при  $T > T_c$  приводят к уменьшению плотности зародышей доменов, что увеличивает как время переключения  $\tau_s^0$ , так и  $\tau_s^-$ .

4) Пороговые поля  $E_n^{np}$ ,  $E_n^{obr}$ ,  $E_n^-$  переключения кристаллов АТГС при повышении температуры уменьшаются, но в  $T_c$  не обращаются в нуль (рис. 4 и 5). Уменьшение пороговых полей при приближении к  $T_c$  сопровождается увеличением плотности зародышей доменов и скорости бокового движения доменных стенок как при переключении образца внешним полем

Таблица 1

Сопоставление пороговых полей процесса переполяризации  $E_n^-$  в синусоидальном электрическом поле разной частоты с величиной  $E_n^{np}$  образцов АТГС

№ образца	$E_n^{np}$ , В · см <sup>-1</sup>	Пороговые поля, $E_n^-$ , В · см <sup>-1</sup>		
		$f = 15$ Гц	$f = 50$ Гц	$f = 500$ Гц
1	250	940	1050	1225
2	580	1200	1360	1540
3	900	1750	1920	2625
4	1400	2500	3050	3800

<sup>1</sup> О корреляции между концентрацией L-α-аланина в кристалле АТГС и значением внутреннего смещающего поля  $E_{см}$ , которое можно сопоставлять с измеряемыми в наших экспериментах значениями пороговых полей  $E_n^{np}$  и  $E_n^-$ , сообщалось в [11, 12] и др.

$-E_+$ , так и в процессе «самопроизвольного» возвращения его в исходное состояние при  $E_+=0$ .

О различиях в значениях пороговых полей  $E_n^{np}$  и  $E_n^{\sim}$  (на различных частотах) для кристаллов АТГС с различным содержанием  $L$ - $\alpha$ -аланина можно судить по данным табл. 1.

5) При повышении температуры значения  $E_n^{np}$  уменьшаются, а  $E_n^{0np}$  возрастают и при некоторой температуре  $T_n$  ( $T_n = 42 \div 47$  °С в зависимости от концентрации  $L$ - $\alpha$ -аланина и предыстории образца) становятся равными (рис. 4). При этом изменения пороговых полей  $E_n^{np}$  и  $E_n^{0np}$  с изменением температуры в «мягкой» области образца более значительны, чем в «жесткой» (рис. 4).

6) Время переключения  $\tau_s^{\sim}$  уменьшается с повышением температуры по

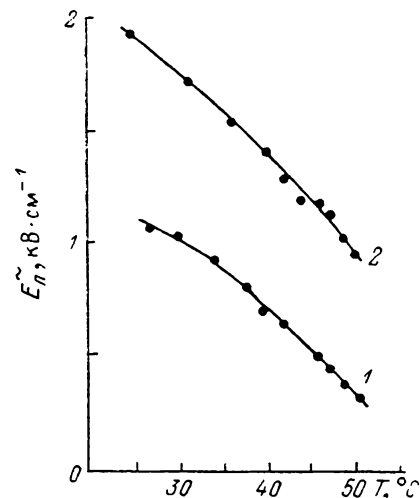


Рис. 5. Температурные зависимости порогового поля  $E_n^{\sim}$  процесса интенсивного зарождения доменов в синусоидальном электрическом поле ( $f=50$  Гц) для образцов АТГС (№ 1 и 3 табл. 1).

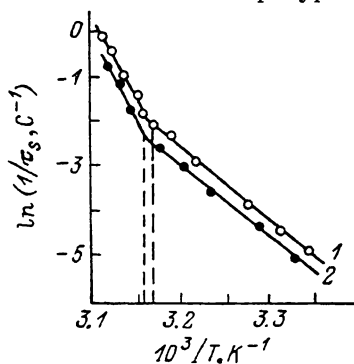


Рис. 6. Зависимости логарифма обратного времени переключения  $\ln \frac{1}{\tau_s^{\sim}}$  образца АТГС от обратной температуры  $1/T$ .

1 — при повышении, 2 — при понижении температуры.

экспоненциальному закону  $1/\tau_s = 1/\tau_{s0} \cdot \exp(-W/kT)$ , а  $\tau_s^0$  — по линейному  $\tau_s^0 = \tau_{s0}^0 - bT$ . На зависимостях  $\ln \frac{1}{\tau_s} \left( \frac{1}{T} \right)$  и  $\tau_s^0(T)$  в исследованном интервале температур имеются два линейных участка I и II, причем температура  $T_{I \rightarrow II}$ , при которой происходит переход от одного участка к другому, равна  $T_{I \rightarrow II} = (42 \div 47)$  °С (в зависимости от концентрации  $L$ - $\alpha$ -аланина и предыстории образца) (рис. 3 и 6, табл. 2).

Таблица 2

Параметры температурных зависимостей характеристик переключения образцов АТГС

Режим исследования	Энергия активации $W$ , эВ		Температура изменения наклона, °С		Температура инверсии знака поля $E_s$ , $T_n$ , °С	Примечание
	I участок	II участок	$\ln \frac{1}{\tau_s} \left( \frac{1}{T} \right)$	$\tau_s^0(T)$		
25° → 120° → 25° С, 1 час при 120° С, — $E_+ = 1145$ В/см — const	2.1	6.9	46.4	46.4	47.0	Повышение температуры Понижение температуры
	2.0	6.9	45.4	45.4	45.4	
25° → 48.5° → → 25° С, — $E_+ = 1250$ В/см — const	1.3	2.9	44.0	44.0	44.0	Повышение температуры Понижение температуры
	1.3	2.9	42.5	42.5	42.5	

Прямые наблюдения процесса переключения кристаллов АТГС и исследование температурных зависимостей характеристик этого процесса (времени полного переключения  $\tau_s^-$ ,  $\tau_s^0$  и полей активации  $\alpha$ ) показывают, что сегнетоэлектрические свойства кристаллов АТГС исчезают при температурах, близких к  $T_C$  чистого кристалла ТГС. Смещение  $T_C$  в исследованных кристаллах не превышает 1–2 К, так что выводы о значительном расширении области температур существования сегнетоэлектрической фазы у кристаллов АТГС, которые делаются иногда на основе отличия от нуля значений их пьезо- и пироконффициентов в широкой области температур выше  $T_C$ , неправомерны.

В то же время при  $T=T_C$  значения пороговых полей  $E_n^{np}$  и  $E_n^{op}$  и  $E_n^-$  не обращаются в нуль. В интервале температур (25–49)°С пороговое поле  $E_n^{np}$  в исследованных кристаллах АТГС уменьшается на (30–50)%, а поле  $E_n^{op}$  возрастает на (5–30)%.

Кристаллы АТГС можно рассматривать как кристаллы с поляризованными дефектами. Согласно [17], такие дефекты создают в кристалле эффективное среднее поле, которое не должно зависеть от температуры. Различный характер температурных зависимостей пороговых полей переключения  $E_n^{np}$  и  $E_n^{op}$  свидетельствует о том, что эффективное внутреннее поле в кристаллах АТГС содержит по крайней мере две компоненты, поведение которых и при переключении и при изменении температуры образца различно. Одна из компонент внутреннего поля (обозначим ее  $E_s$ , рис. 4) может быть обусловлена неэквивалентностью полярных поверхностей и условий компенсации поляризационных зарядов кристалла со стороны выхода «+» и «-» и концов вектора  $P_s$  [18]. Это поле  $E_s$  совпадает по знаку с  $P_s$  и изменяет свое направление при поляризации образца. Оно существует в кристаллах ТГС и без примеси *L*- $\alpha$ -аланина в каждом домене. Вторая компонента внутреннего поля (обозначим ее  $E_\alpha$ , рис. 4) обусловлена наличием полярных нереверсируемых внешним полем молекул *L*- $\alpha$ -аланина [17]. Поле  $E_\alpha$  не изменяет своего направления при переключении и является причиной «самопроизвольного» возвращения образца в исходное монокристаллическое состояние (при любом  $E_\alpha < E_\alpha$ , в частности при  $E_\alpha = 0$ ).

Измерив величины пороговых полей  $E_n^{np}$  и  $E_n^{op}$ , можно определить значения компонент внутреннего поля  $E_s$  и  $E_\alpha$ :  $E_n^{np} = E_\alpha + E_s$ ,  $E_n^{op} = E_\alpha - E_s$ , поэтому  $E_\alpha = \frac{E_n^{np} + E_n^{op}}{2}$ ,  $E_s = \frac{E_n^{np} - E_n^{op}}{2}$ . На рис. 4 представлены температурные зависимости найденных таким образом полей  $E_s$  и  $E_\alpha$ . Как видно, компонента  $E_\alpha$  составляет значительную долю внутреннего поля ( $E_\alpha \gg E_s$ ) и слабо зависит от температуры: в исследованном интервале температур 20–50°С она уменьшается всего на 10–20%. Относительный вклад поля  $E_s$  в значение внутреннего поля уменьшается при увеличении «жесткости» образца (увеличении концентрации *L*- $\alpha$ -аланина). С повышением температуры поле  $E_s$  уменьшается до нуля и при некоторой температуре  $T = T_n$  меняет знак. Интересно, что температура инверсии знака поля  $E_s$ ,  $T_n = 42 \div 47$ °С (табл. 2) совпадает с температурой изломов  $T_{I,II}$  на температурных зависимостях характеристик переключения кристаллов АТГС в постоянном переполаризующем поле  $\ln \frac{1}{\tau_s} \left( \frac{1}{T} \right)$  и  $\tau_s^0(T)$ .

Инверсия знака поля  $E_s$  при  $T = T_n$  может быть обусловлена изменением структуры поверхностных уровней за счет, например, изменения знака смещений ионов в приповерхностной области при некоторой температуре  $T_n$ , которое, как показано в [19], может иметь место в ионных кристаллах при повышении их температуры. К сожалению, расчет значения  $T_n$  для такого сложного ионного кристалла, как ТГС, в настоящее время отсутствует. Следует отметить, что ранее в кристалле ТГС с примесями внедрения была обнаружена инверсия знака униполярности при увеличении напряженности внешнего постоянного переполаризующего

поля [20]. Аналогичное явление, проявляющееся в аномальной зависимости коэрцитивного поля от температуры, обнаружено в примесных кристаллах КДР [21].

#### Л и т е р а т у р а

- [1] Лайнс М., Гласс А. Сегнетоэлектрики и родственные им материалы. М.: Мир, 1981. 736 с.
- [2] Галстян Г. Т., Филимонов А. А. Изв. АН АрмССР, Физика, 1978, т. 13, № 4, с. 305—308.
- [3] Jaskiewicz A., Mroz J. Abstracts 4<sup>th</sup> European Meeting on Ferroelectricity, 3—7 September, Yugoslavia, 1979. 290 p.
- [4] Гаврилова Н. Д., Дербенева Т. А., Колдобская М. Ф., Новик В. К., Рез И. С., Сорокина Е. А., Цейлин П. А. Кристаллография, 1981, т. 26, № 2, с. 413—414.
- [5] Гаврилова Н. Д., Новик В. К., Сорокина Е. А., Хрусталева Л. Б. ФТТ, 1981, т. 23, № 6, с. 1775—1778.
- [6] Галстян Г. Т., Рез И. С., Рейзер М. Ю. ФТТ, 1982, т. 24, № 7, с. 2186—2190.
- [7] Варикаш В. М. Тезисы X Всесоюзной конф. по сегнетоэлектричеству и применению сегнетоэлектриков в народном хозяйстве. Минск, 1982, ч. 2, с. 7.
- [8] Хасиневич Н. П., Варикаш В. М., Чобот Г. М., Родин С. В. Кристаллография, 1984, т. 29, № 5, с. 1030—1031.
- [9] Sokoloff J. B. Phys. Rev. B: Condens. Matter, 1985, vol. 31, N 4, p. 2270—2273.
- [10] Сидоркин А. С., Косцов А. М., Зальцберг В. С. ФТТ, 1985, т. 27, № 7, с. 2200—2203.
- [11] Brezina V., Havrankova M. Cryst. Res. and Technol., 1985, vol. 2, N 6, p. 787—794.
- [12] Koralewski M., Stankowski J., Jasinski T. Abstract VI International conf. Kobe, Japan, 1985. 140 p.
- [13] Занкевич В. А. ФТТ, 1986, т. 28, № 2, с. 603—605.
- [14] Тихомирова Н. А., Гинзберг А. В., Донцова Л. И., Чумакова С. П., Шувалов Л. А. ФТТ, 1986, т. 28, № 10, с. 3055—3058.
- [15] Тихомирова Н. А., Донцова Л. И., Пикин С. А., Шувалов Л. А. Письма в ЖЭТФ, 1979, т. 29, № 1, с. 37—40.
- [16] Донцова Л. И., Тихомирова Н. А., Булатова Л. Г., Попова Э. С., Шильников А. В., Баранов А. И., Чеботарев А. А., Шувалов Л. А. Кристаллография, 1982, т. 27, № 2, с. 305—312.
- [17] Леванюк А. П., Сигов А. С. Изв. АН СССР, сер. физ., 1985, т. 49, № 2, с. 219—226.
- [18] Тихомирова Н. А., Донцова Л. И., Гинзберг А. В., Чеботарев А. А., Шувалов Л. А. ФТТ, 1986, т. 28, № 11, с. 3319—3328.
- [19] Зильберварг В. Е., Труфанов Н. А. ФТТ, 1985, т. 27, № 7, с. 2069—2076.
- [20] Булатова Л. Г., Донцова Л. И., Афонская И. А., Корина Р. В., Тихомирова Н. А. Изв. АН БССР, сер. физ.-мат. наук, 1983, № 1, с. 82—86.
- [21] Sekinoto K., Yoshimitsu K., Matsubara T. J. Phys. Soc. Jap. 1982, vol. 51, N 10, p. 3236—3239.

Волгоградский инженерно-строительный институт  
Волгоград

Поступило в Редакцию  
8 сентября 1987 г.