

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ И ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПЕРЕПОЛЯРИЗАЦИИ МОНОКРИСТАЛЛОВ $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$

Жихарев В.Н., Попик Ю.В., Сейковский И.Д.

Исследован в атмосфере воздуха и в парах дипольных молекул процесс переполаризации монокристаллов $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ в слабых и сильных полях. Обнаружено разделение доменов по коэрцитивным полям и сильное влияние на переключаемый заряд адсорбции, объяснение чему дано в рамках ранее развитой авторами модели сегнетоэлектрика-полупроводника. Для теоретического описания формы импульса тока переполаризации при адсорбции дипольных молекул в рамках модели Мерца-Фатуцо введена вероятность прорастания вперед возникшего зародыша антипараллельного домена.

В процессах переполаризации сегнетоэлектриков в силу специфики зародышеобразования антипараллельных доменов [1-3] существенную роль играет состояние поверхности образца и области пространственного заряда (ОПЗ) [4-9], параметры которых можно изменять различными способами, в том числе адсорбцией молекул [10, 11]. Имеющиеся в литературе данные посвящены, в основном, исследованию механизма переполаризации в широко известных сегнетоэлектриках типа BaTiO_3 , ТГС и SbSI [4-8, 12-19]. В то же время процесс переполаризации монокристаллов $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ вообще не изучался, а как будет показано ниже, он имеет существенные особенности.

Нами проведено исследование влияния адсорбции паров дипольных молекул CH_4O и H_2O на параметры переполаризации и переключаемый заряд полидоменных монокристаллов $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$. Использовались контакты из серебряной пасты, наносимые на грани (010), перпендикуляр к которым близок к направлению спонтанной поляризации P_s . Переполаризация осуществлялась приложением П-импульсов с герконовым прерывателем. Амплитуда, длительность и скважность импульсов изменялись в широких пределах. Импульсы тока переполаризации фиксировались запоминающим осциллографом С8-9А.

Процесс переполаризации монодоменного сегнетоэлектрика начинается с возникновения вблизи поверхности зародышей антипараллельных доменов, которые затем прорастают сквозь всю толщу кристалла. При этом в области слабых полей, меньших некоторого критического поля E_k , время переполаризации t_s определяется временем образования всех антипараллельных зародышей $t_s = t_0 \exp(\alpha/E)$, тогда как в сильных полях ($E > E_k$) t_s лимитируется скоростью прорастания отдельного домена сквозь кристалл и подчиняется соотношению $t_s = d/V_f = d \cdot (E - E_k) / \mu$ (V_f - скорость роста домена вперед, μ - подвижность доменной стенки) [1]. Однако, во многих случаях экспериментально наблюдался более сложный процесс переполаризации, включающий, например, боковое движение доменных стенок и слияние доменов [20, 21], т.е. обращение поляризации осуществляется в результате расширения проросшего сквозь кристалл иглообразного домена. При этом в области $E > E_k$ скорость бокового движения доменной стенки V_s является степенной функцией напряжения $V_s \cong I/t_s \cong E^n$ (для BaTiO_3 , $n \cong 1.4$ [20]). Теория процесса переполаризации с учетом бокового движения доменных стенок дана, например, в работах [22, 23]. Если в образце уже имеются зародыши антипараллельных доменов, то это также отразится на форме импульса тока переполаризации $i(t)$ [24, 25]. Таким образом, характер процесса переключения в реальных сегнетоэлектриках во многих случаях отличается от описанного Мерцем.

Приведенные ниже результаты исследований процесса переполаризации в сегнетоэлектрике $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ получены после обработки осциллограмм тока переполаризации по методикам работ [1, 22, 23].

На рис.1 приведена температурная зависимость переключаемого заряда Q для трех напряженностей переполяризующего поля E_p . Видно, что лишь при $E_p > 120$ кВ/м и $T > 320$ К происходит практически полная переполяризация образца ($P_s = 14$ мкКл/см² [26]). При полях, меньших этого значения, во всем температурном интервале вплоть до T_c , равном по данным разных авторов 339 ± 02 К [26, 27], наблюдается частичное переключение наиболее подвижных доменов. Это свидетельствует о существовании механизма закрепления доменных стенок и выключения части доменов из процесса переполяризации.

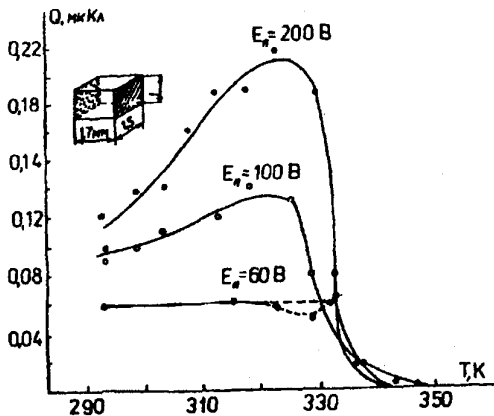


Рис.1. Температурная зависимость переключаемого заряда монокристалла $Sn_2P_2S_6$ для трех значений переполяризующего поля E_p .

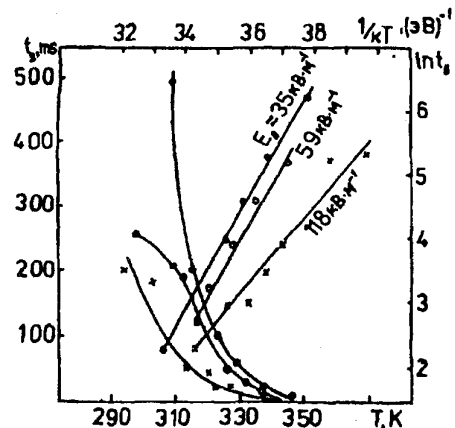


Рис.2. Температурная зависимость времени переполяризации образца в атмосфере сухого воздуха.

Из анализа температурной зависимости времени переполяризации t_s (рис.2) по соотношению

$$1/t_s \sim i_{\max} \sim dn/dt \sim \exp(-F/kT), \quad (1)$$

где n - число зародышей доменов, нами найдена свободная энергия зародышеобразования F . Как следует из экспериментальных данных, для переполяризующих полей $E_p < E_k = 60 \div 70$ кВ/м величина F , определенная по зависимости $t_s(T)$ в области экспоненциального изменения t_s , не зависит от E_p и равна $0,9 \pm 0,1$ эВ. При больших значениях поля F практически также не зависит от E_p , но становится равной $0,6 \pm 0,1$ эВ. Такое поведение параметра F связывается нами с разным характером процесса переключения сегнетоэлектрика $Sn_2P_2S_6$ в области низких ($E_p < 65$ кВ/м) и более высоких переключающих полей. Об этом свидетельствует и графический анализ зависимости t_s от E_p . Как видно из рис.3 (кр.1), эта зависимость в полулогарифмических координатах имеет излом при полях $E_p = 65 \div 70$ кВ/м. Входящий в нее параметр $\alpha = 120 \pm 10$ кВ/м в области $E_p < 65$ кВ/м и 460 кВ/м для больших E_p . Так как α - это величина внешнего электрического поля E_p , дающего вместе с внутренним полем приповерхностной области пространственного заряда (ОПЗ) величину критического поля зародышеобразования доменов определенного сорта [19, 28], то это указывает на то, что в процесс переполяризации при $E_p > 65$ кВ/м включаются новые, более жесткие домены. Следовательно, в области низких полей растущий антипараллельный домен (назовем его "мягким", поле активации α его мало) вынужден преодолевать сопротивление закрепленного, "жесткого" домена, поэтому время переполяризации t_s достаточно большое. Когда же поле E_p возрастает настолько, что в процесс переполяризации включаются и "жесткие" домены, трение исчезает, время t_s при той же

температуре становится меньше по сравнению с тем, когда трение присутствовало, это проявится в уменьшении параметра F , определяемого из зависимости $t_s(T)$.

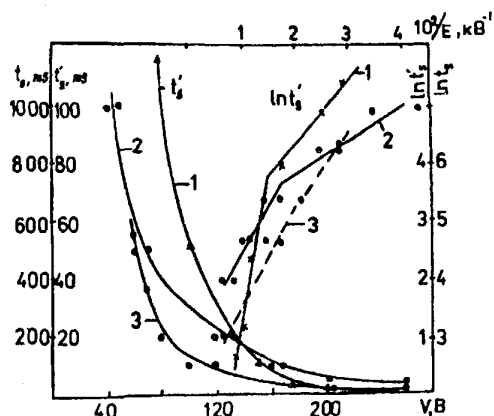


Рис.3. Зависимость времени переполаризации от величины переполаризующего поля: 1 - в атмосфере сухого воздуха; 2 - в парах метилового спирта CH_3OH ; 3 - сразу после удаления паров из измерительной кюветы.

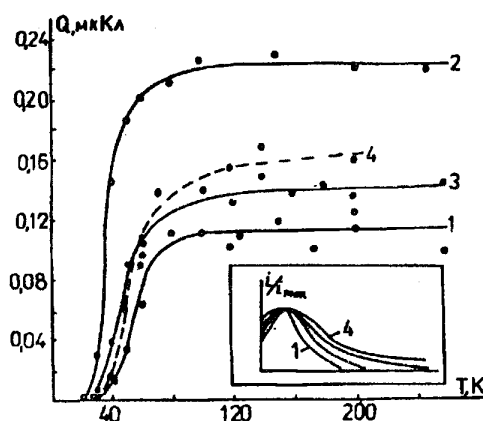


Рис.4. Полевая зависимость переключаемого заряда образца $Sn_2P_2S_6$ в атмосфере: 1 - сухого воздуха; 2 - паров CH_3OH (3 - сразу после их удаления из измерительной кюветы); 4 - насыщенных паров H_2O . На вставке: характерная форма импульса тока переполаризации на воздухе (1) и через 1, 2 и 3 минуты после напуска паров CH_3OH в измерительную кювету.

Таким образом, наличие двух значений параметров α и F связывается нами с наличием и проявлением в интервале полей $30 \div 150$ кВ/м двух типов доменов. Возникает вопрос: где находятся "жесткие" домены и почему в области комнатных температур даже при полях 150 кВ/м, т.е. когда и они вступают в переполаризацию, переключение остается не полным, поскольку величина поляризации не достигала значения величины спонтанной поляризации P_s ?. Отчасти ответ на этот вопрос могли бы дать результаты исследования влияния адсорбции дипольных молекул [18, 19, 29] на параметры переполаризации образцов $Sn_2P_2S_6$.

Как видно из рис.4 (кр.2) адсорбция молекул CH_3OH приводит к возрастанию Q , который становится даже несколько больше 14 мкКл/см². При этом время переполаризации возрастает на порядок, а параметр α уменьшается (рис. 3, кр.2). Значит, при адсорбции дипольных молекул уже при полях $E_n \approx 60$ кВ/м переполаризация становится полной и более "мягкой", но существенно меняется характер импульса тока переполаризации: резкий рост в начальный момент времени сменяется длительным спадом (см. вставку на рис.4).

Рассмотрим, какие факторы определяют ОПЗ нашего образца. Если в приконтактной области ОПЗ определяется, в основном, экранированием спонтанной поляризации и поле $E_{опз}$ близко по направлению к P_s (вектор P_s образует угол $10-12^\circ$ с кристаллографическим направлением [100] [30]), то на боковых гранях формирование ОПЗ обусловлено адсорбцией газов и паров, причем здесь поле ОПЗ почти перпендикулярно P_s .

В атмосфере воздуха поле ОПЗ боковых поверхностей определяется адсорбцией кислорода и имеет значительную глубину экранирования (при удельной проводимости образца $Sn_2P_2S_6$ порядка $3 \cdot 10^{-7}$ Ом⁻¹см⁻¹, диэлектрической проницаемости 10^2 и подвижности 10^{-2} см²/в. с оценки дают $\lambda \approx 0,1 \div 1$ мм). Адсорбируясь по дипольному механизму, молекулы CH_3OH и H_2O нейтрализуют локализованные на поверхности молекулы O_2 и значительно уменьшают ОПЗ боковых поверхностей (если учесть, что при этом и проводимость возрастает примерно на порядок). Это приводит к увеличению переполаризуемого объема образца и уменьшению вязкого трения в процессе переключения, что проявляется на увеличении переключаемого заряда Q .

Таким образом, без адсорбции паров дипольных молекул в процессе переполаризации участвует лишь центральная часть образца, а часть доменов, торцы которых выходят на боковые поверхности [30] жестко закреплена полем этих ОПЗ. При адсорбции дипольных молекул резко уменьшается толщина ОПЗ, также более чем в два раза уменьшается поле активации α "жестких" доменов, приближаясь к значению его для "мягких" доменов, расположенных в центральной области образца. Некоторое уменьшение α и для этих доменов связано с изменением условий экранирования в приконтактной области. Отсюда следует, что к "жестким" доменам относятся такие, торцы которых выходят на боковые поверхности образца.

На вставке рис.4 приведены импульсы тока переполаризации в воздухе и в момент напуска паров спирта. По мере адсорбции наблюдалось увеличение времени переполаризации, причем за счет увеличения "хвоста" импульса тока. Возрастает и переключаемый заряд. Такой характер импульса при адсорбции дипольных молекул не позволял, в частности, точно определить Q , что приводило к значительному разбросу точек на приводимых зависимостях. Наблюдаемый в образцах монокристаллов $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ характер переключения нельзя описать лишь учетом вероятности R зародышеобразования, как это предложено Мерцем. Отличается он и от процесса, проанализированного в работе Фатуццо [22], который ввел и вероятность R^* - зарождения домена на доменной стенке. Это позволило описать боковое расширение домена, но привело к более симметричной кривой импульса тока переполаризации.

Анализ процесса переполаризации, проведенный как Мерцем, так и Фатуццо, основывался на предположении, что t_s лимитируется временем зародышеобразования t_n , т.е. t_n много больше времени прорастания домена сквозь кристалл t_f . Это значит, что переполаризация описывается в области слабых полей $E \ll E_k$. Такое разграничение оправдано лишь при наличии одного сорта доменов во всем объеме образца. Наличие доменов с разными критическими полями переполаризации E_k приводит к тому, что если для одних доменов данные поля являются слабыми, то для других - они уже больше E_k и время t_s для них начинает определяться временем t_f . В связи с этим, переходя по аналогии с теорией Мерца-Фатуццо на вероятностное описание переполаризации, необходимо учитывать уже три процесса: вероятность зарождения изолированного домена R , домена на доменной стенке R^* и вероятность их прорастания R_f .

Пусть S площадь под электродом, переполаризуемая без учета R_f (т.е. $R_f=1$ -образовавшийся зародыш домена сразу прорастает). Эта площадь является функцией времени, явный вид которой дан в [22]:

$$S = 1 - \exp\{2K(K-1)[\tau - 1 + \exp(-\tau)] - (K^2\tau^2 + \tau)\} = 1 - \exp(x) \quad (2)$$

где $\tau = Rt$, $K = 2R^*/R = 2(1-R)/R$, t - время. Производная S по t даст ток переполаризации i . Зависимость формы импульса тока $i(t)$ от параметра R представлена на рис.5.

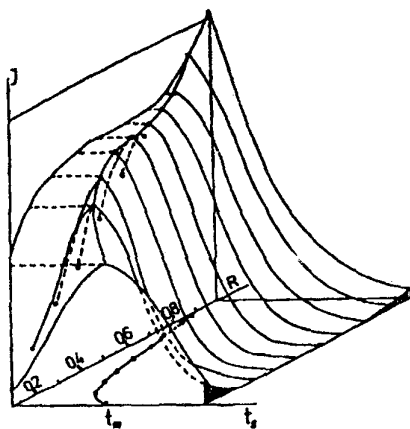


Рис.5. Зависимость формы импульса тока переполаризации от вероятности R зародышеобразования антипараллельного домена в теории Мерца-Фатуццо.

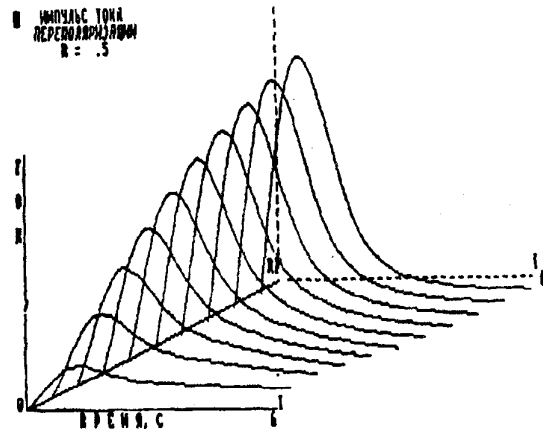


Рис.6. Зависимость формы импульса тока переполаризации от вероятности прорастания вперед R_f зародыша домена (вероятность зародышеобразования $R=0.5$).

Если образовавшийся зародыш домена начинает расти не сразу ($R_f < 1$), то переключаемая площадь будет меньше на некоторую величину β , т.е. $S^* = \beta S$. Поэтому зародыши образуются и накапливаются, а затем начинают прорасти. При этом очевидно, что β является функцией времени, так как если вначале количество растущих доменов может быть мало (мало самих зародышей), то по мере их накопления растет и переключаемая площадь. Пусть в некоторый момент времени образовалось N зародышей, через время dt из-за прорастания их число уменьшится на $-dN$, причем $-dN = NR_f dt$. Умножая на площадь одного зародыша, мы получим $-dS = SR_f dt$, где S - площадь, которая должна переполаризоваться (в теории Фатуццо она уже переполаризовалась). Интегрируя и учитывая граничные условия (при $t=0$, $S=S_0$) получим:

$$S = S_0 \exp(-R_f t). \quad (3)$$

Формула (3) показывает, как изменяется площадь накопившихся зародышей в результате их прорастания. Вклад в импульс тока дают не те зародыши, что остались, а движущиеся, т.е.

$$S^* = S_0 - S = S_0(1 - e^{-R_f t}) \quad (4)$$

В (4) S_0 - та площадь, которая фигурирует в теории Фатуццо. Следовательно, введенный ранее коэффициент β равен $1 - \exp(-R_f t)$. Вводя безразмерное время $\tau = R_f t$, получим для переполаризуемой площади выражение:

$$S^* = [1 - \exp(-X)\tau] [1 - \exp(\frac{R_f \tau}{R})]. \quad (5)$$

Тогда импульс тока переполаризации примет вид:

$$i(\tau) = dS^*/d\tau = \beta(\delta S/\delta\tau) + S^*(\delta\beta/\delta\tau) = \\ \approx 2P_s R \{1 - \exp(-R_f \tau / R)\} [1 + 2K^2 \tau - 2K(K-1)(1 - e^{-\tau})e^X + (R_f / R)(1 - e^X)e^{-R_f \tau / R}] \quad (6)$$

Форма импульсов тока переполаризации в зависимости от параметра R_f приведена на рис.6. Видим, что для $R_f = 0, 1 \div 0,4$ характерны длинные "хвосты" импульса, что соответствует экспериментальным данным при адсорбции паров дипольных молекул.

Из изложенных результатов следует:

1) Наличие приповерхностной области пространственного заряда у боковых поверхностей образца и небольшое отклонение полярной оси от направления [100] при его ориентации вдоль этого направления обуславливает образование двух сортов доменов, отличающихся параметрами зародышеобразования, коэрцитивными полями и временами переключения.

2) Наличие двух сортов доменов и их пространственное распределение приводит к тому, что переполаризация всего объема образца возможна только вблизи фазового перехода при адсорбции дипольных молекул.

3) Специфика переполаризации монокристаллов $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ состоит в том, что наряду с учетом вероятностей зарождения антипараллельных доменов в приэлектродных ОПЗ и бокового роста доменов, необходимо учитывать также малую вероятность прорастания доменов вперед. Именно этим фактором объясняется экспериментально наблюдаемая овальная в сечении форма доменов с полуэллипсоидальными торцами [30].

ЛИТЕРАТУРА

1. Мерц В. Образование домена и движение доменной стенки в сегнетоэлектрическом монокристалле //Физика диэлектриков. М.: изд-во АН СССР, 1960, с.286-289.
2. Синяков Е.В., Дуда В.М., Дудник Е.Ф., Якутин С.И. Прямое наблюдение 180° доменов в титанате бария с помощью поляризационного микроскопа //ФТТ, 1971, т.13, вып.9, с.2558-2561.
3. English F.L. Domain nucleation on the surface of $BaTiO_3$ //J.Appl. Phys., 1968, v.39, N5, p.2302-2305.
4. Фридкин В.М. //Сегнетоэлектрики-полупроводники.- М.: Наука, 1976. С7408.; //Фотосегнетоэлектрики.- М.: Наука, 1979.- С.264.
5. Крапивин В.Ф., Ченский Е.В. Токи, ограниченные пространственным зарядом в системе металл-сегнетоэлектрик-металл //ФТТ, 1970, т.12, вып.2, с.579-604.
6. Selyuk B.V. Charged domain boundaries in ferroelectric crystals. //Ferroelectrics, 1973, v.6, N1-2, p.37-40.
7. Селюк Б.В. Влияние компенсирующих зарядов на с-доменную структуру сегнетоэлектриков. //Изд. Ростов. ун-та, 1978.-С775-80.
8. Grekov A.A., Korchagina N.A., Protsenko N.P. at el. Relaxation of domain structure in ferroelectric semiconductors //Ferroelectrics. 1978, v.18, N1-3, p.169-173.
9. Дятлов В.А., Дуда В.М., Синяков Е.В. Влияние освещения на доменную структуру и процессы поляризации монокристаллов $BaTiO_3$ //Изв. АН СССР, сер.физ. 1975, т.39, N4, с.875-879.
10. Ржанов А.В. Электронные процессы на поверхности полупроводников /М.: Наука, 1971.- С.480.
11. Ицковский М.А., Строкач А.А. Экранирование спонтанной поляризации в полидоменных сегнетоэлектриках //УФЖ, 1979, т.24, N8, с.1134-1141.
12. Вул Б.М., Гуро Г.М., Иванчик И.И. Эффект поля в контакте полупроводника и с-доменного сегнетоэлектрика //ФТП.- 1970, т.4, вып.1, с.162-166.
13. Хотченков А.Г. Влияние зарядов на образование зародышей и переполаризацию сегнетоэлектриков //ФТТ.- 1978, т.20, вып.8, с.2290-2292, 2513-2514.
14. Гуенок Е.П., Кудзин А.Ю. Влияние паров полярных жидкостей на диэлектрические свойства монокристаллов титаната бария с некоторыми добавками//ФТТ.- 1965, т.7, вып.9, с.2845-2846.
15. Гуенок Е.П., Кудзин А.Ю. Зависимость поляризации монокристаллов $BaTiO_3-Ta_2O_5$ от влажности окружающей атмосферы //ФТТ.- 1966, т.8, вып.6, с.1702-1707.
16. Toyda H., Itakura M. The surface on the electrical properties of $BaTiO_3$ single crystals //J.Phys.Soc.Japan.- 1962, v.17, N6, p.924-931.
17. Беца В.В., Попик Ю.В. Влияние электронного состояния поверхности на процессы переполаризации в сегнетоэлектрике-полупроводнике $SbSJ$ //ФТТ.-1977, т.19, вып.1, с.278-280.
18. Попик Ю.В., Жихарев В.Н. Электронное состояние поверхности и процессы переполаризации монокристаллов титаната бария //Физическая электроника: Респ.межвуз.науч.-тех.сб.- Львов: Вища школа, 1981.- Вып.23.- С.69-75.
19. Stadler H.L., Zachmanidis P.J. Nucleation and growth of ferroelectric domains in $BaTiO_3$ at field from 2 to 450 kV/cm //J.Appl.Phys.- v.34, N11, p.3235-3260.
20. Stadler H.L. Thickness dependence of $BaTiO_3$ switching time //J.Appl.Phys. 1962, v.33, N12, p.3487-3490.
21. Fatuzzo E. Theoretical consideration on the switching transient in ferroelectrics //Phys.Rev.- 1962, v.127, N6, p.1999-2005.
22. Gonzales-Ibeas G. A theoretical interpretation of the contour and symmetry of switching transients in ferroelectric crystals //J.Appl.Phys.-1967, v.38, N12, p.5141-5148.
23. Husimi K. Phenomenological theory of ferroelectric polarization reversal //J.Phys.Soc.Japan.- 1970, v.28, Suppl, p.337-339.
24. Ishibashi Y., Takagi Y. Note on ferroelectric domain switching //J.Phys. Soc.Japan.- 1971, v.31, N2, p.506-510.
25. Carpentier C.D., Nitshe R. Ferroelectricity in $Sn_2P_2S_6$ //Mat. Res.Bull. 1974, v.8, N8, p.1097-1100.
26. Ритус А.И., Рослик Н.С., Высочанский Ю.М., Грабар А.А., Сливка В.Ю. Мандельштам-Бриллюэновское рассеяние света в кристалле $Sn_2P_2S_6$ при фазовом переходе //ФТТ.- 1985, т.27, N 7, с.2005-2008.
27. Latham R.V. The low-field ferroelectric switching behaviour of barium titanate //Brit.J.Appl.Phys.- 1967, v.18, N10, p.1383-1388.
28. Попик Ю.В., Жихарев В.Н. Влияние адсорбции на величину поляризации сегнетоэлектриков //Поверхность: физика, химия, механика.- 1989, N9, с.33-41.
29. Перечинский С.И. Проявление флуктуационных эффектов и неравновесности сегнетоэлектриках с несоизмеримой фазой $Sn_2P_2(S_{1-x}S_x)_6$ //Автореф.дисс... канд.ф.- м.н.- Ужгород, 1991.

SUMMARY

The process of $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ monocrystals over polarization in air atmosphere and in dipole molecules vapour has been investigated. Domain division on coercitive fields and strong influence of adsorption on switching charge was established. The observed effects the authors explained in terms of model of segnetoelectric-semiconductor, developed earlier by them. For overpolarization current signal shape to be theoretically described the antiparallel domain embryo growth was introduced.

РЕЗЮМЕ

к статье "особенности сегнетоэлектрической реполяризации монокристаллов $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, авторов Жихарев В.Н., Попик Ю.В., Сейковский И.Д.

Исследован в атмосфере воздуха и в парах дипольных молекул процесс реполяризации монокристаллов $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ в слабых и сильное влияние на переключаемый заряд адсорбции, объяснение чему дано в рамках ранее развитой авторами модели сегнетоэлектрика-полупроводника. Для теоретического описания формы импульса тока реполяризации при адсорбции дипольных молекул в рамках модели Мерца-Фатузо введена вероятность прорастания возникшего зародыша антипараллельного домена.