

БЫСТРАЯ СТАДИЯ ЭВОЛЮЦИИ НЕРАВНОВЕСНОЙ СОЛИТОННОЙ СТРУКТУРЫ ДИЭЛЕКТРИКА

В.В.Гладкий, В.А.Кириков, Е.С.Иванова

Институт кристаллографии РАН
117333 Москва, Россия

Поступила в редакцию 10 июня 1994 г.

Обнаружено, что первая стадия эволюции солитонной структуры, переведенной скачком в далекое от равновесия состояние, является процессом, развивающимся с ускорением, которое тем больше, чем больше начальное отклонение от равновесия. Ближе к равновесию из-за торможения на дефектах быстрый процесс переходит в медленный термоактивационный, характерный для неоднородных систем. Выявлены особенности быстрой стадии эволюции и ее влияние на следующие стадии. Исследования проведены диэлектрическим методом на примере кристалла Rb_2ZnCl_4 – сегнетоэлектрика с несоразмерной фазой.

В несоразмерной фазе диэлектриков вблизи структурного перехода в соразмерную фазу могут образовываться узкие границы (солитоны), разделяющие доменоподобные области с различными значениями определенных термодинамических величин (солитонная решетка). При приближении к температуре T_c перехода в соразмерную фазу период l солитонной решетки непрерывно растет [1]. Релаксация l к равновесному значению \bar{l} в реальном кристалле является долговременным процессом (~ 100 ч). Поэтому за обычные времена измерений ~ 1 ч сверхструктура несоразмерной фазы никогда не оказывается в равновесии, а проходит через ряд метастабильных состояний [1].

В большинстве работ регистрация эволюции несоразмерной фазы начиналась, как правило, с момента установления стабильной температуры кристалла, то есть после $t \simeq 1$ ч. Таким образом, во внимание принималась только медленная часть процесса [1]. В [2] предложен способ резкого выведения солитонной структуры из равновесия, позволяющий следить за наиболее быстрым участком эволюции, и показано, что до времен ~ 10 мин при небольших начальных отклонениях от равновесия релаксация является термоактивационным процессом. В настоящей работе обнаружен другой механизм эволюции: при большом начальном отклонении от равновесия солитонная система начинает изменяться с ускорением, которое существенно влияет на характер релаксации во все последующие моменты времени (на больших временах).

Объект исследования – кристалл Rb_2ZnCl_4 со структурными фазовыми переходами при $T_i = 303$ К и $T_c = 195,2$ К [1]. Высокотемпературная фаза имеет пространственную группу симметрии $Pm\bar{c}n$, а низкотемпературная – $Pn2_1a$ со спонтанной поляризацией вдоль оси b (Y). Промежуточная фаза – несоразмерная с пространственной модуляцией вдоль оси c (Z). Образцы кристалла вырезались в виде прямоугольных брусков размером $3 \times 2,5 \times 3,5$ мм с ребрами, ориентированными вдоль кристаллографических осей a , b , c .

Неравновесные начальные состояния солитонной структуры кристалла создавались скачком, так же как в [2], с помощью одноосных механических напряжений σ_{yy} и σ_{xx} . Напряжение сжатия σ_{yy} смещает точку T_c в сторону низких, а σ_{xx} – в сторону высоких температур. Это означает, что сжатие σ_{yy}

увеличивает, а σ_{xx} уменьшает температурный интервал $\Delta T = T - T_c$ и равновесное значение плотности солитонов $\bar{n} = 1/\bar{l}$. Растяжения σ_{yy} и σ_{xx} изменяют ΔT и плотность \bar{n} в противоположную сторону [2]. Для того чтобы исключить влияние механических напряжений на подвижность солитонов, а следовательно, и на их эволюцию, измерения временных процессов проводились только в механически свободных образцах, и напряжения использовались только как средство для резкого перевода структуры в различные неравновесные состояния. Поэтому процедура измерений включала следующие операции. Сначала образец охлаждался при $\sigma_{yy} > 0$ или нагревался при $\sigma_{xx} > 0$ до заданной температуры, а затем напряжения снимались. В результате сразу после снятия нагрузки, которое эквивалентно растяжению образца, начальное состояние в первом случае имело повышенную, а во втором – пониженную плотность солитонов n по сравнению с ее равновесной величиной \bar{n} и с величиной n до снятия нагрузки. Степень начального отклонения солитонной системы от равновесия ($\Delta n = |n - \bar{n}|$) регулировалась напряжениями: отклонение тем больше, чем больше напряжения σ_{yy} или σ_{xx} , сжимавшие образец до начала измерений.

Эволюция солитонной структуры регистрировалась по изменению монотонно зависящей от n аномальной диэлектрической восприимчивости ϵ вдоль оси Y [1]. Для измерения ϵ грани образцов, перпендикулярные оси Y , покрывались серебряной пастой. Изменения ϵ фиксировались с помощью емкостного моста на частоте 1кГц и самописца. Точность измерения ϵ не менее 0,1%, стабилизации температуры 0,01 К. Перед каждым измерением образец выдерживался в течение суток (при $\sigma_{yy} = \sigma_{xx} = 0$) при комнатной температуре, а результаты измерений ϵ имели удовлетворительную воспроизводимость. Ширина температурного гистерезиса ϵ исследованных образцов в несоизмерной фазе, являющаяся характеристикой дефектности кристалла [1], равна 0,3 К.

Результаты измерений эволюции восприимчивости ϵ кристалла Rb_2ZnCl_4 из различных начальных неравновесных состояний, заданных скачком, приведены на рис.1. Известно, что с уменьшением плотности солитонов n восприимчивость ϵ растет [1]. Поэтому ϵ увеличивается со временем для начальных состояний с повышенной n (рис.1а) и уменьшается для состояний с пониженной n (рис.1б). Видно, что наиболее быстрые изменения ϵ занимают время $t \approx 0,2$ с. В этом интервале t скорость изменения ϵ постепенно нарастает и проходит через максимум, то есть сначала изменение ϵ идет с ускорением, а затем замедляется.

Существенно, что кривые $\epsilon(t)$ для начальных состояний с повышенной и пониженной n имеют качественно различный характер. Для первого случая кривые $\epsilon(t)$ пересекаются (рис.1а), то есть солитонная структура проходит через одинаковые состояния тем быстрее, чем дальше от равновесия находилось ее начальное состояние, для второго – не пересекаются (рис.1б).

При снятии напряжения σ в момент времени $t = 0$ температура кристалла, вообще говоря, должна адиабатически измениться из-за пьезокалорического эффекта на величину $\delta T = \frac{\kappa T}{c} \cdot \Delta \sigma$, где κ – коэффициент теплового расширения, c – теплоемкость на 1 см^3 , $\Delta \sigma$ – изменение напряжения. Оценки для Rb_2ZnCl_4 по данным для κ и c в [1] дают $\delta T \approx 0,01 \div 0,02$ К. При этом определенное из эксперимента изменение ϵ , отвечающее δT , настолько мало ($0,2 \div 0,4$), что не влияет на вид кривых $\epsilon(t)$ на рис.1, и поэтому эволюцию ϵ во всем интервале времени практически можно считать изотермическим процессом.

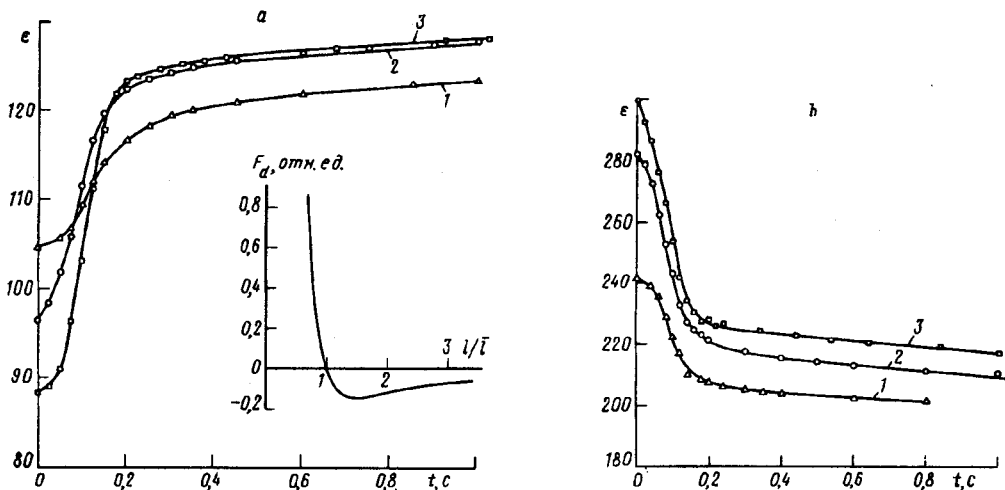


Рис.1. Изменение аномальной диэлектрической восприимчивости ϵ кристалла Rb_2ZnCl_4 со временем для различных начальных неравновесных состояний с повышенной (а) и пониженной (б) плотностью солитонов: $T_c = 195,4$, $T = 195,8$ К, $\Delta T = T - T_c = 0,4$ К; равновесное значение восприимчивости $\bar{\epsilon} = 143,3$ (а) и $152,3$ (б); напряжения сжатия σ_{yy} (а), σ_{xx} (б), индуцирующие начальные неравновесные состояния, равны 10 (1), 15 (2), 20 (3) бар. На вставке: зависимость движущей силы релаксации F_d , определенная из равенства (1), от периода l/\bar{l} солитонной структуры (\bar{l} – равновесное значение)

В [2] экспериментально установлено, что при небольшом начальном отклонении солитонной системы в Rb_2ZnCl_4 от равновесия ϵ в интервале от $t_0 = 1$ с до $t \approx 10$ мин изменяется со временем логарифмически:

$$\bar{\epsilon}/\Delta\epsilon \approx F + G \lg(t/t_0), \quad (1)$$

где $\Delta\epsilon = |\bar{\epsilon} - \epsilon|$, $\bar{\epsilon}$ – равновесное значение, $t_0 = 1$ с, F и G – константы. Закон (1) согласуется с развиваемым в [3] представлением о релаксации неоднородной системы как о термоактивационном процессе, определяемом эффектами метастабильности, и его нетрудно получить (см.[2,3]) при следующих предположениях. Во-первых, удельная свободная энергия g солитонной системы вблизи T_c , где плотность солитонов $n = 1/l$ мала, имеет вид

$$g = -\alpha\Delta T(1/l) + B(1/l)^2. \quad (2)$$

Здесь $\Delta T = T - T_c > 0$, $\alpha > 0$, $B > 0$, первое слагаемое – энергия межсолитонного притяжения, второе – отталкивания. Во-вторых, начальное отклонение системы от равновесия невелико, так что движущая сила $F_d = -dg/dl$ начинающейся релаксации не превышает некоторого порогового значения (силы сухого трения, или так называемой силы пиннинга), а $\Delta\epsilon/\bar{\epsilon} \sim \Delta l/\bar{l} \ll 1$ ($\Delta l = |\bar{l} - l|$).

Очевидно, что эволюция системы солитонов, развивающаяся с ускорением, не может быть описана простым кинетическим уравнением вида $dl/dt = -kdg/dl$. Нетрудно убедиться также в том, что изменение ϵ при такой эволюции не подчиняется и логарифмическому закону (1). Наиболее ярко это проявляется для начальных неравновесных состояний с повышенной

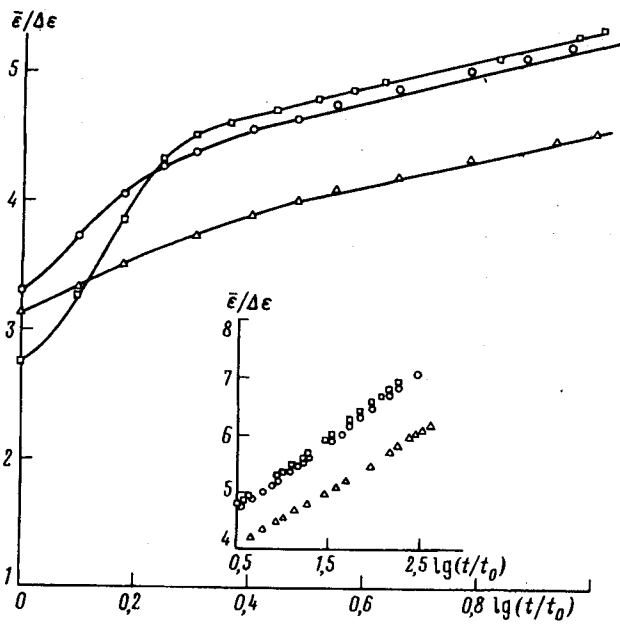


Рис.2. Зависимость $\bar{\epsilon}/\Delta\epsilon$ от $\lg(t/t_0)$, построенная по данным рис.1а. $t_0 = 0,1$ с; 1, 2, 3, — то же, что на рис.1а. На вставке: та же зависимость в интервале времени $0,3 \div 60$ с

плотностью солитонов ($l/\bar{l} < 1$) (рис.1а), когда солитоны "отталкиваются" и движущая сила $F_d = -dg/dl \sim (\bar{l}/l)^3 - (\bar{l}/l)^2$, определяемая из формулы (2), может достигать особенно больших значений (рис.1а, вставка). На рис.2 представлены зависимости $\bar{\epsilon}/\Delta\epsilon$ от $\lg(t/t_0)$, полученные из данных для $\epsilon(t)$ на рис.1а при $t_0 = 0,1$ с. Видно, что эти зависимости становятся линейными, то есть равенство (1) выполняется, только с момента времени $t \simeq 0,3$ с, а экспериментальные точки, отвечающие наиболее быстрой начальной стадии процесса, существенно отклоняются от прямых линий. Наклон линий к оси абсцисс определяет коэффициент $G \simeq 0,1$ в (1), совпадающий в пределах ошибок измерений с его значением для близкой температуры при небольшом отклонении системы от равновесия (см.[2]). Зависимости $\bar{\epsilon}/\Delta\epsilon$ от $\lg(t/t_0)$ для начальных неравновесных состояний с пониженной плотностью солитонов ($l/\bar{l} > 1$), полученные по данным рис.1б, имеют вид, аналогичный рис.2, однако в отличие от первого случая признаки быстрой первой стадии эволюции структуры выражены не столь отчетливо: зависимости, так же как кривые $\epsilon(t)$ на рис.1б, не пересекаются и "выходят" на прямые линии за более короткое время ($\sim 0,1$ с) (на рисунках не показаны).

Итак, эволюция солитонной системы, переведенной скачком в состояние, далекое от равновесия, выглядит следующим образом. Система движется к равновесию с ускорением до тех пор, пока уменьшающаяся по мере приближения к равновесию движущая сила F_d превышает силу сухого трения (пиннинга) F_{pin} . Скорость достигает максимума при $F_d = F_{pin}$. При $F_d < F_{pin}$ движение системы затормаживается, и ее дальнейшее изменение идет термоактивационно по закону (1). Чем больше начальное отклонение от равновесия, тем быстрее система проходит через определенные состояния и тем ближе она оказывается к равновесию после прекращения ускоренного движения и начала медленного термоактивационного процесса. В этом отношении изменение солитонной системы напоминает реперполяризацию доменной структуры

в сегнетоэлектриках [4]. Возможно, что похожими являются и конкретные механизмы этих двух процессов: медленное зародышеобразование областей с новыми параметрами [1, 4], которое можно наблюдать при небольших отклонениях от равновесия, и быстрое перемещение участка неоднородности (доменной стенки [4] или солитона) при больших отклонениях.

Таким образом, начальная быстрая часть изменения неравновесной системы солитонов существенно влияет на релаксацию в последующие моменты времени и ее необходимо учитывать при исследовании таких процессов во всех неоднородных системах, аналогичных несоразмерным фазам. Отметим также, что анализ экспериментальных данных в интервале времени, когда солитонная система изменяется с ускорением, может дать информацию о соотношении констант, характеризующих взаимодействие солитонов, и коэффициента сухого трения (пиннинга), который зависит, главным образом, от концентрации дефектов в кристалле.

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

-
1. H.Z.Cummins, *Phys.Reports* **185**, 211 (1990).
 2. В.В.Гладкий, В.А.Кириков, Е.С.Иванова, Письма в ЖЭТФ **58**, 625 (1993).
 3. Е.Б.Коломейский, ЖЭТФ **99**, 562, (1991).
 4. М.Лайнс, А.Гласс. Сегнетоэлектрики и родственные им материалы, М.: "Мир", 1981.