

# Аномалии процессов поляризации в релаксорных сегнетоэлектриках

© В.В. Гладкий, В.А. Кириков, Е.С. Иванова, Т.Р. Волк

Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова Российской академии наук,  
119333 Москва, Россия

E-mail: glad@ns.crys.ras.ru

Приводятся результаты исследования аномальной поляризации релаксорных сегнетоэлектриков (релаксоров) твердых растворов ниобата бария-стронция (SBN) и магнониобата свинца (PMN) в переменных низкочастотных (до  $10^{-4}$  Hz) и постоянных электрических полях: петель диэлектрического гистерезиса, релаксации поляризации, спектра распределения коэрцитивного поля, нелинейной поляризации для различного масштаба неоднородностей, поляризации при воздействии света на фоточувствительный релаксор SBN. Все аномальные свойства поляризации существенно отличают релаксоры от обычного однородного сегнетоэлектрика и являются признаком и мерой структурного беспорядка. Статья содержит краткий обзор работ авторов за последние несколько лет и некоторые новые результаты их анализа.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 05-02-17565).

PACS: 77.84.Dy, 77.80.Dj, 77.22.Gm

## 1. Введение

Исследование физических свойств релаксорных сегнетоэлектриков (релаксоров), имеющих благодаря необычно высоким значениям некоторых физических характеристик многообещающие перспективы применения в различных физических устройствах, продолжается уже несколько десятков лет. К релаксорам можно отнести многие твердые растворы кристаллов; наиболее известными из них являются твердые растворы магнониобата свинца (PMN), синтезированные и исследованные впервые Г.А. Смоленским с сотрудниками [1], и ниобата бария-стронция (SBN) [2]. Релаксоры представляют собой существенно неупорядоченные структуры, у которых фазовый переход в полярное состояние и температурные аномалии всех физических свойств значительно размыты в широкой области температур (область Кюри) [1–3]. Исследования физических свойств, новых материалов и возможностей различных технических применений релаксоров продолжают сегодня интенсивно развиваться. В настоящей работе приводятся основные результаты наших исследований процессов поляризации релаксоров за последние пять лет. Изучалось поведение релаксоров в квазистатических переменных полях с частотой не более  $10^{-4}$  Hz и постоянных электрических полях, что дает представление об особенностях поведения поляризации вблизи ее термодинамически равновесных значений. Эти особенности ранее либо не были выявлены, либо им уделялось слишком мало внимания.

## 2. Методика эксперимента

Основной элемент установки для регистрации поляризации  $P$  релаксоров — прецизионный компенсационный электрометрический мост, в первом плече которого находится исследуемый образец, во втором — эталонная емкость  $C$ , в третьем и четвертом — низкоомные

источники постоянных напряжений  $V$  и  $v$ , которые подавались соответственно на образец и емкость  $C$ . При балансировке моста напряжение в диагонали равно нулю, а плотность электрического заряда на электродах образца

$$\sigma(t) = Q(t)/S = Cv(t)/S = P(t) + Et/\rho. \quad (1)$$

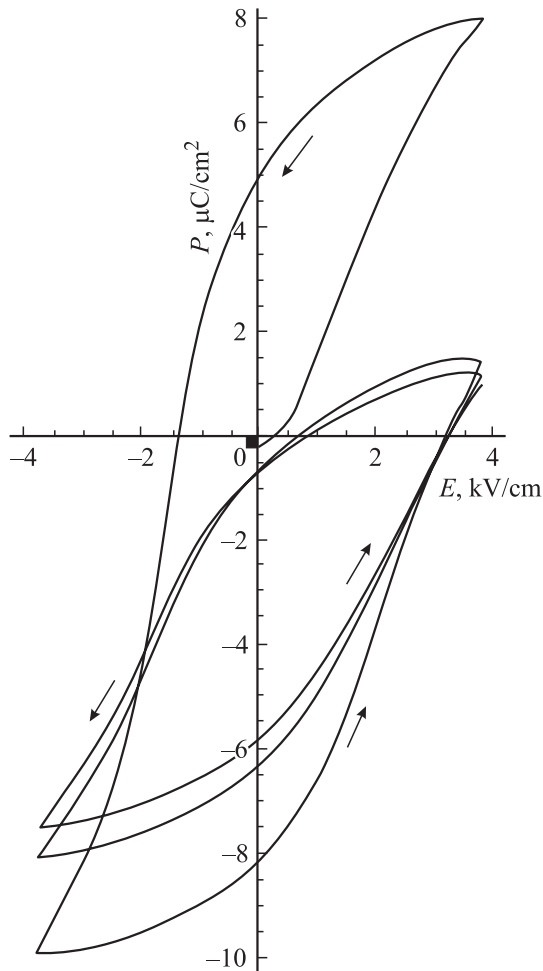
где  $E = V/d$ ,  $P(t)$  — поляризация,  $d$  — толщина,  $S$  — площадь образца,  $\rho$  — удельное электрическое сопротивление,  $t$  — время. Компенсация напряжения в диагонали осуществлялась программным способом на персональном компьютере и периферийных управляемых блоках. При регистрации диэлектрического гистерезиса периодическое пилообразное напряжение  $V$  на кристалле подавалось от источника Б5-50, управляемого программным блоком. Период одного цикла изменения электрического поля составлял 1 h, что соответствует частоте  $10^{-4}$  Hz. Подробное описание установки для регистрации поляризации приводится в [4], петель диэлектрического гистерезиса в [5].

Исследованные образцы кристаллов — ниобат бария-стронция с концентрацией стронция 0.75 (SBN-0.75), 0.61 (SBN-0.61), SBN, легированный (La + Ce), Nd, Cr и (001)-срез магнониобата свинца (PMN).

При исследовании фоточувствительного релаксора SBN-0.61 (La + Ce) в качестве источника освещения использовалась ртутная лампа ОИ-18 с фильтром СЗС14 (спектральный интервал 400–700 nm), интенсивность была 0.3–25 mW/cm<sup>2</sup>.

## 3. Результаты и обсуждение

3.1. Квазистатические петли диэлектрического гистерезиса. Несколько первых полных циклов изменения поляризации представляют собой незамкнутые и не совпадающие траектории с уменьшающейся от одного цикла к другому амплитудой. Затем



**Рис. 1.** Квазистатическая петля диэлектрического гистерезиса релаксора SBN-0.61 (La + Ce) при  $T = 293$  К.

уменьшение амплитуды поляризации  $P$  прекращается, и петли начинают совпадать, приобретая привычный для всех сегнетоэлектриков вид (рис. 1). Такая аномальная форма петель гистерезиса характерна для всех исследованных нами релаксоров и впервые была отмечена в [6], а позднее подтверждена в [7]. Возможной причиной аномалий петель гистерезиса релаксорных сегнетоэлектриков является следующее. В результате разупорядочения структуры локальная свободная энергия  $F$  релаксора становится асимметричной двухминимумной функцией поляризации  $P$

$$F = -\alpha P^2 + \beta P^4 - (E_i + E)P,$$

где  $E$  — внешнее поле,  $E_i$  — случайное внутреннее поле,  $\alpha$  и  $\beta$  — константы разложения Ландау [3]. Поле  $E_i$ , глубина минимумов и потенциальные барьеры между ними — случайные величины, значения которых распределены по объему образца в широком интервале. В переменном поле некоторые области переходят в стабильные состояния с глубокими минимумами, а обратный переход практически невозможен из-за слишком большого барьера до тех пор, пока  $|E| \leq |E_i|$ . В ре-

зультате эти области не участвуют в переполяризации при следующем цикле поля, и амплитуда  $P$  уменьшается. Можно сказать также, что глубокие минимумы при определенной величине поля  $E$  являются локальными ловушками или центрами „пиннинга“ для поляризации, выключая ее из дальнейшего процесса [7].

3.2 Релаксация поляризации в постоянных полях. У обычных однородных сегнетоэлектриков релаксация поляризации  $P$  в постоянных электрических полях  $E$ , меньших коэрцитивного поля  $E_c$  ( $E < E_c$ ), является термоактивационной, и скорость релаксации увеличивается с ростом  $E$ . Только при  $E \geq E_c$  релаксация идет по другому механизму и развивается с ускорением. Равновесной поляризацией  $P_e$  в обоих случаях является спонтанная поляризация  $P_s$ ,  $P_e = P_s$ . У релаксоров в полях любой величины, как больших, так и меньших полуширины петли, релаксация всегда имеет две четко отличающиеся стадии — быструю надбарьерную („скачок“) и медленную термоактивационную. Коэрцитивное поле неоднозначно и распределено по объему кристалла в широком интервале значений, а равновесное значение  $P_e$  зависит от поляризующегося в поле  $E$  объема кристалла. Наилучшей аппроксимацией экспериментальных данных для термоактивационных стадий является степенная функция

$$p(t) = \frac{P_e - P(t)}{P_e - P_0} = \frac{1}{(1 + t/a)^n}, \quad (2)$$

где  $P_e$  и  $a, n$  являются свободными параметрами. Степенная функция (2) является наилучшей также по той причине, что ей соответствует простая функция  $f(\tau)$  распределения времени релаксации  $\tau$ , связанная с ней преобразованием Лапласа. Часто удобнее пользоваться безразмерной функцией  $g(\ln \tau) = \tau f(\tau)$  распределения барьеров по энергии  $U$ , поскольку  $U = kT \ln(\tau/\tau_0)$ , где  $\tau_0$  — кинетический коэффициент

$$g = \{1/\Gamma(n)\}(a/\tau)^n \exp(-a/\tau). \quad (3)$$

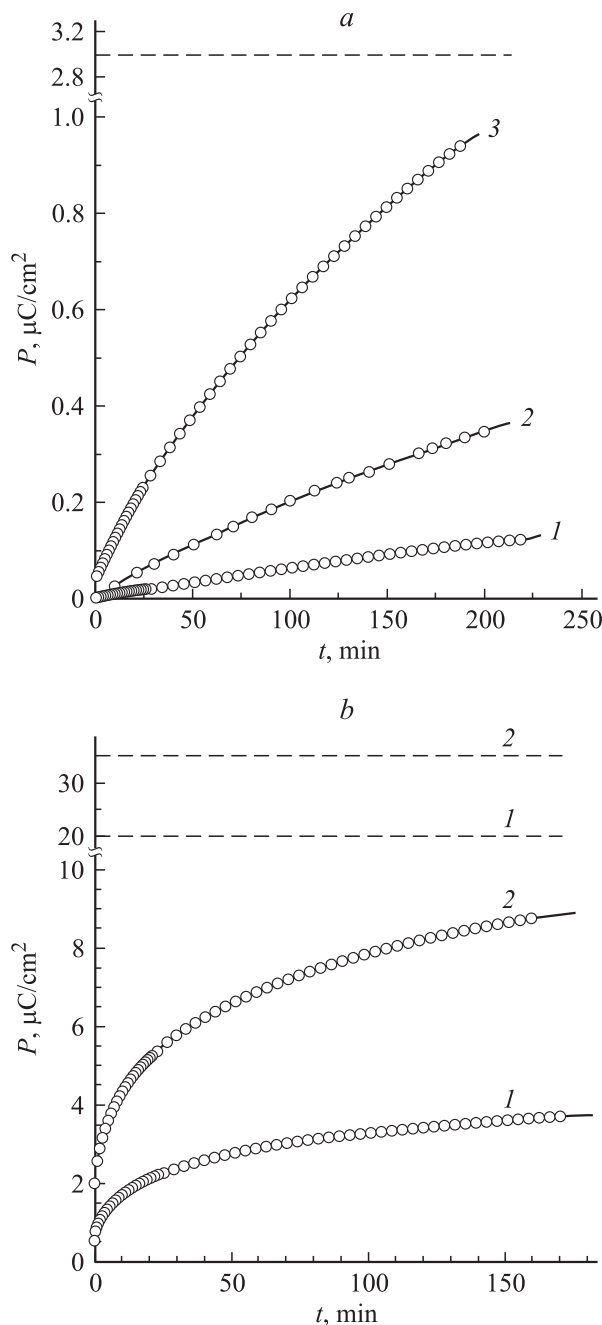
Здесь  $\Gamma(n)$  — гамма-функция. Функция  $f(\tau)$  имеет максимум при  $\tau_{mf} = a/(1+n)$ , а  $g(\tau)$  — при  $\tau_{mg} = a/n$ . На рис. 2 показаны кривые релаксации  $P$  для триглицинульфата (ТГС) и SBN-0.61 (La + Ce). Параметры  $P_e, a, n$  для этих кристаллов приведены в [8]. Все отмеченные особенности релаксации  $P$  для процессов поляризации и деполяризации у всех релаксорных сегнетоэлектриков одинаковы.

3.3. Распределение коэрцитивного поля. Результаты измерения релаксации поляризации могут быть использованы для построения возможной функции  $D(E_c)$  распределения в объеме неоднозначного коэрцитивного поля  $E_c$  релаксора, если считать, что скачок поляризации  $P$  происходит в той части объема, в которой коэрцитивное поле  $E_c \leq E$ , и величина  $P$  пропорциональна доле заполяризованного объема со спонтанной поляризацией  $P_s$ . На рис. 3 приведена зависимость поляризации  $P$  от поля  $E$ , с которой почти совпадают

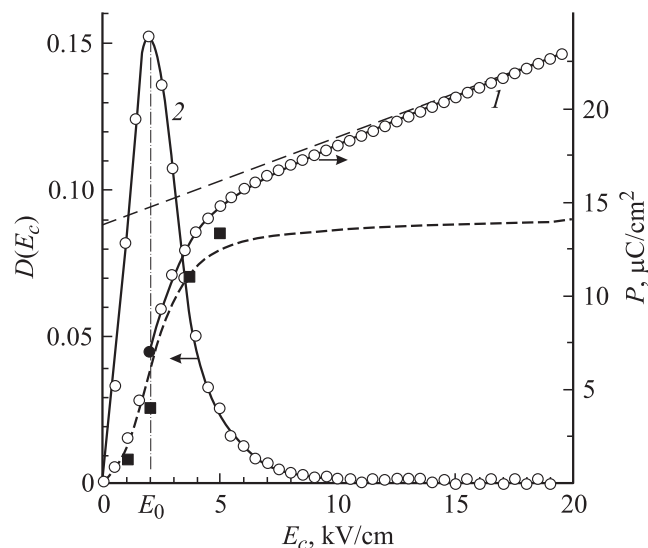
„скачки“  $P$  (темные квадраты), и распределение  $D(E_c)$  для релаксора SBN-0.75. Зависимость  $P(E)$  удовлетворительно аппроксимируется выражением

$$P(E) = P_n(E) + \chi E, \quad (4)$$

где  $P_n(E)$  — нелинейная составляющая, представляющая собой ту же степенную функцию, что и релаксация  $P(t)$ , если провести в (2) замену  $t \rightarrow E$ ,  $P_e \rightarrow P_s$ ,  $P_0 = 0$ .



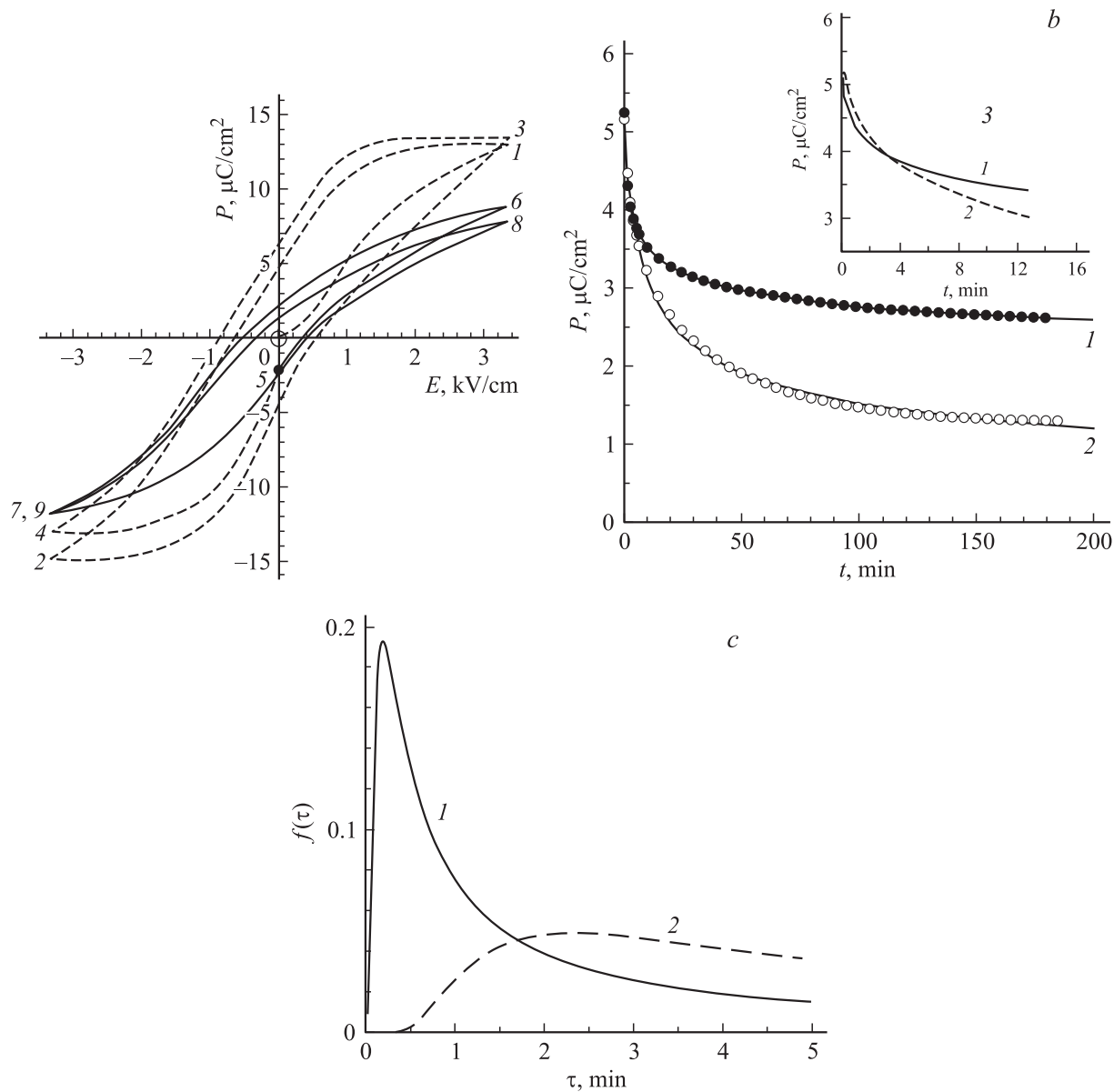
**Рис. 2.** Релаксация поляризации  $P$  при различных полях  $E$  для ГТС (а) и релаксора SBN-0.61 (La+Ce) (б). а —  $E = 5.6$  (1), 16 (2), 25 kV/cm (3),  $T = 293$  К; б —  $E = 300$  (1), 600 V/cm (2),  $T = 274$  К. Сплошные кривые — расчет, кружки — эксперимент. Штриховые горизонтальные линии — равновесные значения  $P_e$ ,  $t_0 = 1$  мин.



**Рис. 3.** Зависимость поляризации  $P$  от поля  $E$  (1) и распределение  $D(E_c)$  коэрцитивного поля  $E_c$  (2) в кристалле SBN-0.75. Точки — экспериментальные значения  $P$ . Сплошная линия — расчетная степенная зависимость  $P$  от  $E$ . Темные квадраты — „скачки“  $P$  при мгновенном включении поля  $E$ . Штриховые линии — линейная и нелинейная составляющие  $P(E)$ .

Штриховые линии — линейная и нелинейная составляющие  $P(E)$  с параметрами  $\chi = 0.44\text{--}0.47 \mu\text{C}/\text{kV} \cdot \text{cm}$ ,  $P_s = 15.3\text{--}14.7 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ,  $a = 2.0\text{--}3.5 \text{ kV}/\text{cm}$ ,  $n = 1.4\text{--}2.7$ . Функция  $D(E_c) = \frac{dP_n(E)}{dE} / P_s$  распределения  $E_c$  является нормированной, т.е.  $\int_0^\infty D(E_c) dE_c = 1$ . Наиболее вероятному  $E_c$  максимуму  $D(E_c)$ , как видно из рис. 3, отвечает значение 2 kV/cm, что совпадает с полушириной петли гистерезиса [9]. Конечно, кривые  $P(E)$  и функция  $D(E_c)$  будут несколько отличаться для различных ветвей петли гистерезиса. Для идеального однородного сегнетоэлектрика, имеющего определенное однозначное коэрцитивное поле, распределение  $D(E_c)$  представляет собой дельта-функцию.

3.4. Аномалии поляризации и масштаб неоднородностей структуры. Макроскопическая неоднородная структура релаксора PMN существенно изменяется с температурой: при  $T \leq T_m = 270$  К она представляет собой неполярную матрицу с мелкими полярными областями  $\sim 100 \text{ \AA}$  (нанодомены), а ниже  $T \approx 215$  К в электрическом поле — обычную крупномасштабную сегнетоэлектрическую доменную структуру [10]. По этой причине PMN — удобный объект для исследования взаимосвязи аномалий поляризации с масштабom неоднородностей. Наши исследования поляризации среза (100) PMN в инфранизкочастотном диапазоне показали следующее. Во-первых, аномальная квазистатическая петля гистерезиса, характерная для релаксоров (рис. 1), наблюдается во всем широком температурном интервале, но аномалии тем больше, чем крупнее неоднородная структура кристалла. Во-вторых, равновесная поляризация  $P_e$  при деполяризации равна



**Рис. 4.** Петли диэлектрического гистерезиса (а), релаксация процесса деполаризации (b) и соответствующий спектр  $f$  (с) фоточувствительного релаксора SBN-0.61 (La + Ce) при выключенном (1) и включенном (2) свете. Электрическое поле предварительной поляризации  $E = 2.8 \text{ kV}/\text{cm}$ ,  $t_0 = 1 \text{ min}$ . На части b точки — экспериментальные значения, сплошные линии — расчет по формуле (2). На вставке — начало процесса деполаризации.

нулю только в истинно релаксорной фазе [11]. Иначе говоря, равновесные петли гистерезиса, по-видимому, существуют только в сегнетоэлектрической фазе, а в релаксорной такие петли и сегнетоэлектрическое упорядочение отсутствуют. Последнее заключение не противоречит данным [12,13], полученным соответственно в постоянных полях и в переменных полях частотой 60 Hz.

3.5. Влияние света на аномалии поляризации фоточувствительного релаксора SBN. На процессы поляризации фоточувствительного релаксора существенно влияет освещение. На рис. 4 приводятся квазистатические петли диэлектрического гистерезиса  $P(E)$  и кривые деполаризации с соответ-

ствующими этим кривым спектрами времен релаксации  $f(\tau)$  для кристалла SBN-0.61 (La + Ce) при включенном мощностью  $1 \text{ mW}/\text{cm}^2$  и выключенном освещении для комнатной температуры. Широкая полоса поглощения у этих кристаллов в видимой области спектра от 400 до 600 nm обусловлена фотоактивной примесью Ce [14].

Петли гистерезиса построены с учетом поправки по уравнению (1) на проводимость, которая при мощности освещения  $\sim 20 \pm 5 \text{ mW}/\text{cm}^2$  составляла  $\sigma \approx 2 \cdot 10^{-12} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ . Цифры на рис. 4, а обозначают последовательность изменения  $P$ . Штриховые линии — траектории  $P$  освещаемого образца, сплошные — без освещения. Момент включения света показан свет-

лым кружком, выключения — темным. Деполяризация регистрировалась после предварительной поляризации в поле 2.8 kV/cm, экспериментальные точки показаны значками, расчетные зависимости для  $P(t)$ , следующие степенному закону (2) — сплошными линиями (рис. 4, b), а спектры  $f(\tau)$  при выключенном и включенном освещении — сплошной и штриховой линиями соответственно (рис. 4, c). Расчетные параметры релаксации  $P$  и спектров равны  $P_e = 0$ ,  $a = 0.21$  min,  $n = 0.1$ ,  $\tau_{mf} = 0.19$  min и  $P_e = 0$ ,  $a = 3.1$  min,  $n = 0.35$ ,  $\tau_{mf} = 2.32$  min для неосвещаемого и освещаемого образца соответственно. Все эти результаты свидетельствуют о том, что при освещении доля объема кристалла, участвующая в процессе поляризации, и средняя по времени скорость термоактивационной стадии релаксации увеличиваются, при этом при повторных циклированиях поля улучшается воспроизводимость значений поляризации и всех зависящих от нее физических свойств релаксатора.

Существенно отметить, что скорость релаксации  $dP/dt$  при увеличении  $\tau_{mf}$  сначала уменьшается на временах  $t < \tau_{mg} = a/n$ , а затем, при  $t > \tau_{mg}$ , увеличивается (рис. 4, b). В [15] скорость релаксации  $dP/dt$  только уменьшалась при освещении кристалла SBN-0.61 : Ce на всем наблюдаемом промежутке времени  $t$ . Возможно, что это связано с большей используемой мощностью освещения  $\sim 30$  mW/cm<sup>2</sup>, в результате чего могло резко увеличиться время  $\tau_{mg}$  и соблюдалось неравенство  $t < \tau_{mg}$ . Возможной причиной наблюдаемого влияния света на процессы релаксации является экранирование внутреннего поля  $E_i$ , а также деполяризующих полей неравновесными носителями. В результате должны уменьшаться эффекты „пиннинга“ поляризации [7,14].

Более определенные заключения о механизме влияния света на диэлектрические свойства фоточувствительного релаксатора можно будет, по-видимому, сделать при таких же исследованиях в больших интервалах изменения интенсивности освещения и температуры и после экспериментальной оценки концентрации неравновесных носителей заряда в кристалле и их дебаевского радиуса.

Отметим в заключение, что все приведенные здесь особенности аномальных свойств поляризации релаксаторных сегнетоэлектриков являются признаками и могут служить мерой структурного беспорядка кристаллов.

## Список литературы

- [1] Г.А. Смоленский, В.А. Боков, В.А. Исупов, Н.Н. Крайник, Р.Е. Пасынков, М.С. Шур. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. Наука, Л. (1971). С. 355.
- [2] М. Лайнс, А. Гласс. Сегнетоэлектрики и родственные им материалы. Мир, М. (1981). С. 316.
- [3] L.E. Cross. *Ferroelectrics* **76**, 241 (1987).
- [4] В.В. Гладкий, В.А. Кириков, С.В. Нехлюдов, Е.С. Иванова. *ФТТ* **39**, 11, 2046 (1997).
- [5] В.В. Гладкий, В.А. Кириков, С.В. Нехлюдов, Т.Р. Волк, Л.И. Ивлева. *ФТТ* **42**, 7, 1296 (2000).
- [6] В.В. Гладкий, В.А. Кириков, С.В. Нехлюдов, Т.Р. Волк, Л.И. Ивлева. Письма в *ЖЭТФ* **71**, 1, 328 (2000).
- [7] T. Granzon, V. Dorfler, Th. Woike, M. Wohleke, R. Pankrath, M. Imlau, W. Kleeman. *Phys. Rev. B* **63**, 174 101 (2001).
- [8] В.В. Гладкий, В.А. Кириков, Т.Р. Волк, Л.И. Ивлева. *ЖЭТФ* **120**, 3 (9), 678 (2001).
- [9] В.В. Гладкий, В.А. Кириков, Т.Р. Волк, Д.В. Исаков, Е.С. Иванова. *ФТТ* **45**, 11, 2067 (2003).
- [10] В.А. Боков, И.Е. Мельникова. *ФТТ* **3**, 3, 841 (1961).
- [11] В.В. Гладкий, В.А. Кириков, Е.В. Пронина. *ФТТ* **45**, 7, 1238 (2003).
- [12] Zuo-Guang Ye, H. Schmid. *Ferroelectrics* **145**, 83 (1993).
- [13] H. Arndt, F. Sauerbier, G. Schmidt. *Ferroelectrics* **79**, 145 (1988).
- [14] В.В. Гладкий, В.А. Кириков, Т.Р. Волк, Е.С. Иванова, Л.И. Ивлева. *ФТТ* **47**, 2, 286 (2005).
- [15] T. Granzon, V. Dorfler, Th. Woike, M. Wohleke, R. Pankrath, M. Imlau, W. Kleeman. *Europhys. Lett.* **57** (4), 597 (2002).