

О временной зависимости диэлектрической дисперсии триглицинсульфата вблизи точки Кюри

© А.М. Лотонов, В.К. Новик, Н.Д. Гаврилова

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
119992 Москва, Россия

E-mail: novikmp@orc.ru

(Поступила в Редакцию 21 сентября 2006 г.

В окончательной редакции 20 ноября 2006 г.)

Изучена временная эволюция диэлектрического спектра триглицинсульфата в диапазоне 20 МГц–1 Нз при 48.8°C в течение 420 min. Отмечено принципиальное свойство эволюции — нестационарность диэлектрического спектра, обусловленная увеличивающимся во времени спектром времен релаксации. Процесс наглядно проявляется как деформация во времени кривой Коула–Коула. Переход к квазистационарному состоянию завершается приблизительно в течение 1 h. Явление объяснено затухающим смещением доменной стенки. Сделан вывод, что временной дрейф должен являться общим свойством всех параметров сегнетоэлектрика, связанных с состоянием доменной стенки.

PACS: 77.80.Bh, 77.80.De, 77.22.Ch, 77.22.Ej

1. Введение

Триглицинсульфат (ТГС, $[\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}]_3\text{H}_2\text{SO}_2$) является хорошо изученным сегнетоэлектриком, испытывающим фазовый переход второго рода типа порядок–беспорядок из параэлектрической в сегнетоэлектрическую фазу при температуре $T_k \approx 49^\circ\text{C}$. Диэлектрическая дисперсия ТГС в диапазоне 10^9 – 10^3 Нз изучалась неоднократно, главным образом с целью исследования критического замедления и релаксации доменной структуры (см. ссылки в [1]). Анализ зависимостей $\epsilon'(f, T)$ и $\epsilon''(f, T)$ (f — частота, T — температура) позволил авторам (ранее [2] и затем [1]) установить температурные зависимости частоты критического замедления, частоты релаксации доменной стенки и раздельного их вклада в общие значения $\epsilon'(f, T)$ и $\epsilon''(f, T)$. Для парафазы частота критического замедления устойчиво и воспроизводимо подтверждает [1] зависимость $\tau \sim (T - T_k)^{-\Delta}$, где τ — постоянная времени релаксации, $\Delta \approx 1$, что соответствует теории Ландау. Применительно к сегнетофазе подобный же анализ обосновал предположение [3], что для всех собственных сегнетоэлектриков по мере уменьшения частоты измерительного поля в причинах дисперсии последовательно доминируют (1) критическое замедление, (2) колебания доменной стенки и (3) частичное переключение доменов.

Вместе с тем многими авторами уже давно отмечалась [4], а в работе [1] была частично изучена зависимость в сегнетофазе значений $\epsilon'(f, T)$ от времени. Временная зависимость диэлектрических свойств является экспериментальным фактом, обусловленным фундаментальными причинами, и характерна для широкой области температур. Она вносит неопределенность в отбор результатов измерений и исключает общность заключений анализа частотных соотношений, поскольку требует учета временной зависимости собственно дисперсии, т.е. $\epsilon'(f, t)$ и $\epsilon''(f, t)$ при $T = \text{const}$. Эти зависимости еще не стали предметом исследований.

Столь же неопределенна общность заключений по кривым Аррениуса о температурной зависимости времен релаксации доменной структуры как из-за отсутствия данных о температурных зависимостях спектров дисперсии, так и из-за наложения на эти зависимости временных соотношений. По этим причинам должно быть составлено мнение о влиянии временных дрейфов диэлектрических свойств на итоговые дисперсионные соотношения. Наше исследование имеет своей целью прояснить эти проблемы.

2. Методика эксперимента

В исследованиях использовался диэлектрический спектрометр типа Novocontrol Turnkey system „Concept 40“ с полосой частот 10^{-3} – $2 \cdot 10^7$ Нз, измеряющий в интервале $T = 90$ – 650 К значение комплексной диэлектрической проницаемости

$$\epsilon^* = \epsilon' - j\epsilon'' = C_p^*/C_0, \quad \text{tg}(\delta) = \epsilon''/\epsilon',$$

где C_p^* — комплексное значение измеренной емкости образца, C_0 — значение емкости пустого объема образца. Спектрометр определяет комплексное значение диэлектрической проницаемости по соотношениям амплитуд и фаз напряжения, приложенного к образцу, и тока, протекающего через образец. Погрешность измерения указанных величин не превышает 5% их абсолютного значения. На графики выводятся любые измеренные и рассчитанные зависимости. Изучались высокосовременные образцы ТГС полярного Y-среза диаметром 12 mm и толщиной 2.6–2.7 mm с напыленными серебряными электродами. Измерения проводились в интервале 1 – $2 \cdot 10^7$ Нз при амплитуде приложенного к образцу поля $\leq 1 \text{ В} \cdot \text{см}^{-1}$. Время измерительного сеанса в указанном интервале частот не превышало 8 min. Температурный режим измерений был типичен для такого рода

исследований. Образец предварительно выдерживался в течение часа при 60°C, медленно охлаждался до 50°C, после чего его температура снижалась с шагом 0.1°C и получасовой выдержкой.

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

На рис. 1, 2 представлены временные зависимости параметров высокосовременного образца при $T = 48.8^\circ\text{C}$. Температура $T = 48.8^\circ\text{C}$, выбранная для оценки вре-

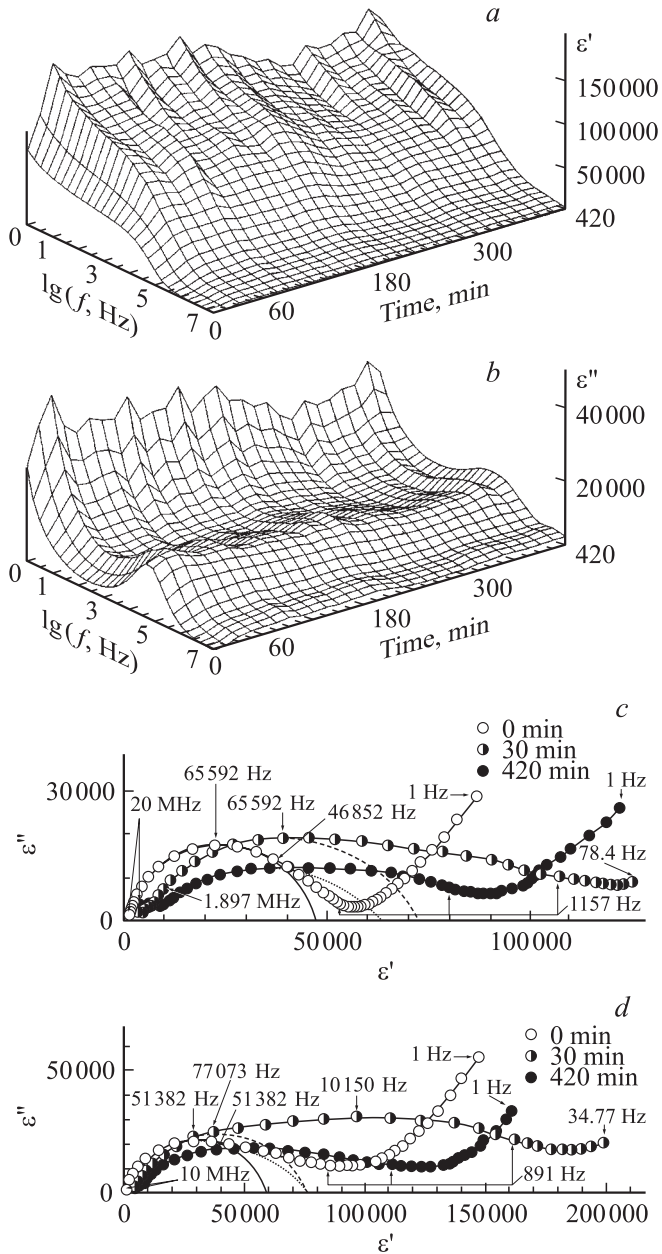


Рис. 1. Временные зависимости спектра диэлектрической дисперсии монокристалла ТГС при 48.8°C. *a* — $\epsilon'(f, t)$; *b* — $\epsilon''(f, t)$; *c, d* — временной дрейф зависимостей $\epsilon''(\epsilon')$, полученных на разных образцах.

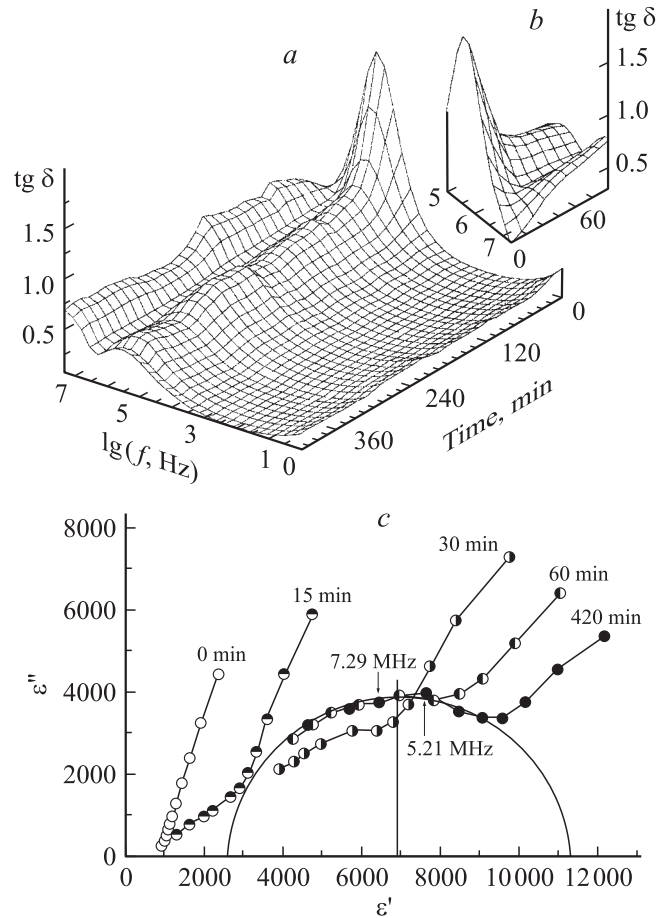


Рис. 2. Временные зависимости спектра диэлектрической дисперсии монокристалла ТГС при 48.8°C. *a* — $\text{tg } \delta(f, t)$, *b* — начальный участок высокочастотной ветви $\text{tg } \delta(f, t)$, *c* — временной дрейф высокочастотной ветви зависимости $\epsilon''(\epsilon')$. Одиннадцать экспериментальных точек на части *c* соответствуют интервалу 20 MHz–968 kHz с шагом относительного изменения частоты 1.4.

менной релаксации, соответствует гребню $\epsilon'(T)$ [5], т.е. температуре максимума доменного вклада. Нетрудно видеть существенные изменения во времени t значений всех параметров, характеризующих диэлектрик: $\epsilon'(f, t)$, $\epsilon''(f, t)$, $\text{tg } \delta(f, t)$. По истечении 7 h эволюция кривых заметно затухает, но стационарное состояние наступает, возможно, лишь после 24 h [1]. Изменения характерны как для значений ϵ' , ϵ'' , $\text{tg } \delta$, так и для их спектральных соотношений. В течение первых 30 min значения ϵ' могут как возрасти (рис. 1, *a*), так и упасть (см., в частности, [1]) во всем диапазоне частот. В дальнейшем изменениям подвержен преимущественно интервал частот $f < 10^4$ Hz.

Зависимости $\epsilon''(f, t)$ также показывают первоначальное возрастание абсолютного значения ϵ'' с последующим медленным спадом и расплыванием пика. При этом существенно, что центральная часть пика ($f = 65.562$ kHz) остается стабильной.

Соответственно изменениям $\epsilon'(f, t)$ и $\epsilon''(f, t)$, претерпевают сильную трансформацию и соотношения

Коула–Коула. На рис. 1, *c, d* показана совокупность таких кривых для двух независимых циклов измерений на разных образцах. Данные рис. 1, *a–c* характеризуют один из них.

Зависимости $\text{tg } \delta(f, t)$ более рельефно, чем зависимости $\varepsilon'(f, t)$, $\varepsilon''(f, t)$, подчеркивают частотные изменения дисперсии (рис. 2). В течение 60–90 min классический пик $\text{tg } \delta$ (рис. 2, *a*), отражающий практически моночастотную дисперсию (см. также кривые 0 min на рис. 1, *c, d*), трансформируется в размытый экстремум, соответствующий расширившемуся спектру времен релаксации. Нетрудно видеть, что со временем этот спектр продолжает расширяться при устойчивом сохранении центральной частоты (≈ 494 kHz) этого экстремума (пика). Обогащение спектра вследствие развития низкочастотных сопутствующих механизмов в целом не является чем-то неожиданным. Но в этом исследовании таковым стало формирование высокочастотной (≈ 6 MHz) компоненты дисперсии. Начало формирования этой компоненты становится заметным уже через 15 min, а завершение происходит в основном в течение часа (рис. 2, *b, c*).

Таким образом, процесс временной эволюции дисперсии следует рассматривать как протекающий одновременно во всем частотном диапазоне и принять с некоторой долей условности время его завершения ~ 60 min. В такой форме дисперсионная зависимость диэлектрической проницаемости реагирует на падающий режим изменения температуры (приращение 0.1°C) вблизи температуры Кюри. Иными словами, состояние сегнетоэлектрика (рис. 1 и 2) длительное время остается нестационарным, термодинамически неравновесным при весьма малых изменениях температуры. Это явление характерно для всех температур, но наиболее ярко выражено вблизи T_k .

Временная зависимость диэлектрической дисперсии является неотъемлемым свойством совершенных, бездефектных образцов, поскольку в формировании диэлектрического отклика при $T \leq T_k$ активно участвует доменная структура сегнетоэлектрика. При этом вклад смещения доменной стенки во внешнем поле в диэлектрическую проницаемость при $f < 1$ MHz многократно превосходит вклад индуцированной поляризации [2,5]. Сама же доменная топография длительно релаксирует к равновесному состоянию после любых тепловых и электрических воздействий.

Стационарное, термодинамически равновесное состояние доменной структуры наступает только при условии минимумов свободной энергии для каждого периметра доменных границ и их ансамбля в целом. Выполнение этих условий не может быть одномоментным в силу множественности развивающихся процессов. Смещение доменной стенки происходит одновременно с изменением ее толщины и сопровождается по крайней мере тремя видами пространственного движения доменной границы [6]. Как было неоднократно показано, основные временные тенденции этой релаксации состоят в укрупнении размеров доменов и снижении общего периметра

доменных границ [7], поскольку энергия единицы объема кристалла минимизируется при возрастании среднего размера доменов [8]. Причем скорость этого процесса значительно замедляется из-за наличия дефектов на поверхности образца [9]. Начальная скорость укрупнения является максимальной с последующим существенным затуханием [7], чему соответствует и динамика возрастания периметра доменов. Ситуация усложняется воздействием низкочастотного ($f < 1$ kHz) измерительного поля, вызывающего переполяризацию микродоменов [4,5].

Очевидно, что качественное объяснение причин и проявлений релаксации дисперсии должно быть коррелировано с указанными особенностями движения доменной стенки.

Мотивом, инициирующим движение доменной стенки, должна быть, на наш взгляд, тепловая деформация, обусловленная расширением решетки при понижении температуры. Ниже T_k коэффициент линейного расширения α отрицателен и аномально велик (в интервале $40\text{--}50^\circ\text{C}$ $\alpha \approx -5 \cdot 10^{-5} \text{K}^{-1}$ по осям *a* и *b*) [10,11]. Расширение решетки и уменьшение толщины доменной стенки $\xi \sim (T_k - T)^{-1/2}$ [1] запускают процесс смещения стенки к новым дефектам — стопорам (центры пиннинга), на которых должна закрепиться доменная стенка. Изначально ($\sim 30\text{--}60$ min) освобожденная со стопоров стенка обладает значительно большей подвижностью [7], чем в исходном состоянии, что существенно увеличивает ее вклад в значение $\varepsilon'(f, t)$ на всех частотах (рис. 1, *a*). По мере закрепления стенки и возрастания периметра доменов [7] этот вклад затухает, оставаясь тем не менее выше исходного.

На временной эволюции зависимости $\varepsilon''(f, t)$ отражение этого же процесса качественно отлично. Зависимости $\varepsilon''(f, t)$ практически не претерпевают изменений в пике и более высоких частотах. Лишь на низкочастотной ветви пика и далее при $f < 10^4$ Hz (рис. 1, *b*) значения ε'' существенно возрастают. Дополнительное рассеяние энергии связано, возможно, с процессом аннигиляции мелких доменов [7], укрупняющихся в объеме. О сопутствующем усложнении функции распределения времен релаксации свидетельствует и трансформация дуг окружности дебаевского типа (кривые 0 min на рис. 1, *c, d*) в растянутую дугу вследствие обогащения дисперсионного спектра.

Зависимость $\text{tg } \delta(f, t)$ (рис. 2) более наглядно, чем другие зависимости, подчеркивает указанные временные тенденции. Спад пика (рис. 2, *a*), определенный на его центральной частоте (494 kHz), стационарной во времени, происходит по экспоненте с постоянной времени 21.5 min. Исходя из этого допустимо принять время перехода доменной структуры в квазиравновесное состояние равным 1 h. При понижении температуры скорость движения доменной стенки снижается (в приближении сплошной среды $v \sim 1/P_s$ [12], где P_s — спонтанная поляризация), что и обуславливает при $T = 20^\circ\text{C}$ ($P_s(20^\circ\text{C})/P_s(48.8^\circ\text{C}) \approx 40$) весьма длительную релаксацию диэлектрических свойств с постоянной времени ~ 14 h. Времена такого порядка и наблюдаются в эксперименте.

На рис. 2*b* показан начальный участок высокочастотной ветви пика $\text{tg } \delta(f, t)$. Нетрудно видеть, что в том же временном интервале одновременно с затуханием пика начинается формирование высокочастотного максимума потерь, прослеживаемое, естественно, и на зависимости $\varepsilon''(f, t)$ (рис. 1, *b*). Рис. 2, *c* демонстрирует развитие этого процесса и дает значение соответствующей частоты релаксации ≈ 6 МГц. Подобный высокочастотный релаксатор, проявляющийся в дисперсионном спектре, может быть идентифицирован как движение одной из молекулярных групп решетки. В [13] он показан как заторможенное вращение глицинов GI II и GI III. Если это предположение верно, то замедление смещения доменной стенки коррелировано с торможением вращения глицинов, снижающаяся частота которых постепенно смещается в используемый нами частотный диапазон.

Все свойства сегнетоэлектриков, в формировании которых участвует доменная стенка, в условиях свободной, незакрепленной тем или иным способом доменной структуры должны демонстрировать временную эволюцию величин, характеризующих эти свойства, при тепловых, электрических или механических воздействиях на кристалл. В дополнение к диэлектрическим свойствам укажем на пьезоэлектрические, пироэлектрические [14] и тепловые (удельная теплоемкость; см. рис. 49 в [15]).

Разумная длительность экспериментов вынуждает пренебрегать длительной реакцией кристалла, в том числе и остаточной от предыдущих воздействий. По этой причине приходится аргументировать выбор данных, характеризующих с максимальной объективностью заведомо изменяющееся состояние.

Из наших данных следует, что при постановке экспериментов должно рассматриваться влияние временного дрейфа на результаты и выводы исследования. Строго говоря, должна обосновываться представительность для заданных целей исследования отбираемых количественных характеристик. Общие рекомендации здесь едва ли возможны, поэтому укажем примеры использования данных типа рис. 1, 2 в некоторых работах.

Использование стационарных параметров, таких как частоты пиков $\varepsilon''(f)$ и $\text{tg } \delta(f)$, очевидно, и не нуждается в обосновании. Повсеместное приложение их значений к построению кривых Аррениуса для определения энергии активации релаксаторов не требует временной привязки.

Режим установившихся значений неизбежен при получении данных с целью их ответственного количественного анализа, в частности для определения температуры и константы Кюри по моночастотным зависимостям $1/\varepsilon'(T)$ [4]. Обоснованность данных могла бы возрасти, если бы она была подкреплена выбором по средним значениям нескольких временных срезов или какими-либо статистическими выборками.

Применение результатов первого измерительного сеанса оказалось оправдано [1,2] при анализе зависимостей Коула–Коула с целью определения частот отдельных релаксаторов и их вкладов в интегральные значения ε' и ε'' . Такие результаты (рис. 1, *c, d*, кривые 0 min)

позволяют очень четко определить частоты релаксаций, если эти зависимости были получены достаточно быстро, во избежание их искажения временным дрейфом. Длительность сеанса должна соотноситься со скоростью релаксации доменом и вблизи T_k не превышать 15 min (рис. 2, *a*).

В дополнение к этим примерам наши данные указывают на возможность существования и исследования группы явлений (см. обсуждение рис. 2, *b*), где время является самостоятельным параметром воздействия наравне с температурой, частотой и полями. При этом не исключено проявление и соответственно изучение других (помимо доменной релаксации) механизмов временного изменения свойств с постоянными времени порядка десятков минут.

4. Заключение

Проведенное исследование указывает на источник существенных неопределенностей в исследованиях диэлектрической дисперсии — ее временной дрейф, обусловленный эволюцией доменной структуры. Обосновано подобное поведение всех свойств, сопряженных с доменной структурой.

Список литературы

- [1] J. Zhang. *Ferroelectrics* **281**, 105 (2002).
- [2] Cz. Pawlaczyk. *Ferroelectrics* **140**, 127 (1993).
- [3] Cz. Pawlaczyk, H.-G. Unruh, J. Petzelt. *Phys. Stat. Sol. (b)* **136**, 435 (1986).
- [4] J.A. Gonzalo. *Phys. Rev.* **144**, 662 (1966).
- [5] А.М. Лотонов, В.К. Новик, Н.Д. Гаврилова. *ФТТ* **48**, 969 (2006).
- [6] K. Matyjasek. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **34**, 3211 (2001).
- [7] V. Likodimos, X.K. Orlik, L. Pardi, M. Labardi, M. Allegrini. *J. Appl. Phys.* **87**, 443 (2000).
- [8] Б.А. Струков, А.П. Леванюк. *Физические основы сегнетоэлектрических явлений в кристаллах*. Наука, М. (1995). С. 216.
- [9] S. Shin, J. Baek, L.W. Hong, Z.G. Khim. *J. Appl. Phys.* **96**, 4372 (2004).
- [10] I. Shibuya, S. Hoshino. *Jap. J. Appl. Phys.* **1**, 5 (1962).
- [11] K. Imai. *J. Phys. Soc. Jap.* **43**, 1320 (1977).
- [12] Б.А. Струков, А.П. Леванюк. *Физические основы сегнетоэлектрических явлений в кристаллах*. Наука, М. (1995). С. 206.
- [13] A. Czarnecka, J. Stankowska. *Phys. Stat. Sol. (b)* **207**, 557 (1998).
- [14] А.М. Савинов, Н.Д. Гаврилова, В.К. Новик. *Изв. АН СССР. Сер. физ.* **34**, 2601 (1970).
- [15] В.К. Новик. Докт. дис. РГУ, Ростов н/Д (1984). С. 168.