

Некоторые гистерезисные явления при изменениях поляризации в синусоидальном электрическом поле в кристаллах магнониобата свинца

© Н.Н. Крайник, Л.С. Камзина, С.А. Флерова*

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

* Днепропетровский государственный университет,
320625 Днепропетровск, Украина

(Поступила в Редакцию 5 августа 1999 г.
В окончательной редакции 10 ноября 1999 г.)

В монокристаллах модельного сегнетоэлектрического релаксора $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ (PMN) исследовались процессы изменения поляризации в синусоидальном электрическом поле при температурах вблизи и выше температуры T_{d0} разрушения индуцированного сегнетосостояния при нагревании в нулевом электрическом поле. Снимались петли тока переключения поляризации в переменном поле вдоль псевдокубических направлений $\langle 111 \rangle$ и $\langle 110 \rangle$ и петли интенсивности электролюминесценции при совместном приложении переменного и постоянного полей вдоль направления $\langle 001 \rangle$. В некотором интервале температур выше T_{d0} и температуры замерзания T_f в PMN наблюдаются аномалии тока, соответствующие динамическому индуцированию и последующему разрушению макросегнетообластей в течение каждого полупериода переменного поля. С помощью измерений электролюминесцентных петель гистерезиса обнаружено, что возникающая задержка процесса деполяризации, отнесенная к амплитуде переменного поля, возрастает с увеличением постоянного поля и уменьшается с увеличением амплитуды переменного поля. Обсуждается природа обнаруженных явлений.

Исследования разупорядоченных сред относятся к числу интенсивно развивающихся направлений физики твердого тела. Примером сегнетоэлектрических разупорядоченных сред являются сегнетоэлектрики с размытым фазовым переходом или сегнетоэлектрические релаксоры, обнаруженные впервые Смоленским, Исуповым и др. (см., например, [1]). В этих материалах распределение различных ионов в одноподобных кристаллографических положениях упорядочено только в ближнем порядке, и на границах упорядоченных областей могут возникать значительные случайные поля. Несмотря на большое число работ, даже для модельного релаксора — магнониобата свинца (PMN) — не выработано единой точки зрения на природу возникающих состояний диэлектрической поляризации и процессов ее изменений в зависимости от температуры и прикладываемого к кристаллу электрического поля. В частности, неясно, является ли низкотемпературное состояние в отсутствие поля состоянием, подобным дипольному стеклу, или состоянием замороженных полярных областей [2–7]. Неполными являются данные о гистерезисных явлениях, наблюдаемых в больших электрических полях вблизи температуры фазового перехода между индуцированным полем макродоменным сегнетосостоянием и более высокотемпературным неполярным состоянием. (При нагреве в нулевом поле переход происходит при $T_{d0} \simeq 210$ К (см., например, [8–12])). Дальнейшее накопление информации о процессах изменения поляризации в PMN при различных температурах и режимах изменения поля поможет развитию представлений о природе релаксорных свойств и изменениях корреляционных взаимодействий между полярными областями в неоднородной среде, а

также расширению практических применений релаксоров. В частности, представляют интерес исследования гистерезисных явлений при поляризации и деполяризации вблизи температуры T_{d0} и при более высоких температурах. Интересно выяснить возможность наблюдения индуцированного фазового перехода в сегнетосостояние в PMN в переменном поле при этих температурах.

Экспериментальные результаты и обсуждение

В настоящей работе представлены некоторые результаты исследования процессов переключения поляризации и возникающих гистерезисных явлений, полученные с помощью петель тока в переменном поле E и электролюминесцентных петель гистерезиса при совместном приложении переменного и постоянного полей. Кристаллы PMN были выращены модифицированным методом спонтанной кристаллизации [13].

Петли тока $i(E)$ снимались в поле с частотой 50 Hz при повышении температуры (см. также [14]). Поле E прикладывалось в псевдокубических направлениях $\langle 111 \rangle$ и $\langle 110 \rangle$ вблизи (и выше) T_{d0} . Между измерениями поле выключалось.

Электролюминесценция в сегнетоэлектриках является чувствительным методом изучения процессов изменения поляризации. Люминесценция происходит в основном при излучательной рекомбинации неравновесных носителей заряда, появляющихся при перестройках доменной и гетерофазной структур, которые сопровождаются возникновением больших локальных электрических по-

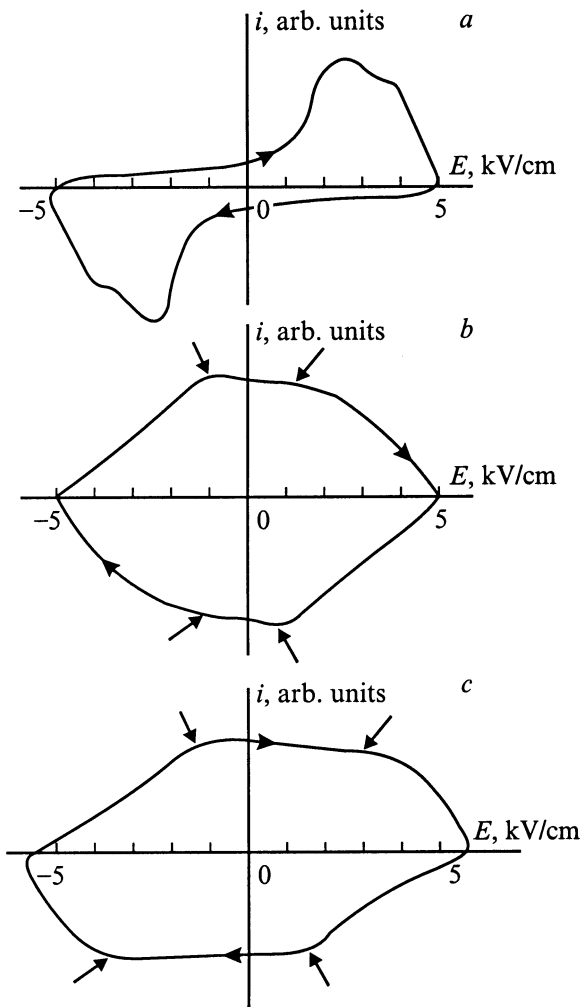


Рис. 1. Схематическое изображение петель тока переключения поляризации $i(E)$ в кристаллах PMN при различных температурах в электрическом поле E , приложенном в псевдокубическом направлении $\langle 111 \rangle$. T , К: a — 176; b — 236; c — 239. Стрелки показывают аномалии тока при индуцированном сегнетопереходе.

лей [15]. Электролюминесцентные петли гистерезиса представляют собой зависимости интенсивности электролюминесценции от приложенного поля $I(E)$ [16]. Синусоидальное поле и совместно с ним постоянное смещающее поле E прикладывались вдоль направления $\langle 100 \rangle$ (см. также [17]). Методика электролюминесцентных петель гистерезиса позволяет получать более наглядные данные о развитии процессов поляризации и деполяризации, чем осциллограммы интенсивности как функции времени (см. [12]).

Известно, что при приложении постоянного поля ниже температуры T_{d0} к деполяризованному кристаллу PMN времена достижения стационарного сегнетосостояния составляют десятки минут (см., например, [8,18,19]). Измерения с помощью петель тока, выполненные в данной работе, показали, что при температурах выше ~ 230 К имеется возможность наблюдения в синусои-

дальном поле коллективных процессов индуцирования и разрушения сегнетоэлектрических областей. Это видно из петель, приведенных для примера на рис. 1 и 2.

В сегнетоэлектрической фазе PMN в полях вдоль $\langle 111 \rangle$ и $\langle 110 \rangle$ на поляризационных ветвях петель наблюдаются два максимума тока с различной коэрцитивной силой, связанные с доменными переориентациями. При ~ 230 К коэрцитивная сила низкополевого максимума обращается в нуль [14]. Выше ~ 230 К на поляризационных ветвях наблюдается размытый максимум тока и возникает максимум тока на деполаризационных ветвях. Обсуждаемые максимумы токов показаны стрелками на рис. 1, b, c и 2, a, b . С увеличением температуры эти максимумы начинают сдвигаться в сторону больших полей.

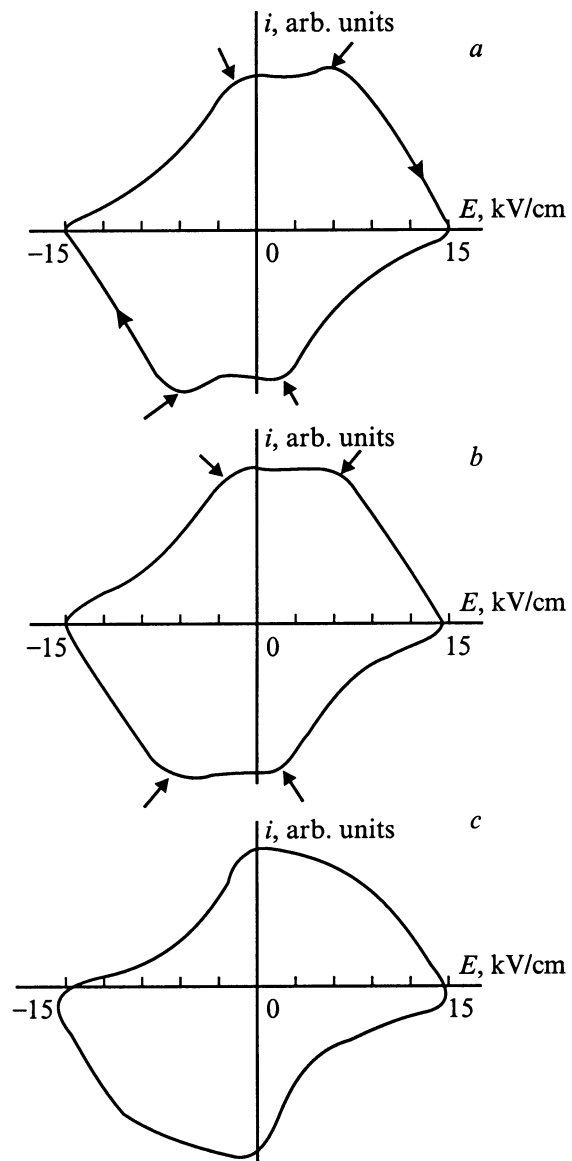


Рис. 2. Схематическое изображение петель тока $i(E)$ в PMN в поле E , приложенном в псевдокубическом направлении $\langle 110 \rangle$. T , К: a — 235; b — 237; c — 247. Стрелки показывают аномалии тока при индуцированном сегнетопереходе.

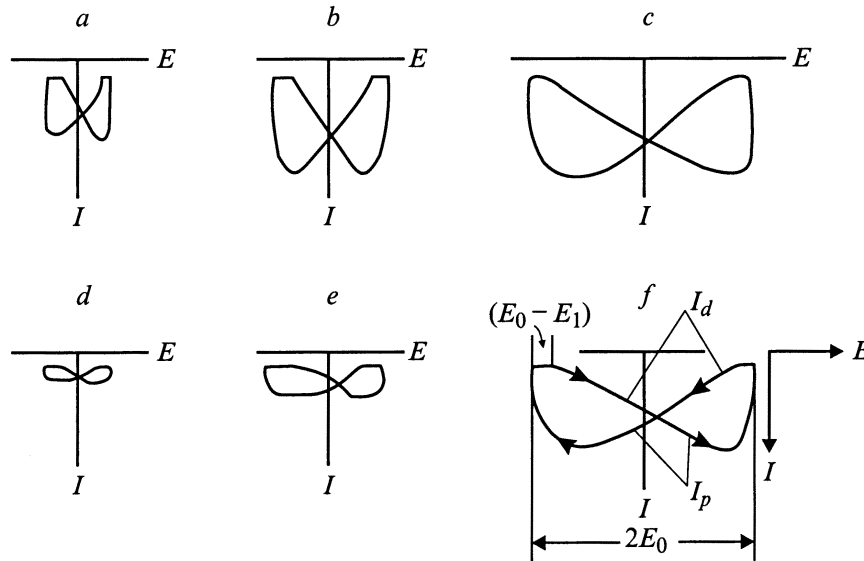


Рис. 3. Схематическое изображение петель интенсивности электролюминесценции $I(E)$ в поле $E = E_0 \sin(2\pi\nu t)$, $\nu = 6$ kHz, при температуре ~ 293 К. Поле E приложено в псевдокубическом направлении $\langle 100 \rangle$ совместно с постоянным смещающим полем E_- . E_0 (kV/cm): 6.45 (a, d), 9.7 (b, e), 19.4 (c, f). E_- (kV/cm): 8.3 (a, b, c), 23.5 (d, e, f). I — в произвольных единицах; масштаб по оси ординат на рис. 3, c и f в 2 раза меньше, чем на рис. 3, a, b, d, e.

Наблюдение максимумов тока на поляризационных и деполяризационных ветвях выше 230 К и их смещение в сторону больших полей с увеличением температуры свидетельствуют о динамическом индуцировании и последующем разрушении сегнетообластей при изменении мгновенных значений поля. Поляризационный максимум тока индуцирования сегнетообластей сливается с высокополевым максимумом доменных переориентаций. Это слияние вызывает дополнительное увеличение размытия максимума тока.

Коллективные процессы индуцирования и разрушения сегнетообластей проявляются только в ограниченном интервале температур от ~ 230 до 240 К, что не противоречит выводу о размытии сегнетоэлектрического перехода с увеличением поля и возможным превращении в переход второго рода (см. [18,19]). Как видно из рис. 2, c, при более высоких температурах вместо максимумов тока на поляризационных и деполяризационных ветвях наблюдаются размытые перегибы. При этом низкие значения тока на деполяризационных ветвях, показывающие задержку развития деполяризации, сохраняются в более узком интервале величин уменьшающегося поля.

Можно предполагать, что два максимума на поляризационных ветвях петель тока при температурах ниже 230 К в направлениях $\langle 111 \rangle$ и $\langle 110 \rangle$ (см. рис. 1, a и [14]) соответствуют доменным переориентациям в различных локальных областях кристалла. Тогда индуцированный переход происходит только в тех макрообъемах исследуемых кристаллов, в которых ниже ~ 230 К наблюдаются доменные переориентации с меньшей коэрцитивной силой, соответствующей низкополевому максимуму тока. Наблюдение выше температуры перехода T_{d0} максимумов тока, соответствующих доменным пе-

реориентациям, а не индуцированному сегнетопереходу, и обращение коэрцитивной силы в нуль только при ~ 230 К показывают, что при температурах непосредственно выше T_{d0} в переменном поле кристалл находится в метастабильном состоянии. Времена флуктуаций ионных смещений и диэлектрической релаксации при этих температурах велики, так как именно в области ~ 230 К в PMN находится температура T_f замерзания локальных коррелированных состояний поляризации [20–22]. Обнаруженная возможность наблюдения коллективных процессов индуцирования и разрушения сегнетообластей при температурах выше ~ 230 К показывает возрастание скоростей этих процессов и, следовательно, скорости формирования и перемещения гетерофазных границ по сравнению со скоростями в экспериментах с постоянным полем [8,19]. Факторами, влияющими на уменьшение времен индуцирования и разрушения сегнетообластей при температурах выше 230 К, могут быть разрушение прослоек стеклоподобной фазы, а также изменения случайных полей под действием приложенного поля, облегчающие процессы освобождения границ от закрепляющих их дефектов.

Сосуществование отдельных сегнетообластей, ранее обладавших большой коэрцитивной силой, и областей кристалла, в которых в поле происходит сегнетопереход, по-видимому, сохраняется во всем интервале температур ~ 230 –240 К. При дальнейшем повышении температуры корреляционные взаимодействия внутри и между локальными сегнетообластями понижаются и уменьшается концентрация сегнетообластей, что проявляется в изменениях характера полевых зависимостей тока и в уменьшении его величины.

Далее рассмотрим результаты исследования изменений поляризации в PMN при совместном действии переменного и постоянного полей при ~ 293 К, полученные с помощью электролюминесцентных петель гистерезиса $I(E)$.

Рис. 3 наглядно демонстрирует различие между интенсивностью электролюминесценции при поляризации I_p во время увеличения абсолютной величины поля E и при деполяризации I_d при уменьшении поля (обозначения см. на рис. 3, *f*). Характер зависимостей $I_d(E)$ сходен с зависимостями тока деполяризации $i_d(E)$, наблюдавшимися выше 240 К (сравните, например, рис. 2, *c* и рис. 3). При приближении мгновенного значения E к нулю I_d и i_d быстро возрастают. Область полей, в которой наблюдаются заниженные значения I_d и i_d , характеризует интервал задержки развития деполяризации. На электролюминесцентных петлях интервал задержки деполяризации более четко проявляется при совместном действии переменного E и постоянного E_{\pm} полей, особенно если $E_{\pm} > E_0$. Поля прикладывались в направлении $\langle 001 \rangle$ (см. рис. 3). Полевой интервал задержки может быть оценен по разности $E_0 - E_1$, где E_0 — амплитуда поля, а E_1 соответствует полю, ниже которого при уменьшении поля скорость роста I_d возрастает (см. рис. 3, *f*). Кроме оценки интервала задержки деполяризации производилась также оценка относительной величины задержки $(E_0 - E_1)/E_0$.

Определение задержки деполяризации при различных величинах полей может качественно характеризовать зависимости корреляционных взаимодействий между полярными областями от прикладываемых полей. Кроме того, задержка деполяризации может зависеть от динамики процессов движения доменных и гетерофазных границ, которая связана с перестройками системы дефектов, закрепляющих границы.

Приложение поля E_{\pm} совместно с возбуждающим электролюминесценцию полем E в одном и том же кристаллографическом направлении $\langle 001 \rangle$ вызывает увеличение задержки деполяризации при фиксированной амплитуде E_0 . Рассмотрим задержку деполяризации для полупериода поля, в котором направления полей E и E_{\pm} совпадают (рис. 4, *a, b*). С увеличением E_{\pm} увеличивается как полевой интервал задержки, так и относительная величина задержки деполяризации, что показывает увеличение корреляционных взаимодействий. Однако оказалось, что увеличение E_0 при фиксированной величине E_{\pm} вызывает уменьшение относительной величины задержки (рис. 4, *b*). Такое уменьшение может быть объяснено ускоренным ростом интенсивности индуцирования новых объемов локальных полярных областей при больших мгновенных значениях поля и последующим разрушением этих областей при уменьшении поля. Процесс разрушения возникших областей проявляется в увеличении интенсивности I_d , начиная с полей, превышающих E_1 и близких к амплитудным. Это показывает непрерывное распределение величин локальных критических полей индуцирования различных

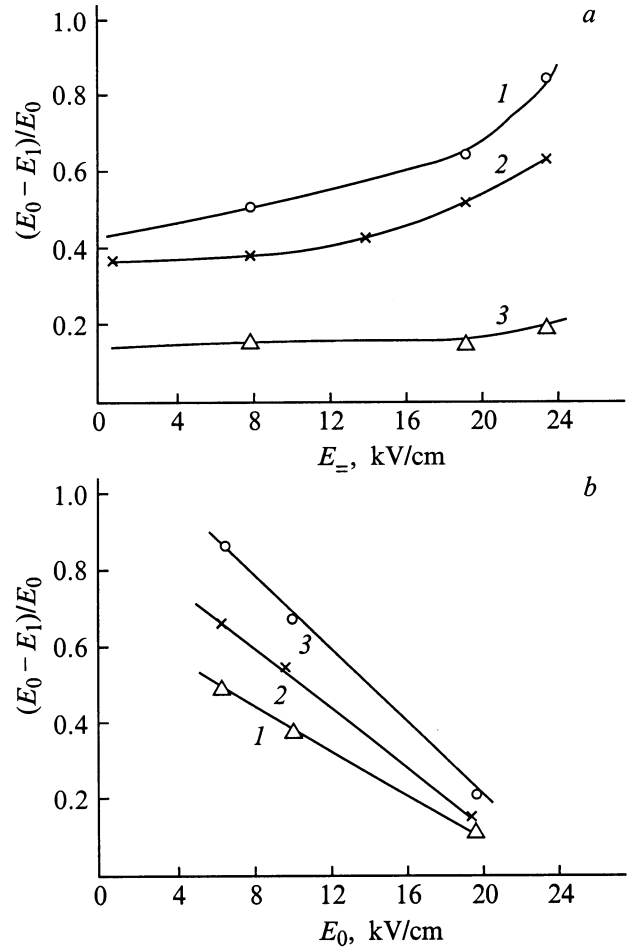


Рис. 4. Относительная величина задержки деполяризации $(E_0 - E_1)/E_0$ в PMN при совместном приложении переменного поля с амплитудой E_0 и постоянного поля E_{\pm} в псевдокубическом направлении $\langle 100 \rangle$ при ~ 293 К. *a* — в зависимости от E_{\pm} при фиксированных значениях E_0 , kV/cm: 1 — 6.45, 2 — 9.7, 3 — 19.4; *b* — в зависимости от E_0 при фиксированных значениях E_{\pm} , kV/cm: 1 — 8.3, 2 — 19.5, 3 — 23.5.

полярных областей и отсутствие единого коллективного процесса индуцирования. При рассмотрении влияния увеличения E_0 на изменение задержки следует учитывать рост числа и подвижности границ областей, которые не успевают в течение времени роста поля закрепиться на дефектах и экранироваться. Именно с движением таких более подвижных границ связано ранее обнаруженное в PMN скачкообразное увеличение скорости роста I при увеличении E_0 [16]. Влияние степени незавершенности изменений поляризации на скорость развития этих изменений проявлялось в PMN также в импульсных электрических полях при длительности импульсов поля, меньших и порядка вероятного времени установления поляризации [12].

Рассматриваемые изменения задержки процесса деполяризации в PMN могут также зависеть от изменений в распределении случайных полей под действием приложенных электрических полей.

Таким образом, анализ петель тока в кристаллах сегнетоэлектрического релаксора PMN показал, что при нагреве в переменном поле, приложенном вдоль псевдокубических направлений $\langle 111 \rangle$ и $\langle 110 \rangle$, в температурном интервале $\sim 230\text{--}240\text{ К}$ возникают коллективные процессы индуцирования и последующего разрушения сегнетофазы, которые наблюдаются в течение каждого полупериода поля в некоторых областях кристалла. Рассматриваемые процессы начинают наблюдаться не при температуре разрушения сегнетосостояния $T_{d0} \simeq 210\text{ К}$, а только при температурах, превышающих температуру замерзания PMN $T_f \simeq 230\text{ К}$. Можно предполагать, что в сильных переменных полях в PMN выше T_{d0} продолжают сосуществовать сегнетоэлектрические области с двумя различными эффективными величинами коэрцитивного поля. Коэрцитивная сила в областях, характеризующихся меньшим ее значением, обращается в нуль при $T \simeq 230\text{ К}$. При повышении температуры в этих областях, находящихся, по-видимому, в более однородных объемах с меньшими случайными полями и с меньшим объемом стеклоподобных прослоек, времена релаксации уменьшаются. Поэтому, несмотря на недостижимость в приложенном переменном поле стационарного состояния, при температурах $\sim 230\text{--}240\text{ К}$ становятся возможными наблюдения процессов индуцирования и разрушения сегнетофазы, пока корреляционные взаимодействия между полярными областями будут оставаться достаточно сильными. При дальнейшем повышении температуры максимумы тока, соответствующие этим процессам, практически полностью размываются. Причины этого размытия нуждаются в дальнейшем исследовании. При температурах выше 240 К корреляционные взаимодействия между сохранившимися полярными областями, а также полярными областями, индуцируемыми достаточно сильными мгновенными полями, проявляются в задержке процессов деполяризации при уменьшении мгновенных значений прикладываемого поля. В течение задержки величины тока деполяризации имеют заниженные значения.

Анализ петель интенсивности электролюминесценции в зависимости от напряженности синусоидального поля при одновременном приложении постоянного смещающего поля показывает наличие задержки деполяризации при $\sim 293\text{ К}$ в полях от нескольких kV/cm до суммарного поля $\sim 40\text{ kV/cm}$. В интервале мгновенных значений переменного поля, в котором видна задержка процесса деполяризации, в присутствии постоянного поля интенсивность излучения остается низкой и практически постоянной. Это позволило получить данные о характере полевых зависимостей величины задержки. Величина задержки увеличивалась с увеличением постоянного поля. Оказалось, что при увеличении амплитуды переменного поля наблюдается уменьшение величины отношения полевого интервала задержки деполяризации к амплитуде. Обнаруженное уменьшение относительной задержки деполяризации может быть объяснено ростом интенсивности локальных процессов индуцирования и последующего разрушения новых полярных областей.

Наблюдаемое изменение кинетики деполяризационных процессов может быть связано с изменениями концентрации полярных областей и с изменением скорости перемещения гетерофазных границ из-за незавершенности процессов закрепления границ дефектами и их экранирования в зависимости от величины поля; возможно также влияние изменений в распределении случайных полей, которые происходят в прикладываемых полях.

Гистерезисные явления в PMN в достаточно сильных полях показывают большую роль движений гетерофазных и доменных границ в процессах изменения поляризации в широком интервале температур выше температуры перехода между сегнетоэлектрическим и высокотемпературным неполярным состояниями.

Авторы благодарят В.В. Леманова за полезное обсуждение результатов.

Список литературы

- [1] Г.А. Смоленский, В.А. Исупов, А.И. Аграновская. ФТТ **1**, 1, 170 (1959).
- [2] D. Wiehland, S.J. Jang, L.E. Cross, M. Wuttig. J. Appl. Phys. **68**, 6, 2916 (1990).
- [3] Е.В. Колла, С.Б. Вахрушев, Е.Ю. Королева, Н.М. Окунева. ФТТ **38**, 7, 2183 (1996).
- [4] Л.А. Маркова, Н.Н. Крайник, Р.Н. Кютт. ФТТ **33**, 1, 35 (1991).
- [5] M.D. Glinchuk, R. Farhi, V.A. Stephanovich. Ferroelectrics **199**, 1, 11 (1997).
- [6] W. Kleemann, R. Lindner. Ferroelectrics **199**, 1, 1 (1997).
- [7] A.K. Tagantsev, A.E. Glazounov. Appl. Phys. Lett. **74**, 13, 1910 (1999).
- [8] G. Galvarin, E. Husson, Z.G. Ye. Ferroelectrics **165**, 3–4, 349 (1995).
- [9] Г.А. Смоленский, Н.Н. Крайник, Л.А. Кузнецова, Л.С. Камзина, Г. Шмидт, Х. Арндт. ФТТ **23**, 5, 1341 (1981).
- [10] G. Schmidt, H. Arndt, G. Borchardt, J. von Ciernieski, T. Petzsche, K. Borman, A. Sternberg, A. Zirnite, V.A. Isupov. Phys. Stat. Sol. **A63**, 501 (1981).
- [11] A.K. Tagantsev, A.E. Glazounov. Phys. Rev. **B57**, 1, 18 (1998).
- [12] N.N. Krainik, L.S. Kamzina, S.A. Flerova. Ferroelectrics **208–209**, 363 (1998).
- [13] И.Е. Мыльникова, В.А. Боков. В сб.: "Рост кристаллов". АН СССР **3**, 438 (1961).
- [14] Н.Н. Крайник, Л.С. Камзина. ФТТ **37**, 4, 999 (1995).
- [15] А.С. Сидоркин, Б.М. Даринский, Т.Н. Панкова. Изв. АН СССР. Сер. физ. **48**, 6, 1135 (1984).
- [16] S.A. Flerova, N.N. Krainik, A.Yu. Kudzin. Ferroelectrics **90**, 135 (1989).
- [17] Е.О. Бочков, Н.Н. Крайник, А.Ю. Кудзин, С.А. Флерова. Изв. РАН. Сер. физ. **57**, 3, 36 (1993).
- [18] E.V. Colla, E.Yu. Koroleva, N.M. Okuneva, S.B. Vakhrushev. Phys. Rev. Lett. **74**, 9, 1681 (1995).
- [19] Z.G. Ye, H. Schmidt. Ferroelectrics **145**, 1–4, 83 (1993).
- [20] S.B. Vakhrushev, В.Е. Kvjatkovsky, A.A. Nabereznov, N.M. Okuneva, В.Р. Toperverg. Physica **B156–157**, 90 (1989).
- [21] A.E. Glazounov, A.K. Tagantsev. Appl. Phys. Lett. **73**, 6, 856 (1998).
- [22] A. Levstik, Z. Kutnjak, C. Filipic, R. Pirc. Phys. Rev. **B57**, 18, 11 204 (1998).