

# Диэлектрическая релаксация в кристаллах дейтерированного триглицинсульфата

© С.Н. Дрождин, М.А. Куянецв

Воронежский государственный университет,  
394693 Воронеж, Россия

(Поступила в Редакцию 10 февраля 1998 г.)

Исследована медленная релаксация диэлектрической проницаемости дейтерированного триглицинсульфата (ДТГС), стимулированная воздействием постоянного электрического поля. Получены полевые и температурные зависимости времени релаксации, связанного с движением доменных стенок. Влияние внутреннего поля на релаксационные процессы проявляется в различном характере полевых и температурных зависимостей для разных направлений внешнего поля. Обнаружено существование в кристаллах ДТГС двух температурных областей перестройки доменной структуры, расположенных на 7–8 и 15–18°С ниже точки Кюри.

Для изучения поведения доменной структуры сегнетоэлектриков во внешних электрических полях наиболее часто используются разнообразные косвенные методы исследования, так как они несут информацию о динамике процессов ее изменения не только в приповерхностных слоях, но и по всему объему образца. К таким методам относятся, в частности, и релаксационные методы, с помощью которых по временным зависимостям различных макроскопических параметров (диэлектрическая проницаемость, пирозлектрический коэффициент, тангенс угла диэлектрических потерь и др.) можно судить о динамических свойствах доменной структуры кристалла. К настоящему времени наиболее детально исследованы релаксационные свойства доменной структуры кристаллов триглицинсульфата (ТГС), как номинально чистого [1–3], так и содержащего дефекты различного происхождения [4,5]. Несмотря на большой интерес, в том числе и практический, к дейтерированному аналогу ТГС — кристаллу ДТГС, данных о динамических свойствах его доменной структуры очень мало, а релаксационные свойства не исследовались вообще.

В настоящей работе представлены результаты исследования релаксационного поведения доменной структуры кристалла ДТГС, полученные путем измерений временных зависимостей низкочастотной диэлектрической проницаемости  $\epsilon$ . Воздействием, инициирующим релаксационный процесс, являлось постоянное электрическое поле  $E_{\infty}$ .

## 1. Методика эксперимента

Образцы кристалла ДТГС представляли собой пластины полярного среза толщиной 0.08 см и площадью 1 см<sup>2</sup> с электродами из напыленного в вакууме серебра. Предварительно для всех образцов по петлям диэлектрического гистерезиса на частоте 60 Hz были измерены температурные зависимости коэрцитивного  $E_c$  и внутреннего  $E_i$  полей, значения которых при температуре  $T = 25^\circ\text{C}$  составили соответственно 270–300 и 40–50 V/cm.

Значение температуры фазового перехода  $T_c$  определялось по положению максимума диэлектрической проницаемости, измеренной мостовым методом на частоте

1.592 kHz в переменном электрическом поле с амплитудой  $E_0 \cong 3.7 \text{ V/cm}$ . Для всех отобранных образцов значения  $T_c$  лежат в интервале температур 57–59°С, что свидетельствует о степени дейтерирования исследованных кристаллов ДТГС на уровне  $\sim 80\%$ .

Релаксационные временные зависимости емкости (диэлектрической проницаемости) измерялись в режиме переполяризации образца постоянным электрическим полем (рис. 1). При изменении направления внешнего электрического поля на противоположное наблюдается немонотонная временная зависимость емкости, которая сначала растет и достигает максимального значения  $C_0$ , соответствующего деполяризованному состоянию образца, а затем убывает до установившегося значения  $C_{\infty}$ . Спадающий участок зависимости  $C(t)$  отвечает переходу образца в монодоменное состояние с противоположным направлением поляризации. При каждой температуре в интервале от комнатной до точки Кюри  $T_c$  значения прикладываемого к образцу постоянного электрического поля задавались в долях  $E_c$ . Выбор такой методики измерений обеспечивает постоянство начального состояния кристалла, являющегося состоянием максимальной деполяризации.

Спадающие участки экспериментальных зависимостей  $C(t)$  аппроксимировались с помощью экспоненциальных функций вида [1]

$$C(t) = C_{\infty} + (C_0 - C_{\infty}) \exp(-t/\tau), \quad (1)$$

где  $C_0$  — начальное значение емкости,  $C_{\infty}$  — установившееся значение емкости,  $\tau$  — время релаксации,  $C(t)$  — значение емкости в момент  $t$ .

Справедливость такого выбора аппроксимирующих функций проверялась по квазилинейному характеру зависимости  $f(t)$

$$f(t) = \ln \left\{ [C_0 - C_{\infty}] / [C(t) - C_{\infty}] \right\} = t/\tau. \quad (2)$$

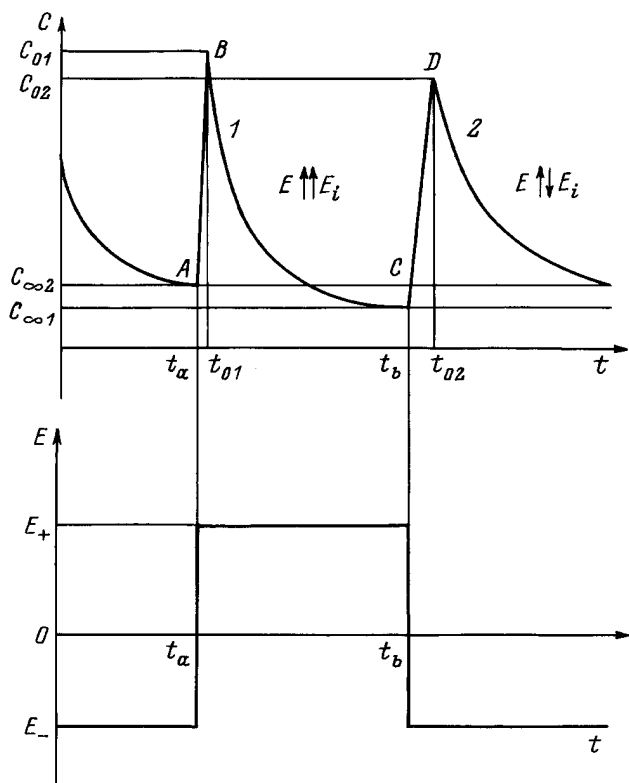
Из полученных зависимостей  $f(t)$  по наклону квазилинейных участков определялось время релаксации для различных величин поляризующего поля в диапазоне  $0.5E_c - 2.0E_c$  и различных температур в интервале от 20°С до точки Кюри.

## 2. Результаты измерений

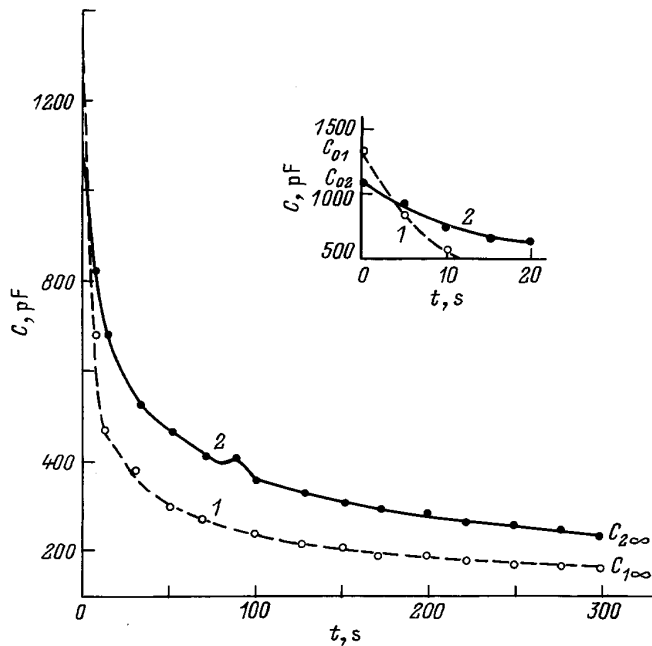
На рис. 2 представлены типичные временные зависимости емкости образца ДТГС, измеренные в режиме переполаризации для двух противоположных направлений внешнего поля  $E_{\pm}$ . Видно, что для одного направления поля  $E_{\pm}$  начальное значение емкости  $C_{01}$  больше, чем для другого  $C_{02}$ , и наоборот: установившееся значение  $C_{\infty 1}$  меньше, чем  $C_{\infty 2}$ . Схематически эта ситуация показана также на рис. 1.

Такое различие может быть связано с действием внутреннего поля, которое для различных направлений внешнего поля может служить как фактором, облегчающим релаксацию, так и фактором, затрудняющим ее. Таким образом, кривой 1 на рис. 2 соответствует направление внешнего поля, совпадающее с направлением внутреннего поля, а для кривой 2 внешнее поле антипараллельно внутреннему.

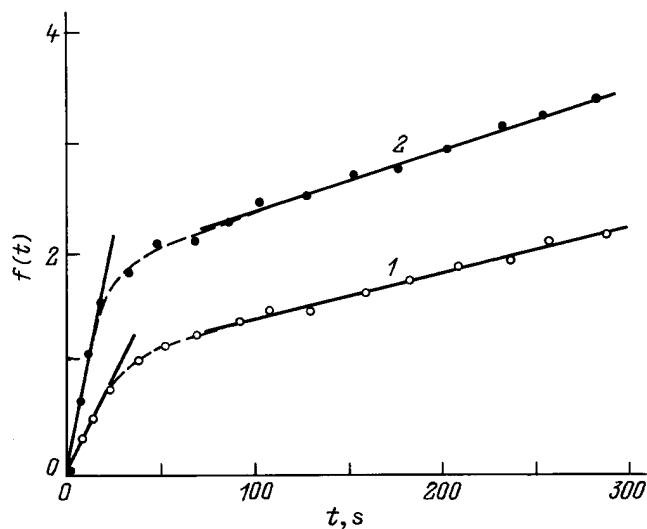
Релаксационные процессы, стимулированные коммутацией знака поля  $E_{\pm}$ , протекают на фоне полного переключения кристалла из одного заполяризованного состояния в другое — с противоположным направлением поляризации. Поэтому экспериментально наблюдаемые зависимости  $C(t)$  отражают динамику доменной структуры кристалла в процессе переполаризации, а следовательно, на них должны проявляться отдельные этапы этого процесса [6] с их характерными временами (начальное зародышеобразование —  $\tau_1$ , торцевое прорастание зародышей —  $\tau_2$ , боковое движение доменных



**Рис. 1.** Качественный вид зависимости  $C(t)$  при последовательном переключении кристалла постоянным электрическим полем  $E_{\pm}$ : 1 —  $E_{\pm} \uparrow \uparrow E_i$ , 2 —  $E_{\pm} \uparrow \downarrow E_i$ .



**Рис. 2.** График зависимости  $C(t)$  для образца кристалла ДТГС. 1 —  $E_{\pm} \uparrow \uparrow E_i$ , 2 —  $E_{\pm} \uparrow \downarrow E_i$ .  $T = 35^{\circ}\text{C}$ ,  $E_{\pm} = 1.5E_c$ .



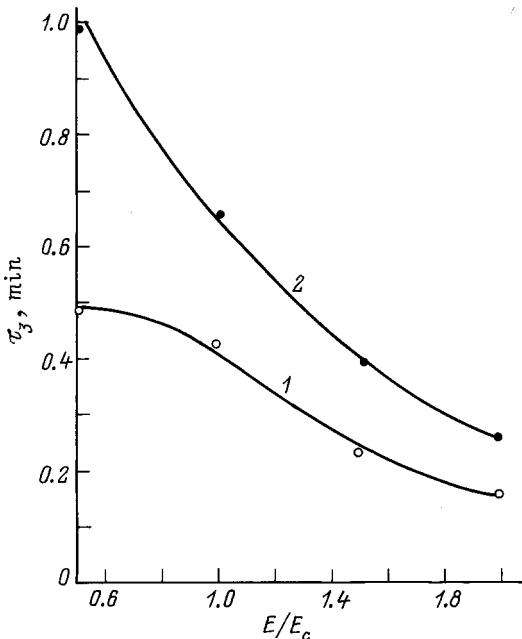
**Рис. 3.** График зависимости  $f(t) = \ln\{[C_0 - C_{\infty}]/[C(t) - C_{\infty}]\}$  для двух направлений поля  $E_{\pm}$ . 1 —  $E_{\pm} \uparrow \uparrow E_i$ , 2 —  $E_{\pm} \uparrow \downarrow E_i$ .  $T = 46^{\circ}\text{C}$ ,  $E_{\pm} = 1.5E_c$ .

стенок —  $\tau_3$ , слияние соседних доменов —  $\tau_4$ ), несмотря на то что они не имеют четких временных границ.

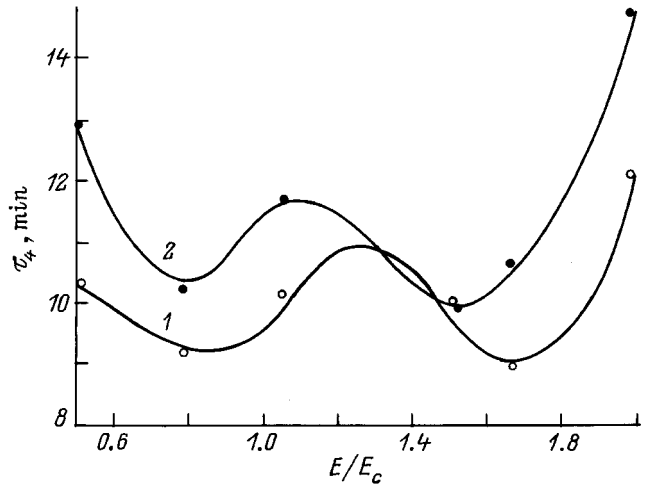
Очевидно, что наблюдаемое после коммутации поля быстрое (порядка 5 s) возрастание значений  $C$  (рис. 1) отвечает в основном первым двум стадиям процесса переключения, по завершении которых кристалл приходит в деполаризованное полидоменное состояние с максимальным при данных условиях числом доменных стенок. Этот участок экспериментальных кривых в силу его малой длительности и связанной с этим большой погрешности в настоящей работе не изучался.

При обработке с помощью формулы (2) спадающих участков экспериментальных релаксационных кривых  $C(t)$  отчетливо проявляются два квазилинейных участка (рис. 3), которым соответствуют, по-видимому, третья и четвертая стадии процесса переключения, характеризующиеся временами релаксации  $\tau_3$  и  $\tau_4 > \tau_3$ . Эти участки представляют небольшой интерес, поскольку оба они связаны с боковым движением доменных стенок, но на втором из них существенным становится учет взаимодействия соседних стенок [6]. То, что промежуточный участок зависимости  $C(t)$ , как видно из рис. 3, не может быть охарактеризован одним значением времени релаксации, свидетельствует, вероятно, о том, что здесь происходит смена одного этапа переполаризации другим с постепенным включением и усилением взаимодействия между доменными стенками.

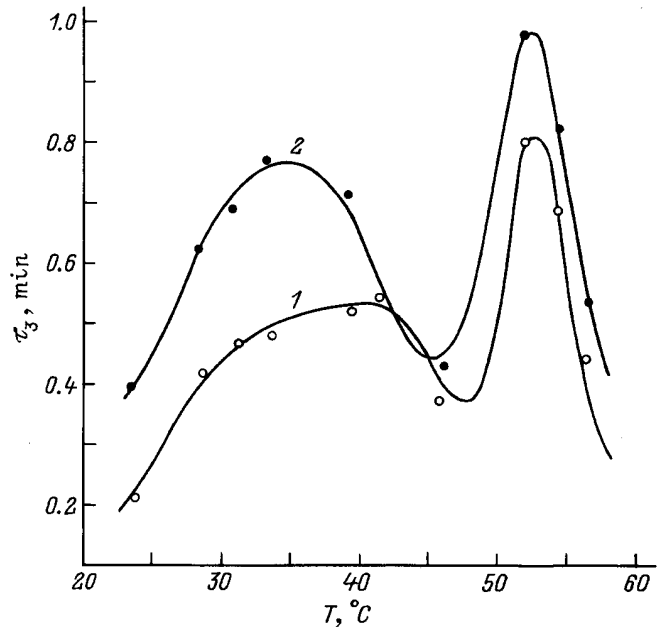
Полевые зависимости времени релаксации  $\tau_3(E_{\pm})$  для двух противоположных направлений поляризуемого поля представлены на рис. 4. Отчетливо видно, что в случае, когда внешнее поле параллельно внутреннему (кривая 1), характерные времена релаксации меньше, чем при переключении в противоположном направлении (кривая 2). Поведение кривых  $\tau_3(E_{\pm})$  качественно различно в слабых полях ( $E_{\pm} < E_c$ ). Для кривой 1 в этом интервале полей характерен участок насыщения, и, как показывает опыт, в этом случае время релаксации остается конечным даже при  $E_{\pm} \cong 0$ , что позволяет трактовать это значение  $\tau_3$  как время релаксации, характерное для самопроизвольного переключения образца под действием внутреннего поля. Для кривой 2 характерен сильный рост  $\tau_3$  в слабых полях, что свидетельствует о сильно затрудненной поляризации при направлении внешнего поля, противоположном внутреннему.



**Рис. 4.** Полевые зависимости времени релаксации  $\tau_3$  для двух направлений поля  $E_{\pm}$ . 1 —  $E_{\pm} \uparrow \uparrow E_i$ , 2 —  $E_{\pm} \uparrow \downarrow E_i$ .  $T = 33.4^{\circ}\text{C}$ .

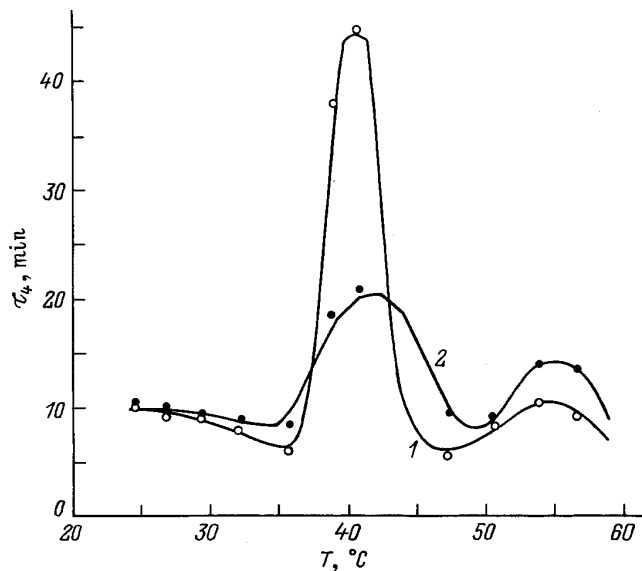


**Рис. 5.** Полевые зависимости времени релаксации  $\tau_4$  для двух направлений поля  $E_{\pm}$ . 1 —  $E_{\pm} \uparrow \uparrow E_i$ , 2 —  $E_{\pm} \uparrow \downarrow E_i$ .  $T = 52^{\circ}\text{C}$ .



**Рис. 6.** Температурные зависимости времени релаксации  $\tau_3$  для двух направлений поля  $E_{\pm} = E_c$ . 1 —  $E_{\pm} \uparrow \uparrow E_i$ , 2 —  $E_{\pm} \uparrow \downarrow E_i$ .

Полевые зависимости времени релаксации  $\tau_4$  представлены на рис. 5. Видно, что в отличие от зависимостей  $\tau_3(E_{\pm})$  зависимости  $\tau_4(E_{\pm})$ , полученные для противоположных направлений внешнего поля, качественно ведут себя одинаково во всем интервале значений переполаризующего поля. Для зависимостей  $\tau_4(E_{\pm})$  характерно возрастание времени релаксации в области как слабых, так и сильных полей. Если в области слабых полей возрастание  $\tau_4$  объяснимо и согласуется с ходом полевых зависимостей времени релаксации кристалла ТГС, то возрастание  $\tau_4$  в области сильных полей свидетельствует, вероятно, о том, что взаимодействие между доменными



**Рис. 7.** Температурные зависимости времени релаксации  $\tau_4$  для двух направлений поля  $E_x = 2E_c$ . 1 —  $E_x \uparrow\uparrow E_i$ , 2 —  $E_x \uparrow\downarrow E_i$ .

стенками, включающееся на этом этапе релаксационного процесса, препятствуют полной монодоменизации кристалла, вследствие чего характерная длительность процесса возрастает.

Полученные в ходе эксперимента температурные зависимости времени релаксации  $\tau_3$  и  $\tau_4$  представлены соответственно на рис. 6 и 7. Видно, что эти зависимости являются существенно немонотонными и не описываются уравнением Аррениуса. Характерной особенностью зависимостей  $\tau(T)$  является наличие двух температурных областей аномального роста времени релаксации, расположенных ниже точки Кюри соответственно на 7–8°C и 15–18°C. Для кристалла ТГС аналогичные участки связывают с существованием температурных областей перестройки доменной структуры кристалла [7]. Представленные результаты указывают на то, что и в ДТГС существуют такие же области спонтанной перестройки доменной структуры, однако по сравнению с ТГС они смещены на 8–10°C в сторону высоких температур вследствие замещения протонов на более тяжелые и менее динамичные частицы — дейтроны.

В температурных зависимостях  $\tau$  также прослеживается влияние внутреннего поля, проявляющееся в различии абсолютных значений  $\tau$  для разных направлений внешнего переполяризующего поля при одинаковой температуре (рис. 6 и 7).

### 3. Внутреннее поле в кристаллах ДТГС

Исследованные в настоящей работе кристаллы ДТГС представляют собой систему со смешанными дейтронно-протонными связями, поскольку только 80–90% протонов замещено дейтронами. Таким образом, в кристалле

присутствуют как быстрые, динамично реагирующие на внешнее поле водородные связи с протонами в двойной потенциальной яме, так и менее динамичные дейтронные связи. Можно рассматривать глициновые комплексы с незамещенными протонами как дефекты, которые создают в кристалле внутреннее поле смещения, оказывающее определенное влияние на его свойства.

Проведенные в работе измерения показали, что это поле невелико (40–50 V/cm) и практически не зависит от температуры во всем исследованном интервале температур. Термический отжиг образцов в течение часа при 110°C не приводит к исчезновению  $E_i$  и даже сколько-нибудь заметному изменению его величины.

Можно предположить, что наибольшему влиянию со стороны внешнего электрического поля подвергаются связи с наиболее легкими посредниками — протонами. Это, вероятно, приводит к тому, что в исследованных кристаллах ДТГС глициновые комплексы с незамещенными протонами играют роль низкоэнергетичных центров зародышеобразования, на которых в первую очередь и начинается зарождение новых доменов в процессе переполяризации.

В целом проблема природы и свойств внутреннего поля в кристаллах со смешанными протонно-дейтронными связями представляет несомненный интерес и заслуживает специального как экспериментального, так и теоретического изучения.

### Список литературы

- [1] С.Н. Дрождин, Л.Н. Камышева, О.М. Голицына. Вестн. ВГТУ. Физическое материаловедение **1**, 1, 96 (1996).
- [2] С.А. Гриднев, В.М. Попов, Л.А. Шувалов. Изв. АН СССР. Сер. физ. **48**, 6, 1226 (1984).
- [3] В.В. Гладкий, В.А. Кириков, Е.С. Иванова. ФТТ **39**, 2, 353 (1997).
- [4] L.N. Kamyshcheva, S.N. Drozhdin, O.M. Serdyuk. Phys. Stat. Sol. (a) **97**, K29 (1986).
- [5] Л.Н. Камышева, С.Н. Дрождин, О.М. Сердюк. ЖТФ **38**, 8, 1607 (1988).
- [6] Л.И. Донцова, Н.А. Тихомирова, Л.А. Шувалов. Кристаллография **39**, 2, 158 (1994).