

УДК 537.226.3

©1995

ПЕТЛИ ПЕРЕПОЛЯРИЗАЦИИ В СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКАХ С РАЗМЫТЫМ ФАЗОВЫМ ПЕРЕХОДОМ

Е.П.Смирнова, А.В.Сотников, Н.К.Юшин

Физико-технический институт им. А.Ф.Иоффе РАН, Санкт-Петербург
(Поступила в Редакцию 15 июля 1994 г.)

Проведены исследования температурной эволюции петель переполаризации в сегнетоэлектрических твердых растворах на основе магнониобата свинца. Показано, что экспериментальные данные по полевым зависимостям поляризации при температурах вблизи температуры максимума низкочастотной диэлектрической проницаемости согласуются с результатами расчетов для модели суперпараэлектрика, а для низких температур соответствуют результатам, полученным на основе термодинамического потенциала однородного сегнетоэлектрика.

Наличие переориентируемой спонтанной поляризации является основным свойством сегнетоэлектрика, поэтому изучение процессов переполаризации представляет собой одну из наиболее важных задач физики сегнетоэлектричества. В неупорядоченных сегнетоэлектриках, таких как сегнетоэлектрики с размытым фазовым переходом, эти процессы усложнены внутренним беспорядком структуры, наличием долговременной релаксации и неэргодичностью. В связи с появлением устройств памяти на сегнетоэлектрических тонких пленках [1-3] эти проблемы приобрели и важное прикладное значение. Среди материалов для сегнетоэлектрических запоминающих устройств особо выделяются сегнетоэлектрики с размытым фазовым переходом как обладающие повышенной температурной стабильностью и, по-видимому, меньшей усталостью и лучшими характеристиками запоминания [4]. Процессы переполаризации в сегнетоэлектриках с размытым фазовым переходом исследовались достаточно давно [5,6]; среди недавних публикаций на эту тему отметим работы [7-9], в которых экспериментально исследовались петли переполаризации, а также представлены некоторые теоретические модели для описания полевых зависимостей индуцированной поляризации в таких материалах. Однако многие вопросы остались открытыми, в частности вопрос о температурной эволюции формы петель переполаризации (от узких петель в прямоугольном).

Целью данной работы является поиск общих закономерностей процессов переполаризации в сегнетоэлектриках с размытым фазовым переходом. При разных температурах измерены полевые зависимости поляризации в сегнетоэлектриках, обладающих размытым фазовым переходом, а также проведено сравнение экспериментальных данных с

результатами расчетов, выполненных для модели суперпараэлектрика, предложенной Кроссом в [10] и использованной для описания полевой зависимости поляризации в [7], и на основе термодинамического потенциала однородного сегнетоэлектрика.

В качестве объекта исследования была выбрана керамика магнониобата свинца, $PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$ (PMN), скандониобата свинца $PbSc_{1/2}Nb_{1/2}O_3$ (PSN), твердых растворов $(1-x)PMN + xPSN$ и $(1-x)PMN + xPbTiO_3$. Эти составы являются типичными представителями сегнетоэлектриков с размытым фазовым переходом, и их физические свойства достаточно подробно исследованы (см., например, [7-13]).

1. Методика измерений и экспериментальные результаты

Измерения проводились на керамических образцах, имеющих форму диска диаметром 10 мм и толщиной 1 мм, с серебряными электродами. Керамика была получена по обычной керамической технологии при синтезе из окислов через фазы колумбита и вольфрамита. Плотность керамических образцов составляла 95% от теоретической. Рентгенодифракционные исследования не выявили какой-либо сверхструктуры, все исследованные образцы имели чисто перовскитную структуру. Диэлектрические измерения, проведенные на частоте 1 кГц, показали, что во всех исследованных составах наблюдается размытый максимум диэлектрической проницаемости при температуре T_m (см. таблицу). Результаты измерений представлены на рис. 1-4.

Температуры максимума низкочастотной диэлектрической проницаемости и «замерзания» для сегнетоэлектрических твердых растворов на основе магнониобата свинца

Состав	$T_m, ^\circ C$	$T_f, ^\circ C$
0.15PbTiO ₃ -0.85PMN	80	-20
PSN	108	50
0.2PMN-0.8PSN	58	-30
0.1PbTiO ₃ -0.9PMN	54	-30

На рис. 1 в качестве примера приведены петли переполяризации, измеренные для состава 0.85 PMN-0.15 PbTiO₃ на частоте 50 Hz при различных температурах. Для других составов наблюдались примерно такие же зависимости. В целом имела место следующая эволюция полевых зависимостей поляризации при изменении температуры: при высоких температурах существует однозначная зависимость индуцированной поляризации P от приложенного поля E (рис. 1,а), по мере понижения температуры эта однозначная зависимость $P(E)$ трансформируется в гистерезисную кривую (рис. 1,б,с), причем при температурах существенно ниже температуры максимума диэлектрической проницаемости T_m имеют место насыщенные почти прямоугольные петли гистерезиса (рис. 1,д). При еще более низкой температуре не удавалось произвести переполяризацию образца из-за электрического пробоя, поскольку коэрцитивное поле оказывалось большим, чем поле пробоя. Это обстоятельство ограничивало температурный диапазон

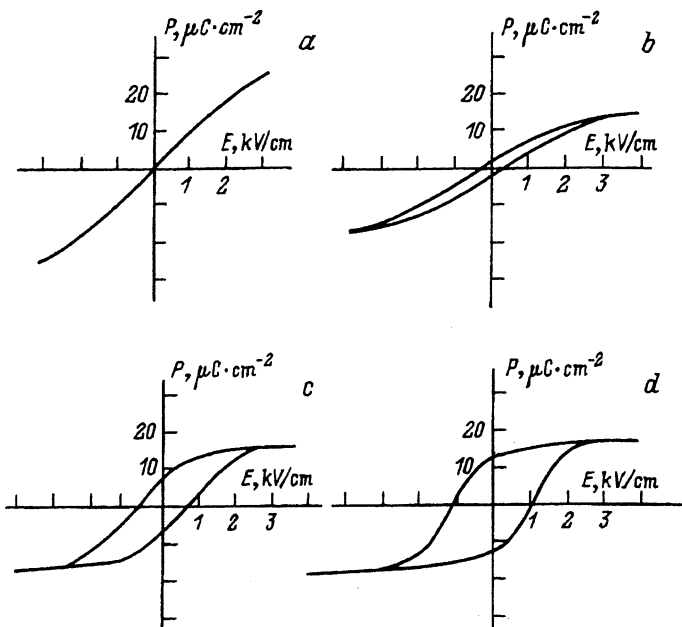


Рис. 1. Петли переполяризации, наблюдаемые на частоте 50 Гц в сегнетоэлектриках с размытым фазовым переходом.

Измерения выполнены для состава 0.85 PMN-0.15 РbTiO₃. Температура измерений (°C): а — 68, б — 53, с — 40, д — 0.

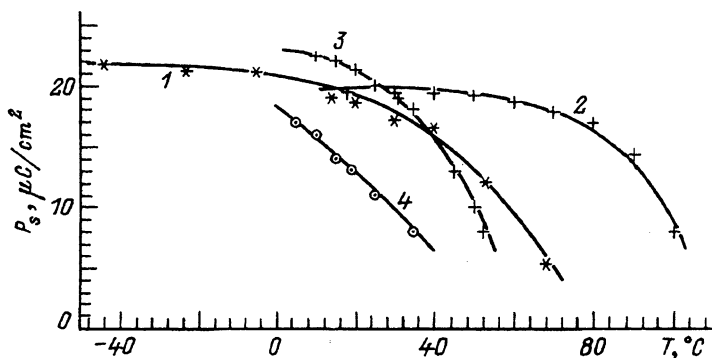


Рис. 2. Температурные зависимости спонтанной поляризации P_s . 1 — 0.15 РbTiO₃-0.85 PMN, 2 — PSN, 3 — 0.2 PMN-0.8 PSN, 4 — 0.1 РbTiO₃-0.9 PMN. Сплошные кривые проведены при усреднении экспериментальных данных.

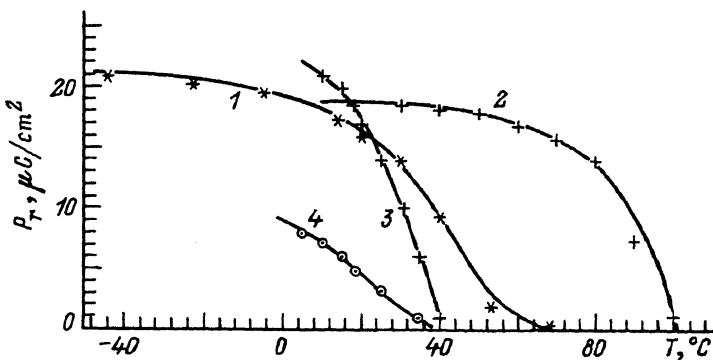


Рис. 3. Температурные зависимости остаточной поляризации P_T .
Номера кривых те же, что на рис. 2.

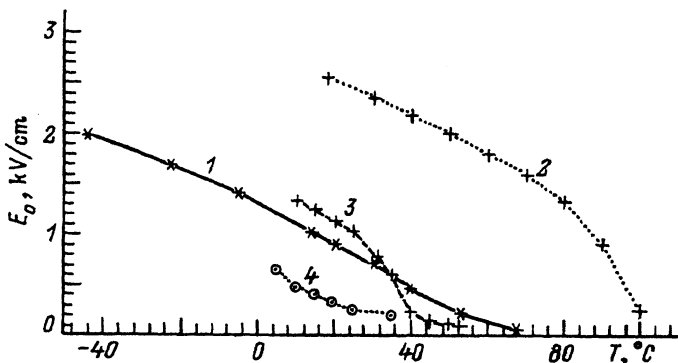


Рис. 4. Температурная зависимость коэрцитивного поля E_C .
Номера кривых те же, что на рис. 2.

измерений. Отметим, что подобная эволюция зависимостей $P(E)$ в целом согласуется с результатами измерений для других сегнетоэлектриков с размытым фазовым переходом [5-9].

Из рис. 2-4 следует, что спонтанная поляризация P_s , остаточная поляризация P_T и коэрцитивное поле E_C , определенные из петель переполяризации, плавно возрастают при уменьшении температуры, причем $P_s(T)$ и $P_T(T)$ проявляют тенденцию к насыщению при низких температурах.

2. Обсуждение результатов

Сегнетоэлектрики с размытым фазовым переходом, как известно, представляют собой структуру, в которой отсутствует дальнедействующее упорядочение дипольных моментов, но при температурах, меньших 600 К (для составов на основе PMN), имеет место ближний сегнетоэлектрический порядок (на расстояниях порядка 100 Å в пределах полярных нанообластей) [13]. Эти полярные области окружены неполярной неупорядоченной матрицей и неполярными «1-1» упорядоченными (т.е. с химической формулой $PbMg_{1/2}Nb_{1/2}O_3$) нанодоменами, занимающими примерно треть всего объема образца [13]. В от-

существование внешнего электрического поля локальные дипольные моменты этих сегнетоупорядоченных областей произвольно ориентированы, так что суммарная поляризация всего образца равна нулю. Времена существования локальных дипольных моментов в полярных областях распределены в пределах непрерывного спектра, расширяющегося при понижении температуры в направлении больших времен [14]. Приложение электрического поля приводит к ориентации локальных дипольных моментов и к появлению ненулевой общей поляризации образца. Возникновение диэлектрического гистерезиса может быть связано с эффектом «запаздывания» из-за существования в сегнетоэлектрике с размытым фазовым переходом очень широкого спектра времен релаксации. Однако наблюдаемые при низких температурах насыщенные прямоугольные петли (рис. 1, *d*) не могут быть обусловлены временными процессами подобного типа.

Для описания петель переполяризации $P(E)$ при температурах вблизи максимума диэлектрической проницаемости T_m , при которых гистерезис отсутствует или наблюдаются ненасыщенные узкие петли, можно воспользоваться моделью сегнетоэлектрика с размытым фазовым переходом, предложенным Кроссом [10] по аналогии с суперпарамагнетиком [15]. В модели идеального суперпараэлектрика образец рассматривается как ансамбль невзаимодействующих когерентно поляризованных полярных областей (кластеров), каждая такая область ведет себя как классический сегнетоэлектрик с температурой перехода, соответствующей данной области. Модель не учитывает распределения полярных областей по размерам и температурам локальных фазовых переходов, а линейный размер этих областей считается равным 100 \AA . Для такого идеального суперпараэлектрика относительное значение поляризации $p = P/P_m = \text{th}(EP/kT)$ (P_m — максимальное значение поляризации), поэтому зависимости p от E/T должны совпадать для всех температур, что не соответствует экспериментальным данным. Взаимодействие между полярными моментами кластеров приводит к «замерзанию» структуры при температуре T_f , поэтому только зависимости p от $E/(T - T_f)$ должны быть одинаковыми для всех температур внутри области справедливости модели суперпараэлектрика со взаимодействующими полярными кластерами. Действительно, если процессы, приводящие к появлению суммарной поляризации образца, подчиняются закономерностям, присущим суперпараэлектрику, то отношение поля E к $(T - T_f)$ учитывает возрастание электрической «податливости» материала вблизи температуры «замерзания» T_f . В этом случае подтверждением того, что процессы переполяризации, происходящие в области вблизи T_m , связаны со стеклоподобным состоянием, может служить зависимость $P(E, T)$, представленная в виде $p = P/P_m$ как функция $E/(T - T_f)$ [7], при чем T_f соответствует температуре появления прямоугольной петли гистерезиса [9], значения которой для всех исследованных составов приведены в таблице.

С целью проверки соответствия экспериментальных данных этой модели значения поляризации $P(E)$ (например, из кривой рис. 1, *a*) были пересчитаны в p относительно значения P_m при максимальном приложенном поле, а величины поля E отнесены к разнице температуры T , при которой произведены измерения, и T_f .

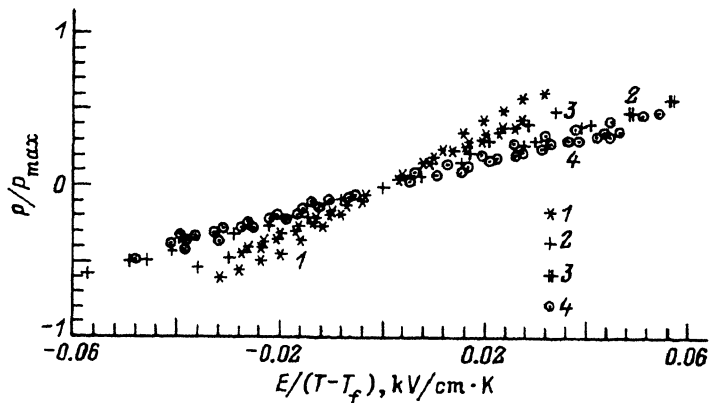


Рис. 5. Относительная поляризация $p = P(E)/P_m$ как функция $E/(T - T_f)$.

Номера кривых те же, что на рис. 2. Температуры измерений ($^{\circ}\text{C}$): 75, 80 и 90 (состав 1); 100 и 104 (состав 2), 52 и 58 (состав 3), 60, 75 и 80 (состав 4).

Результаты таких вычислений отложены на графике в координатах $\{p = P/P_m, E/(T - T_f)\}$ для одной температуры, затем такая же процедура расчетов была повторена для $P(E)$, измеренных для данного состава при другой температуре, причем температура «замерзания» T_f соответствует значениям, представленным в таблице. Результаты такой обработки экспериментальных данных $P(E)$ при температурах вблизи T_m приведены на рис. 5 для всех исследованных составов. Видно, что значения p как функции $E/(T - T_f)$, рассчитанные из $P(E)$ при разных температурах, накладываются друг на друга для данного состава, но разброс увеличивается по мере понижения температуры. Отметим, что при температурах вблизи T_f , когда появляется заметный гистерезис, такой способ обработки данных, естественно, неприемлем.

Таким образом, можно сделать вывод о том, что эволюция поляризации в области температур вблизи T_m (рис. 5) удовлетворительно описывается моделью суперпараэлектрика со взаимодействующими полярными кластерами.

При понижении температуры увеличивается несовпадение значений p как функции $E/(T - T_f)$, вычисленных для разных температур (рис. 5), и наблюдаются насыщенные петли гистерезиса. Поэтому для этих температур экспериментальные зависимости $P_s(T)$ и $E_c(T)$ были обработаны, исходя из теории переполаризации однородного сегнетоэлектрика. Для этого использовался термодинамический потенциал в форме полинома с четными степенями, т.е.

$$F = -(1/2)AP^2 + (1/4)BP^4. \quad (1)$$

Здесь коэффициенты A и B считаются положительными и имеют произвольные температурные зависимости, знак минус перед первым слагаемым обеспечивает минимум функции F при $P = P_s$. Из условий равенства нулю первой и второй производной этого потенциала находятся значения спонтанной поляризации P_s и коэрцитивного поля E_c , через которые можно выразить значения коэффициентов A и B как

$$A = (3\sqrt{3}/2)E_c/P_s \quad (2)$$

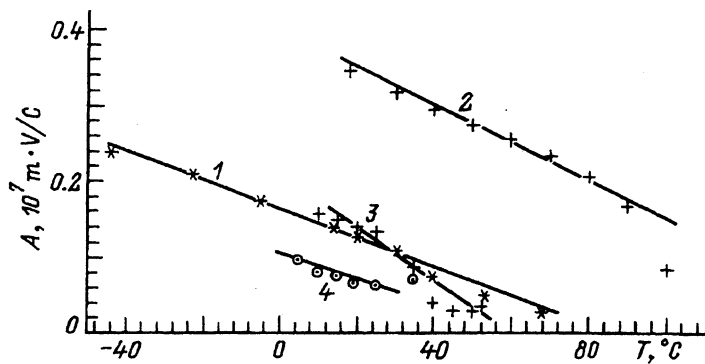


Рис. 6. Температурная зависимость коэффициента A , рассчитанного по формуле (2) из данных, представленных на рис. 2 и 4.

Номера кривых те же, что на рис. 2. Прямые линии — расчет по формуле $A = a(T_0 - T)$.

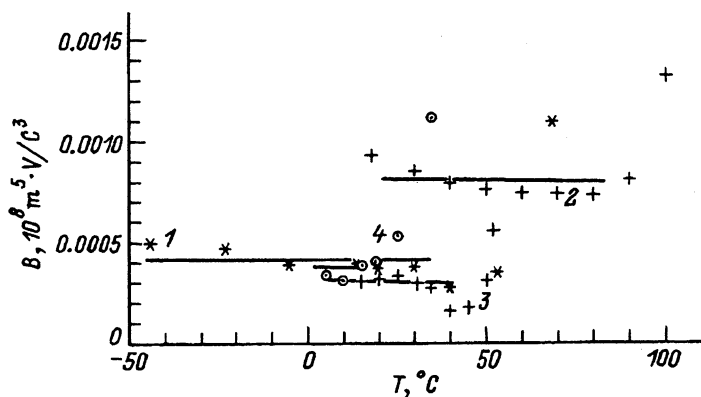


Рис. 7. Температурная зависимость коэффициента B , рассчитанного по формуле (2) из данных, представленных на рис. 2 и 4.

Номера кривых те же, что на рис. 2.

и

$$B = (3\sqrt{3}/2)E_c/P_s^3. \quad (3)$$

На рис. 6, 7 представлены результаты расчетов коэффициентов A и B при использовании экспериментальных данных рис. 2, 4. Видно, что при низких температурах (на $20\text{--}30^\circ$ ниже T_m) коэффициент B практически не зависит от температуры, но при приближении к T_m происходит рост B (рис. 7), в то время как коэффициент A возрастает при понижении температуры примерно по линейному закону (рис. 6).

Таким образом, оказалось, что в низкотемпературной области для коэффициентов A и B неупорядоченных сегнетоэлектриков наблюдается такое же поведение, как для однородного сегнетоэлектрика, фазовый переход II рода в котором описывается термодинамическим потенциалом (1), но при этом считается, что коэффициент B не зависит от температуры, а коэффициент A пропорционален $(T - T_0)$ при T_0 , равной температуре фазового перехода.

Столь неожиданный результат может быть обусловлен тем обстоятельством, что поляризация P_s , определенная из петель переполяри-

зации, не является термодинамически устойчивой и время ее жизни не превышает максимального времени в спектре времен релаксации сегнетоэлектрика с размытым фазовым переходом. Кроме того, как уже отмечалось, корреляционная длина полярных флуктуаций в таких материалах не превышает 100 \AA ^[13]. Усреднение по образцу и времени, по-видимому, создает при низких температурах условия, соответствующие однородному сегнетоэлектрику, поскольку для температур ниже температуры «замерзания» T_f большая часть времен релаксации оказывается в той части спектра, которая превышает обратную частоту измерительного поля.

Таким образом, обработка экспериментальных результатов по переполаризации сегнетоэлектрической керамики с размытым фазовым переходом показала, что в области температур вблизи максимума низкочастотной диэлектрической проницаемости полевые и температурные зависимости поляризации могут быть описаны моделью суперпараэлектрика. При низких температурах спонтанная поляризация P_s и коэрцитивное поле E_c соответствуют температурным зависимостям, которые описываются термодинамическим потенциалом однородного сегнетоэлектрика.

Особо следует отметить, что величины спонтанной поляризации P_s и коэрцитивных полей E_c , полученные в исследованных твердых растворах, показывают, что эти составы могут представлять непосредственный технический интерес как материалы для устройств сегнетоэлектрической памяти.

Авторы благодарят В.В. Леманова за полезные обсуждения.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проект № 93-02-2604.

Список литературы

- [1] Scott J.F., Paz de Araujo G.A. // Science. 1989. V. 46. N 4936. P. 1400–1405.
- [2] Miller S.L., McWhorter P.J. // J. Appl. Phys. 1992. V. 72. N 12. P. 5999–6010.
- [3] Леманов В.В., Сотников А.В., Юшин Н.К. // Письма в ЖТФ. 1993. Т. 19. № 1. С. 61–64.
- [4] Evans J.T., Womack R. // IEEE J. Solid State Circuits. 1988. V. 23. N 5. P. 1171–1175.
- [5] Смоленский Г.А., Исупов В.А., Аграновская А.И., Попов С.Н. // ФТТ. 1960. Т. 2. № 11. С. 2906–2918.
- [6] Бокон В.А., Мыльникова И.Е. // ФТТ. 1961. Т. 3. № 3. С. 841–855.
- [7] Viehland D., Li J.F., Jang S.J., Cross L.E., Wuttig M. // Phys. Rev. B. 1991. V. 43. N 10. P. 8316–8320.
- [8] Емельянов С.М., Савенко Ф.И., Торгашев В.И., Трусов Ю.А., Тимонин П.Н. // Изв. АН. Сер. физ. 1993. Т. 57. № 2. С. 193–196.
- [9] Трусов Ю.А., Панченко Е.М., Савенко Ф.И., Панченко Л.П. // Изв. АН. Сер. физ. 1993. Т. 57. № 3. С. 141–144.
- [10] Cross L.E. // Ferroelectrics. 1987. V. 76. P. 241–267.
- [11] Uchino K., Nomura S., Cross L.E., Jang S.J. // J. Appl. Phys. 1980. V. 51. P. 1142.
- [12] Юшин Н.К., Смирнова Е.П., Тараканов Е.А., Соммер Р. // ФТТ. 1994. Т. 36. № 5. С. 1321–1330.
- [13] Prouzet T., Husson E., de Mathen N., Morrel A. // J. Phys.: Cond. Matter. 1993. V. 5. N 28. P. 4889–4902.
- [14] Yushin N.K., Dorogovtsev S.N. // Ferroelectrics. 1992. V. 134. P. 265–270.
- [15] Neel L. C. R. Acad. Sci. 1949. V. 228. P. 664.