

ДІЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ SbS_2 У ЕЛЕКТРИЧНИХ, МЕХАНІЧНИХ ТА ТЕМПЕРАТУРНИХ ПОЛЯХ

Д.І.Кайнц, А.А.Горват, Ю.С.Наконечний

Інститут фізики і хімії твердого тіла, Ужгород, 88000, вул. Волошина, 54

Ужгородський університет, Ужгород, 88000, вул. Волошина, 54

Доменна структура сегнетоелектричного кристалу досить чутлива до різного роду дефектів, механічних напруг та інших зовнішніх впливів, що дає можливість досить легко змінювати її параметри. У даній статті розглянуто вплив електричного поля, механічної напруги та температури на поведінку комплексної діелектричної проникливості кристалів SbS_2 .

Одним з найбільш простих способів управління концентрацією доменних границь є прикладення до кристалу зміщуючих електричних полів.

Розглянемо вплив зміщуючих полів на низькотемпературні аномалії діелектричної проникливості. Коерцетивні поля окремих доменів розподілені статично, тому при збільшенні зміщуючого поля концентрація доменних границь буде поступово, а не стрибком, зменшуватися. При цьому вклад коливальних доменних границь у діелектричну проникливість зменшується і в той же час зростає уніполярність зразка. Природньо, що прикладення до зразка сильних зміщуючих полів, які переважають над коерцетивним, приводить до повного зникнення доменних границь, тобто до монодоменізації кристалу [1].

На мал.1 приведені температурні залежності дійсної та уявної частин комплексної діелектричної проникливості полідоменного (1,3) та частково уніполярного (2,4) кристалу SbS_2 . Після прикладення поля, меншого за коерцетивне, діелектрична проникливість зразка може як зрости, так і зменшитися у залежності від частоти вимірюваного поля. У вимірюваних полях низької частоти, хоча доменний вклад у діелектричну проникливість у зміщуючому полі зменшується, сумарне

значення ϵ' дещо зростає, внаслідок збільшення пьезоелектричного вкладу. У високочастотних полях вклад у ϵ' від п'зодформації незначний, тому, незважаючи на ріст уніполярності зразка у зміщуючому полі, ϵ' зменшується із-за зменшення концентрації доменних границь.

Як слідує з мал.1, уявна частина ϵ'' у зміщуючих електричних полях при достатньому віддаленні від частот механічного резонанса зразка зменшується, а максимуми ϵ'' зсуваються в область більших температур. Останнє свідчить про зміну релаксаційного спектра. Напевно, при взаємодії зміщуючих полів зникають слабо закріплені рухомі доменні границі, які дають вклад у ϵ'' при більш низьких температурах.

Менше вивчено поведінку діелектричних властивостей SbS_2 при деформації кристалу. Термодинамічний потенціал кристалу при впливі механічної напруги може бути записаний у вигляді [2]

$$\Phi(T, P, \sigma) = \Phi_0(T) + \alpha^*(T, \sigma_{33})P^2 + \beta^*(T, \sigma_{33})P^4 + \gamma P^6 + \frac{1}{2} s_{33} \sigma_{33}^2, \quad (1)$$

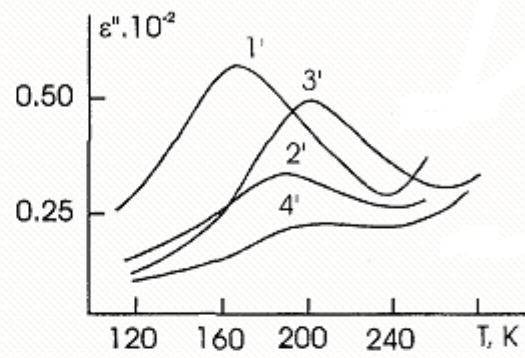
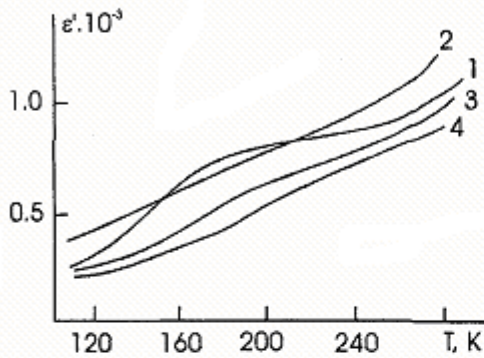
де

$$\begin{aligned} \alpha^*(T, \sigma_{33}) &= \alpha(T) - Q_{33}\sigma_{33} - \lambda_{33}\sigma_{33}^2, \\ \beta^*(T, \sigma_{33}) &= \beta(T) - \mu_{33}\sigma_{33}, \end{aligned} \quad (2)$$

а $\alpha(T)$, $\beta(T)$, γ - коефіцієнти розкладу Φ по степеням поляризації P , якщо $\sigma_{33}=0$ ($\sigma_{33}>0$, якщо кристал деформований).

Рівняння $\alpha^*(T, \sigma_{33}) = 0$ описує залежність температури Кюрі-Вейса від механічних напруг, із якого легко одержати

$$\Delta\Theta = \frac{1}{\alpha_0} (Q_{33}\sigma_{33} - \lambda_{33}\sigma_{33}^2).$$



Мал.1. Температурні залежності ϵ' (а) і ϵ'' (б) істотно полідоменого (1,1',3,3') і частково уніполярного (2,2',4,4') зразка $SbSI$ на різних частотах f , Гц: 1,1',2,2' - 10^4 ; 3,3',4,4' - 10^6 .

Це співвідношення вказує на нелінійний характер зміщення температури фазового переходу від σ , а залежність оберненої діелектричної проникливості $\frac{1}{\epsilon}$ від механічних напруг у парафазі має вигляд

$$\frac{1}{\epsilon} = 2\epsilon_0 [\alpha(T - \Theta) - Q_{33}\sigma_{33} - \lambda_{33}\sigma_{33}^2]. \quad (3)$$

Цей же результат може бути одержаний із макроскопічних представлень, згідно яких справеливо

$$\text{співвідношення ЛСТ[1]} \quad \epsilon' = \epsilon_{\infty}' \frac{\omega_l^2}{\omega_t^2}, \quad \text{де}$$

ϵ_{∞}' - діелектрична проникливість у оптичному діапазоні, ω_l , ω_t - частоти повздовжніх і поперечних фононів кристалу. Якщо

$$\omega_t(\sigma) = \omega_t(0) [1 - \gamma_G \frac{\Delta L}{L}] = \omega_t(0) [1 - \gamma_G s_{33} \sigma_{33}], \quad (4)$$

де $\frac{\Delta L}{L}$ - деформація, γ_G - параметр,

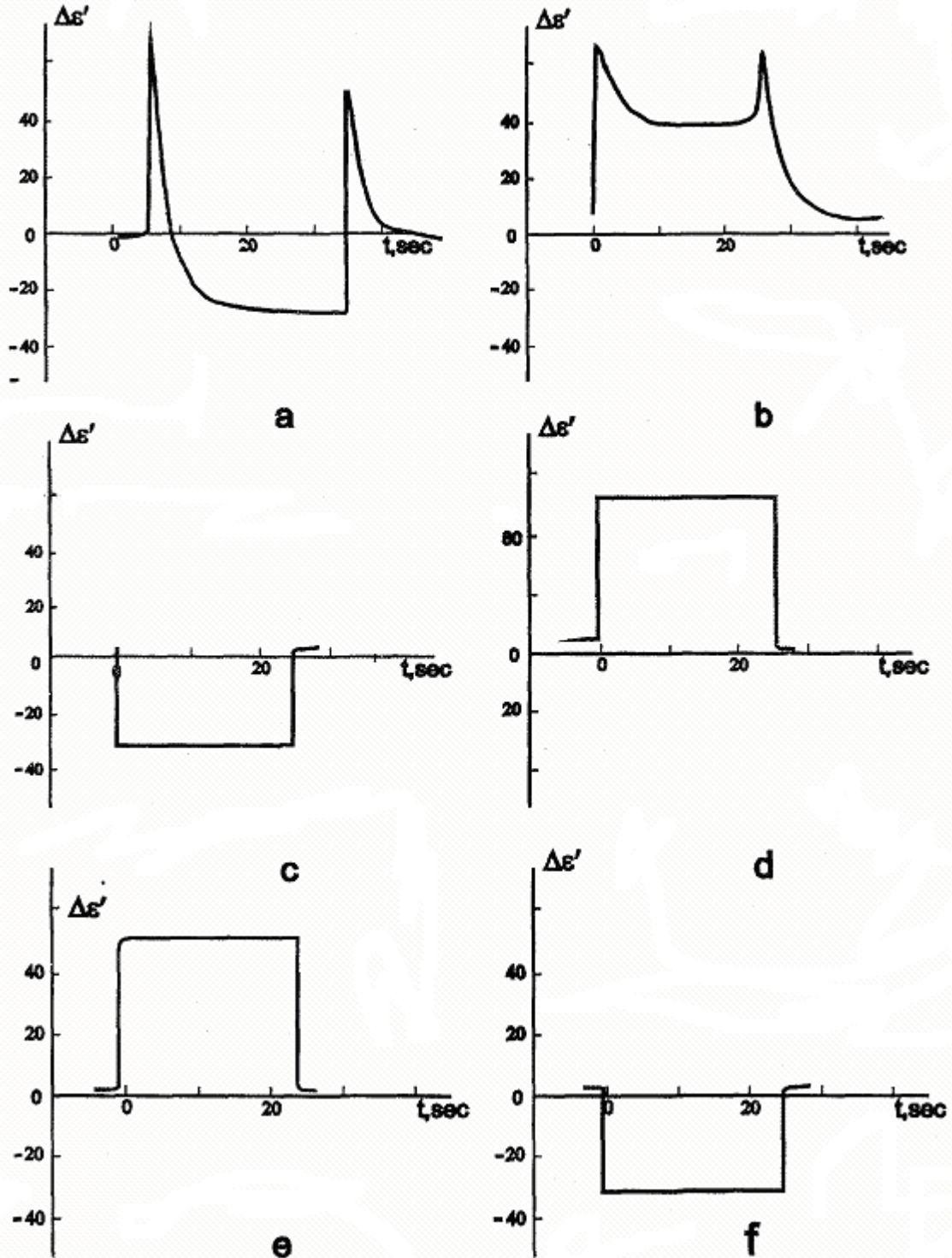
$$\frac{1}{\epsilon_{\sigma}} = \frac{\omega_t^2(0)}{\epsilon_{\infty}' \omega_t^2(0)} [1 - 2\gamma_G s_{33} \sigma_{33} + \gamma_G s_{33}^2 \sigma_{33}^2] \quad (5)$$

Очевидно, що формула (4) співпадає з одержаним із термодинаміки співвідношенням (2).

Представляють інтерес часові залежності ϵ' і ϵ'' при зміні механічної напруги, що показані на мал.2. Із аналізу приведених малюнків слідує, що для істотно полідоменого кристалу спостерігається різко нестационарна зміна $\epsilon'(t)$ після впливу (зняття) напруги, поведінка ϵ'' аналогічна. У початкові моменти часу після зміни механічної напруги ϵ' різко зростає, а у подальшому - зменшується до стаціонарного значення. Процес встановлення стаціонарного значення характеризується двома часами релаксації, які мають порядок 15 - 30 і 100 - 200 с. Якщо кристал освітлений фотоактивним світлом або

монодоменизований зовнішнім електричним полем, то майже не залежить від часу. Відмітимо також, що в параелектричній фазі нестационарна зміна

ϵ' і ϵ'' при розтягу та стисненні також не спостерігалось за винятком близького околу T_c .



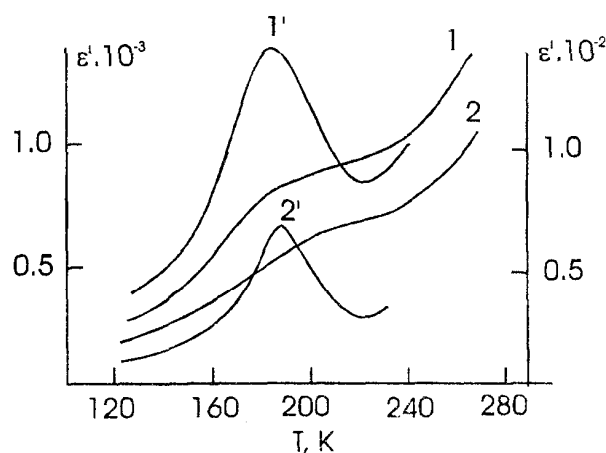
Мал.2. Залежність від часу діелектричної проникливості при впливі механічного навантаження у випадку $T < T_c$ (а-г) і $T > T_c$ (д-е) : в – кристал освітлений, г – монодоменизований. Напряга $\sigma = 2.5 \cdot 10^6$ Н/м² прикладена у моменти часу $t_1=0$ і зняті при $t_2=25$ с .

Нестационарна зміна ε' і ε'' полідоменного кристалу якісно пояснюється зміною доменної структури. Можна припустити, що механічний імпульс викликає відрив деякої частини доменних границь від закріплюючих дефектів. Ці доменні границі можуть здійснювати у вимірюваному полі коливання, що приводить до збільшення орієнтаційної частини діелектричної проникливості. При цьому ефект не повинен залежати від знаку механічної напруги. У дальнішому знову проходить зкріплення границь і ε' зменшується до стаціонарного значення. Перехід від нестационарного характера залежності $\varepsilon'(t)$ до стаціонарного при освітленні кристалу пов'язаний з прискоренням процесу встановлення рівноважної доменної структури і відомим фотодоменним ефектом. У монодоменному кристалі слабкий зовнішній механічний імпульс не приводить до утворення і руху доменних границь, тому "пікоподібного" збільшення ε' і ε'' не спостерігається.

Перехід кристалу із пара- у сегнетофазу супроводжується зародженням та розростанням доменів, в утворенні яких важливу роль відіграють випадкові фактори, такі, наприклад, як локальні температурні градієнти і внутрішні напруги. Досить часто зустрічаються кристали, в яких у певних областях домени мають фіксований напрямок спонтанної поляризації, що пов'язано з наявністю дефектів, дислокацій, що закріплюють орієнтацію P_s . Але у якісних кристалах зародження доменів, в основному, носить хаотичний характер. У більшості випадків утворюється множина зародків сегнетофазу, які у послідовному зливаються. При швидкому охолодженні кристалу до температур, значно менших T_c , спонтанний рух доменних границь виморожується і тому загальна площа доменних стінок може суттєво перевищувати її рівноважне значення.

Ілюстрацією сказаного вище можуть бути результати, представлені на мал.3,

показано температурний хід ε' і ε'' при різних швидкостях охолодження зразка. Із нього видно, що при більшій швидкості охолодження ε'_w і ε''_w дещо вище від своїх рівноважних значень. Це свідчить про наявність надлишкової концентрації доменних границь [3]. Ефективність одержання надлишкових стінок природньо залежить від швидкості закалки (охолодження) і спонтанного дрейфу границь доменів у всьому інтервалі температур закалки.



Мал.3. Залежності ε' (1,2) і ε'' (1',2') у області температур заморозування доменної структури при різних швидкостях охолодження зразка b , K/c: 1, 1' - 0.2; 2, 2' - 0.02.

У процесі тривалого старіння (витримки) кристалу при певній постійній температурі ε' і ε'' зменшуються, що пов'язано з встановленням рівноважної доменної структури, яка характеризується меншою концентрацією доменних стінок та їх закріпленням різними дефектами кристалу. Відмітимо, що при закалці утворюються дефекти, що можуть відігравати роль при закріпленні доменних стінок.

Накінець відмітимо, що змінити доменну структуру можна при тепловому ударі – різкій зміні температури. Нехай кристал $SbSI$ у вигляді стержня довжиною l , вирізаного вздовж сегнетоелектричної осі z , різко нагрівають з одного кінця $z=0$

на ΔT^* . При цьому, внаслідок кінцевої теплопровідності, у зразку виникає градієнт температури і, отже, градієнт спонтанної індукції. Тому, виникаючі при тепловому ударі ефекти у деякій мірі аналогічні явищам, що виникають при екрануванні спонтанної поляризації [1]. Наявність градієнта спонтанної поляризації у монодоменному сегнетоелектрику приводить до появи об'ємного заряду ρ , причому

$$\rho = -\text{div}P = -\gamma_p \frac{dT}{dz} \quad (6)$$

де γ_p - пірокоефіцієнт. Інтегруючи рівняння Пуассона

$$\frac{d^2\phi}{dz^2} = \frac{1}{\epsilon\epsilon_0} \rho = \frac{\gamma_p}{\epsilon\epsilon_0} \frac{dT}{dz} \quad (7)$$

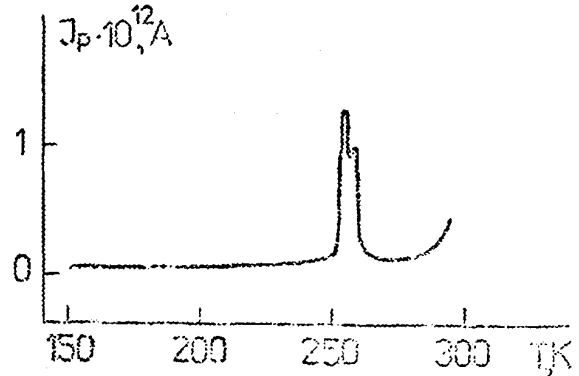
можна отримати напруженість електричного поля $E = -\frac{d\phi}{dz}$.

У загальному випадку просторово-часовий розподіл температури $T(t,z)$ досить складний, тому у якості $T(t,z)$ приймемо стаціонарний розподіл температури у стержні постійного перерізу і довжиною l [2]

$$T(z) = T_0 + \Delta T \frac{chm(l-z)}{chml}, \quad (8)$$

де T_0 - початкова температура стержня, m - параметер, що залежить від теплопровідності матеріала стержня, його геометричних розмірів і коефіцієнта тепловіддачі. Для цього випадку при врахуванні умови $\int_0^l E(z)dz = 0$, що відповідає закороченому зразку

$$E(z) = \frac{\gamma_p \Delta T}{\epsilon' \epsilon_0 chml} [chm(l-z) - shml]. \quad (9)$$



Мал.4. Низькотемпературний піроелектричний струм при неоднорідному нагріванні кристалу

Оцінка величини E або хоча б її екстремальних значень утруднена відсутністю даних для визачення величини параметру m . Але відмітимо, що

множник $\frac{\gamma_p \Delta T}{\epsilon\epsilon_0}$ навіть при малих

значеннях $\gamma_p = 10^{-6} \text{ Кл/м}^2\text{К}$ для $\epsilon' = 10^3$ і $\Delta T = 100\text{К}$ досягає величини порядку коецитивного поля. Якщо ж $shml > 1$, то у монодоменному сегнетоелектрику, у якому є градієнт температури, внутрішнє поле змінює свій знак і у деякій області кристалу направлене проти спонтанної поляризації, тобто є деполаризуючим. Це обумовлює зародження доменів, вектор поляризації яких P_s антипаралельний до існуючого напрямку поляризації і може викликати піки піроелектричного струму. Такі піки спостерігалися як нами (мал.4), так і у більш ранніх дослідженнях [4]. Природньо, що температурне положення цих піків співпадає з областю різкого зменшення коецитивного поля зразка, повязане із "заморженням" доменної структури у кристалах $SbSJ$.

цих піків співпадає з областю різкого зменшення коефіцієнта поля зразка,

пов'язане із “заморженням” доменної структури у кристалах *SbSJ*.

1. В.Фридкин, Сегнетоелектрики-полупроводники-Москва: Наука,1976.
2. А.Люков.Теория теплопроводности-Москва: Высшая школа, 1967.
3. А.Горват, Д.Кайнц, Ю.Наконечный, Особливості кінетики фазового переходу 1 роду в моно- і полідоменних сегнетоелектричних кристалах.- Вісник Ужгородського Державного Університету, №2 ,1998.
4. Д.Берча, И.Берча, И.Турияница и др,Изменения симметрии кристаллов *SbSJ* при фазовом переходе второго рода.- Физика твердого тела, 11, №6, 1969.

FERROELECTRICAL PROPERTIES OF *SbSJ* IN THE ELECTRICAL, MECHANICAL AND TEMPERATURE FIELDS

D.Kaynts, A.Horvat, Nakonechny J.

Department of Physics of Semiconductors, Uzhgorod State University, Ukraine

Domain structure of ferroelectric crystal is rather sensitive to a various sort of defects, mechanical pressure and other external influences, that enables rather easily to change its parameters. The influences of electric field, mechanical stress and temperature on *SbSJ* complex dielectric susceptibility's behavior are described at this paper.