

## РОЛЬ ПОВЕРХНОСТНЫХ СОСТОЯНИЙ В ПРОЦЕССАХ ПЕРЕПОЛЯРИЗАЦИИ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКА ГЕРМАНАТА СВИНЦА

*Н.А.Тихомирова, А.И.Баранов, А.В.Гинзберг, В.Г.Моня,  
Е.В.Ченский, Л.А.Шувалов*

Исследовано влияние электрических граничных условий на процессы переключения и устойчивость сегнетоэлектрической доменной структуры в кристалле германата свинца.

Мы хотим обратить внимание на необычное поведение одноосного сегнетоэлектрика германата свинца во внешнем электрическом поле.

Германат свинца  $Pb_5Ge_3O_{11}$  — коллинеарный (чистый) сегнетоэлектрик, имеющий спонтанную поляризацию  $P_s = 4,3$  мккул/см<sup>2</sup> при 20° С. При 177° С кристалл переходит в параэлектрическое состояние фазовым переходом второго рода ( $P3 \rightarrow P\bar{6}$ ). Его домены оптически различимы, благодаря различию у них знака оптической активности. Удельное вращение  $\rho$  составляет 5,5 °/мм при комнатной температуре<sup>1</sup>.

В проведенных нами экспериментах по исследованию процессов переполаризации германата свинца внешнее электрическое поле подавалось на образец через внешние, искусственно созданные с помощью прокладок из стекла, диэлектрические зазоры толщиной 0,2 — 1 мм при толщинах сегнетоэлектрических образцов до 10 мм. Electroдами служили стекла с токопроводящим покрытием из SnO<sub>2</sub>. Введение зазоров с одной стороны позволяет ввести контролируемый импеданс для границы раздела сегнетоэлектрик — электрод, а с другой — замедлить процесс переполаризации до времен, удобных для регистрации промежуточных (полидоменных) состояний доменной структуры. В таких условиях, в постоянных электрических полях до 18 кВ/см (значение поля, при котором начинался процесс переполаризации зависело от предьстории образца) наблюдалось полное переключение поляризации (рис.1). Процесс переполаризации регистрировался оптически по различию угла вращения оптической активности доменами разного знака. На рис.2 приведен типичный вид доменной структуры кристалла. При переключении через диэлектрический зазор зародыши доменов возникают на любых дефектах поверхности образца и неоднородностях поля в зазоре. На рис.2 показано зародышеобразование доменов в процессе переполаризации на ямках травления поверхности образца.

Результаты проведенных исследований можно суммировать следующим образом: при приложении поля достаточной величины, несмотря на наличие диэлектрических зазоров, происходит полное переключение поляризации, а при выключении поля, как монодоменное, так и любое промежуточное состояние доменной структуры (при выключении поля до завершения процесса переполаризации) не разрушаются после снятия поля, независимо от того, выполняется или нет условие нулевого потенциала на электродах. Это означает, что связанные заряды спон-

танной поляризации, возникающие на границах сегнетоэлектрика в процессе поляризации, успевают за время переполяризации скомпенсироваться свободными зарядами из объема кристалла, т.к. образец находится в зазоре. Время компенсации (экранирования) соответствует максвелловскому времени экранирования  $\tau_M = \epsilon \rho = 5 \cdot 10^{-11} \cdot 10^{10} = 0,5$  с при  $T = 290$  К. Время полного переключения  $\tau_{II}$  уменьшается при увеличении внешнего поля вплоть до некоторого значения, по порядку величины совпадающего с  $\tau_M$ , и при дальнейшем росте поля почти не изменяется (рис.1).

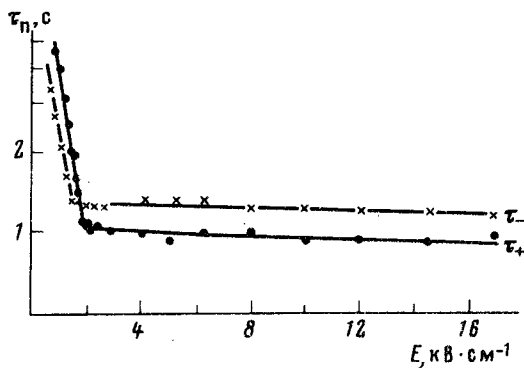


Рис.1. Зависимость времени переключения  $\tau_{II}$  от величины внешнего постоянного поля  $E$

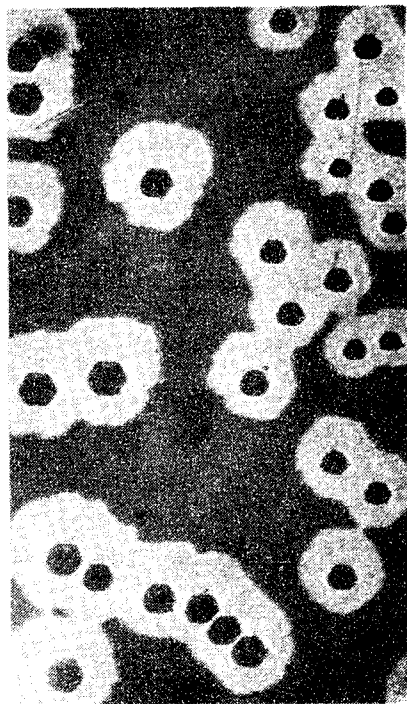


Рис.2.

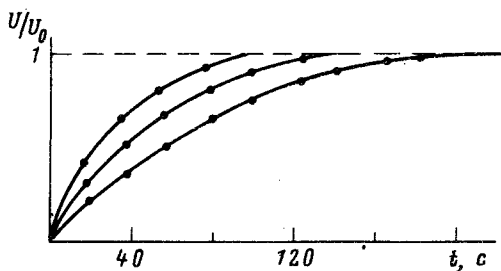


Рис.3.

Рис.2. Вид типичной доменной структуры кристалла германата свинца. Зародышеобразование доменов на ямках травления поверхности образца

Рис.3. Временная зависимость переключенного объема образца (полученная по петлям диэлектрического гистерезиса на частоте 0,05 Гц,  $E = 10$  кВ/см) при различных временах старения ( $\tau_{стар}$ ) после монодоменизации полем  $E = 10$  кВ/см: 1 -  $\tau_{стар} = 5$  мин, 2 -  $\tau_{стар} = 15$  мин, 3 -  $\tau_{стар} = 30$  мин

Необходимо отметить еще одну особенность созданной в таких условиях внешним полем доменной структуры исследованных кристаллов. Со временем монодоменное и любое промежуточное состояние доменной структуры становятся более устойчивыми. Это проявляется в увеличении внешнего поля, необходимого для разрушения созданного доменного состояния (рис.3). Наблюдаемый эффект аналогичен эффекту старения, наблюдаемому в других известных сегнетоэлектриках, однако, в последних <sup>2,3</sup> процесс старения сопровождается перестройкой доменной структуры, в то время как в германате свинца доменная структура не только не перестраивается, а, наоборот, закрепляется. Характерное время старения германата свинца  $\tau_{стар}$ , как видно из рис.3, значительно больше  $\tau_M$ .

Казалось бы мы видим взаимоисключающие явления. С одной стороны переключение поляризации во внешнем поле свидетельствует об отсутствии полной экранировки внешнего поля. С другой стороны сохранение моноклононного или любого промежуточного состояния означает полную экранировку спонтанной поляризации. Это противоречие можно объяснить следующим образом. Пусть на поверхности сегнетозлектрика имеются локальные состояния с достаточно большой концентрацией, причем по энергии они расположены вблизи уровня Ферми, что дает возможность изменить их зарядовое состояние. При включении внешнего постоянного электрического поля через диэлектрический зазор вначале поле распределяется однородно по кристаллу. Под действием этого поля носители начинают двигаться к поверхности сегнетозлектрика и за максвелловское время полностью экранируют внешнее поле. Пришедшие к поверхности носители захватываются на локальные состояния. Однако, процесс захвата носит случайный характер, так что в некоторых местах на поверхности зарядов оказывается больше, а в других местах меньше. Возникает флуктуационный потенциал, и соответственно возникает неоднородное электрическое поле вблизи поверхности. Это означает, что на поверхности кристалла возникают зародыши фазы, соответствующей противоположному направлению спонтанной поляризации. В этот момент времени изменение знака поля приведет к быстрой переполаризации за счет прорастания многочисленных зародышей соответствующей фазы. Если после процесса переполаризации выключить внешнее поле, то случайно расположенные заряды за счет отталкивания друг от друга начнут перераспределяться со временем теплового выброса по пустым поверхностным состояниям так, чтобы уменьшить флуктуационный потенциал <sup>4</sup>. При этом зародыши противоположного знака будут исчезать за времена  $\tau_{\text{стар}} > \tau_{\text{м}}$ , и переполаризовывать такой кристалл со временем будет все труднее. Поскольку время теплового выброса экспоненциально зависит от температуры, то и время закрепления доменного состояния также будет зависеть от температуры экспоненциально, что и наблюдается экспериментально <sup>5</sup>.

Таким образом мы обнаружили, что сегнетозлектрик в конденсаторе с зазорами будет переключаться в том случае, если он обладает конечной проводимостью, что позволит внутренне экранировать спонтанную поляризацию. Мы предположили, что это является общим для всех реальных сегнетозлектриков, поэтому провели аналогичные измерения с сегнетозлектриком ТГС, проводимость которого мала ( $\leq 10^{-11} \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$ ; измеренная в полях 10 кВ/см) при комнатной температуре <sup>6</sup>. В аналогичных условиях процесс переполаризации в этом кристалле происходит подобно германату свинца со временами, сравнимыми с временем Максвелла для кристалла ТГС ( $\sim 10^3 \text{ с}$ ).

#### Литература

1. Iwasaki H., Sugii K., Niizeki N., Toyoda H. *Ferroelectrics*, 1972, 3, 157.
2. Рапопорт С.Л., Донцова Л.И. *Кристаллография*, 1970, 15, 2, 384.
3. Константинова В.П., Станковска Я. *Кристаллография*, 1971, 16, 1, 158.
4. Ченский Е.В., Ткач Ю.Я. *ЖЭТФ*, 1980, 79, 5, 1810.
5. Шур В.Я., Летучев В.В., Попов Ю.А. *ФТТ*, 1982, 24, 9, 2854.
6. Polomska M., Hlilzer B., Michalczyk M., *Ferroelectrics*, 1981, 39, 1217.