

# Аномалии медленной кинетики поляризации релаксорного сегнетоэлектрика в температурной области размытого фазового перехода

© В.В. Гладкий, В.А. Кириков, Е.В. Пронина, Т.Р. Волк, Р. Панкрат\*, М. Вёлеке\*

Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова Российской академии наук,  
117333 Москва, Россия  
E-mail: glad@ns.crys.ras.ru

\*Физический факультет Университета Оснабрюка,  
D 49076 Оснабрюк, Германия

(Поступила в Редакцию 3 апреля 2001 г.)

На примере кристалла ниобата бария–стронция, легированного Cr, экспериментально показано, что специфические для релаксорного сегнетоэлектрика аномалии инфранизкочастотных диэлектрических свойств существуют во всей температурной области размытого фазового перехода и постепенно уменьшаются при повышении температуры. Приводятся данные регистрации аномальных квазистатических петель диэлектрического гистерезиса, медленной кинетики поляризации и аномально широких спектров распределения потенциальных барьеров по энергии. Аномалии являются признаками и количественной мерой характерного для релаксора структурного беспорядка.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 99-02-17303 и 00-02-16624).

К релаксорным сегнетоэлектрикам (релаксорам) принадлежит большая группа твердых оксидных растворов, являющихся существенно неоднородными системами с разупорядоченной структурой [1,2]. Для релаксоров характерны случайные распределения в объеме кристалла концентрации некоторых ионов, деформации и внутреннего электрического поля, которое приводит к нарушению локальной симметрии и искажению зависимости локальной свободной энергии от поляризации: свободная энергия принимает вид асимметричной двухминимумной функции [3]. Фазовый переход в полярное состояние и аномалии физических свойств релаксора в отличие от обычного однородного сегнетоэлектрика размыты в большой области температур (область Кюри). В частности, диэлектрическая проницаемость  $\epsilon$  имеет широкий, слабо выраженный максимум при некоторой температуре  $T_m$  и характерную дисперсию вблизи  $T_m$  в низкочастотном диапазоне 1–5000 kHz [1–3]. В инфранизкочастотном диапазоне вплоть до  $10^{-5}$  Hz дисперсия  $\epsilon$  остается значительной даже при температурах  $T \ll T_m$ , петля диэлектрического гистерезиса зависимости поляризации от электрического поля приобретает аномальный вид [4], а спектр распределения потенциальных барьеров по энергии для центров релаксации аномально широкий и включает гигантские барьеры. Аномальная петля и спектр дают представление о долгоживущих метастабильных состояниях и являются признаками и мерой структурного беспорядка релаксора [5].

В [4,5] нами были обнаружены и исследованы особенности кинетики поляризации в релаксорном сегнетоэлектрике ниобате бария–стронция  $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$  (SBN). Однако используемый нами электрометрический метод, регистрирующий медленные процессы поляризации, по-

зволяет проводить измерения лишь в случае электросопротивления образца не менее  $10^{12}$  Ohm·cm. Это ограничивало в исследованных составах доступный диапазон температурами  $T < T_m$ , и кинетика поляризации во всей области Кюри не исследовалась.

Цель настоящей работы — исследование кинетики поляризации релаксора в температурной области Кюри, включающей точку  $T_m$ . Очевидно, что такое исследование с наибольшим успехом можно реализовать на релаксорах с возможно низкой температурой  $T_m$ , в области которой ожидается достаточно высокое сопротивление. Известно, что снижение  $T_m$  в SBN достигается путем увеличения концентрации стронция [2] или легирования различными примесями [6,7].

## 1. Кристалл и методика эксперимента

Для исследования были выбраны монокристаллы  $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$  с  $x = 0.61$ , легированные Cr(SBN:Cr), выращенные методом Чохральского на физическом факультете Университета г. Оснабрюк (Германия). Легирование SBN примесью Cr приводит к значительному снижению  $T_m$  и размытию максимума  $\epsilon$  [7]. В исследуемом кристалле концентрация Cr в расплаве составляла  $(2.02 \pm 0.015)10^4$  ppm. Этот состав имеет наименьшую из известных для кристаллов SBN температуру  $T_m$ . Образец представлял собой шлифованную пластину полярного  $z$ -среза кристалла размером  $2.5 \times 3 \times 0.7$  mm. Электроды наносились на большие грани пластины электропроводящей серебряной пастой. Температура образца в криостате выдерживалась с точностью не менее 0.03 K.

Диэлектрическая проницаемость измерялась стандартным методом на частоте 1 kHz. Измерение поляризации

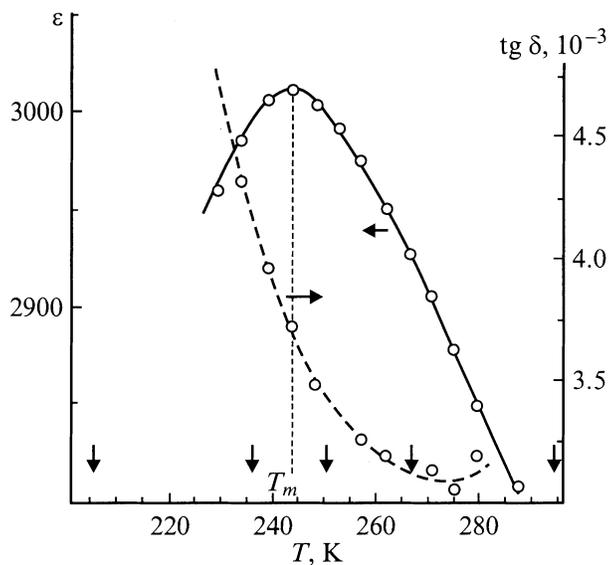
проводилось компенсационным электрометрическим методом с помощью равноплечевого моста с максимальной чувствительностью по напряжению  $20 \mu\text{V}$ , по заряду —  $2 \cdot 10^{-9} \mu\text{C}$ . Компенсация напряжения в диагонали моста осуществлялась программным способом на персональном компьютере IBM PC и периферийных управляемых блоках. Компенсирующее напряжение регистрировалось в реальном масштабе времени и по этим данным рассчитывалась поляризация кристалла. Подробное описание автоматической установки, ее работы и обработки экспериментальных данных приводится в [8].

Поляризация измерялась в медленно изменяющихся (квазистатических) электрических полях (петли диэлектрического гистерезиса), а также после включения и выключения постоянного поля (релаксационные процессы) при различных постоянных температурах.

На больших временах, после того как релаксация поляризации практически останавливалась, по данным измерения заряда со временем в цепи моста оценивалось электросопротивление образца.

## 2. Результаты и обсуждение

2.1. Диэлектрическая проницаемость и петли диэлектрического гистерезиса. На рис. 1 представлена температурная зависимость диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  исследуемого кристалла SBN-061:Cr с характерным для релаксоров широким размытым максимумом; температура максимума  $T_m = 244 \text{ K}$  существенно снижена по сравнению с той же величиной  $T_m = 354 \text{ K}$  в нелегированном кристалле SBN:0.61 [2]. На рис. 1 приводятся также данные измерения тангенса



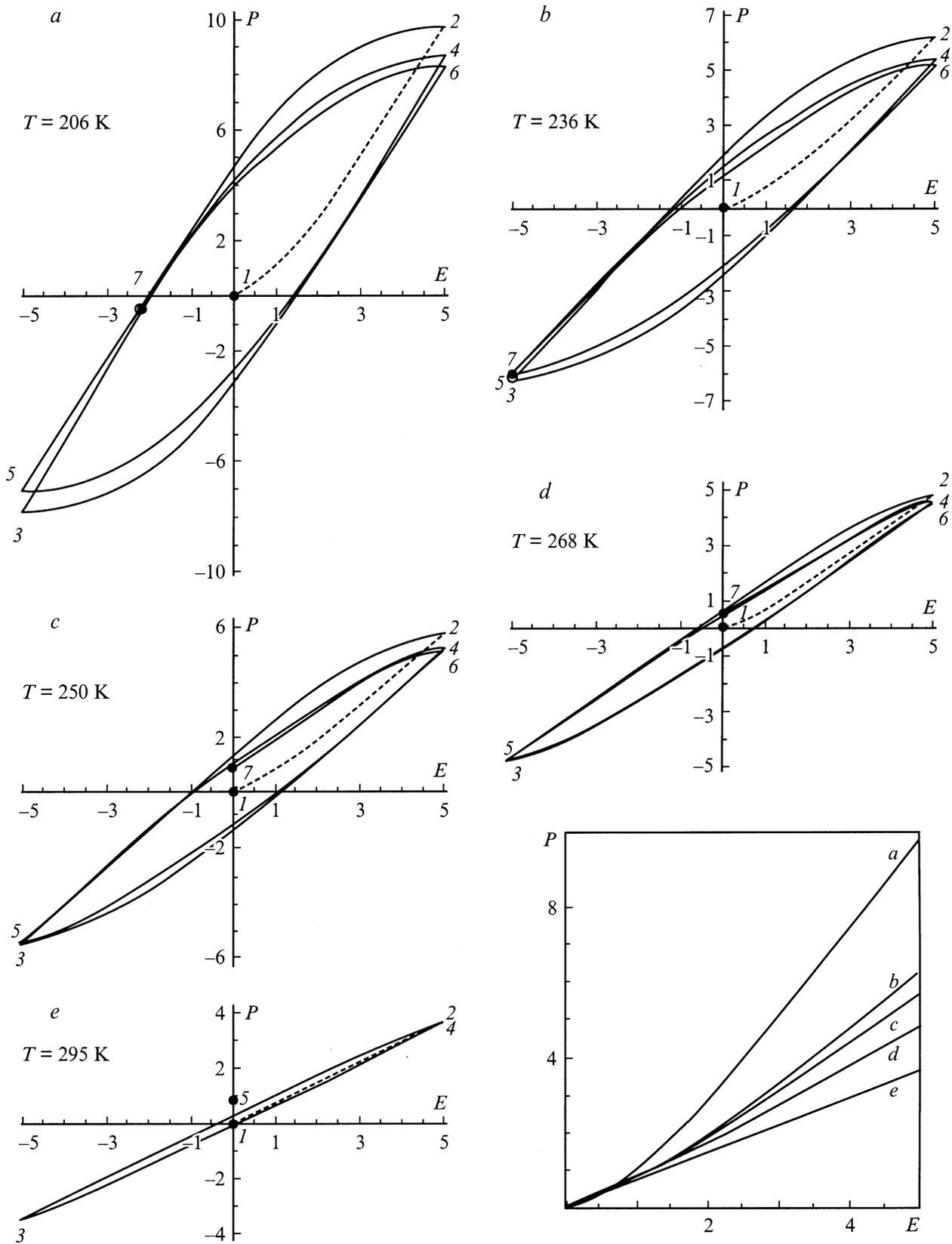
**Рис. 1.** Температурные зависимости диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  и тангенса угла диэлектрических потерь  $\text{tg } \delta$  релаксорного сегнетоэлектрика SBN:Cr на частоте 1 kHz. Вертикальные стрелки отмечают температуры, при которых регистрировались петли диэлектрического гистерезиса.

угла диэлектрических потерь  $\text{tg } \delta$ , который растет при понижении температуры. Благодаря относительно низкой температуре  $T_m$  электросопротивление  $\rho$  в области  $T_m$  достаточно велико ( $\rho \geq 10^{13} \text{ Ohm}\cdot\text{cm}$ ), поэтому поправок на сквозную электропроводность, которая может исказить данные регистрации медленной поляризации, практически не требовалось. Вертикальными стрелками на рис. 1 отмечены температуры, при которых регистрировались петли гистерезиса.

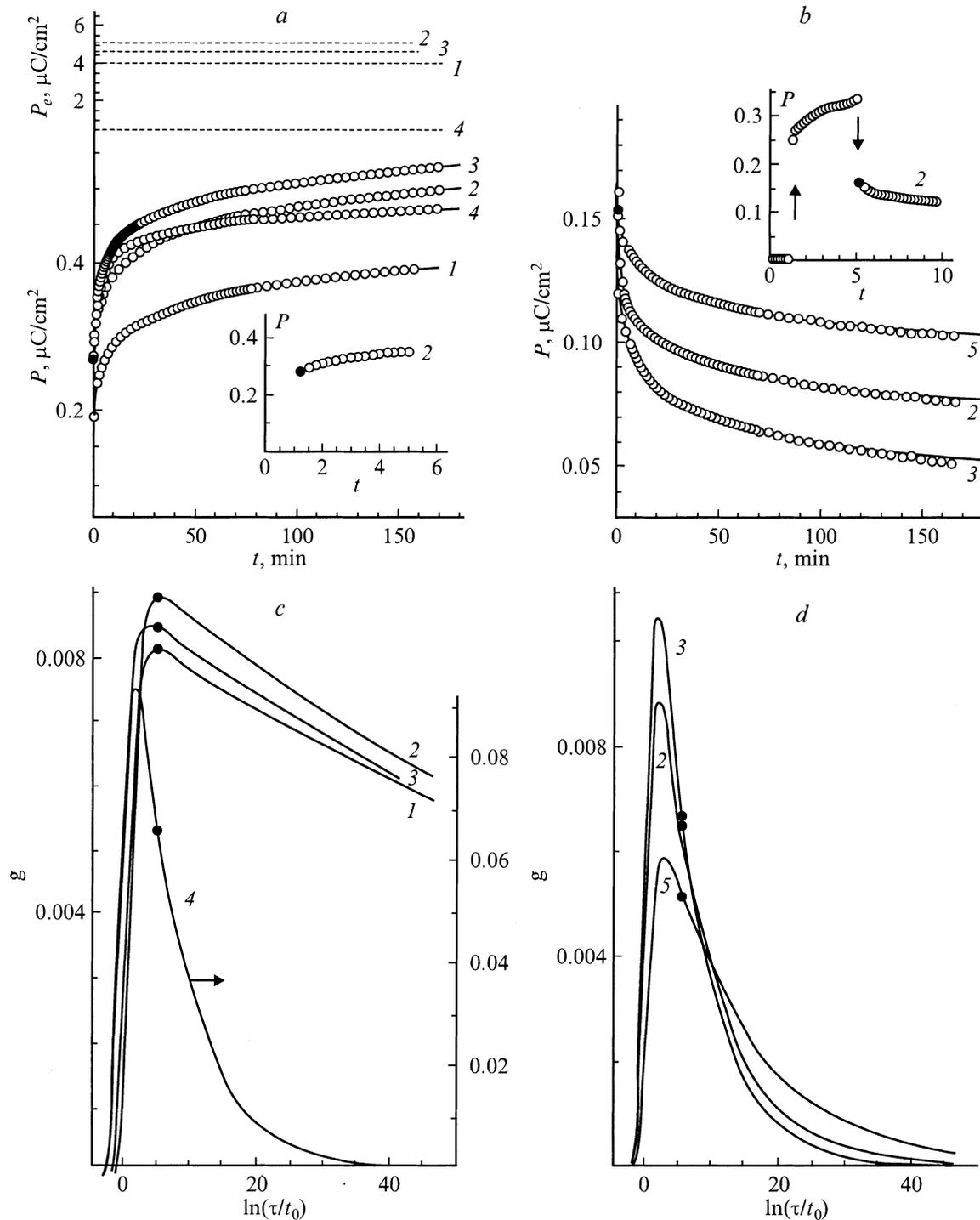
Квазистатические петли диэлектрического гистерезиса при нескольких температурах в области  $T_m$  представлены на рис. 2. Цифры у траекторий петель отмечают последовательность изменения поляризации. Черные кружки — начало и конец процесса реполяризации. Петли имеют характерные для релаксора SBN особенности [4,5]: первые циклы петель — разомкнутые неповторяющиеся кривые, амплитуда петель постепенно уменьшается, однако через несколько циклов достигает «насыщения», и траектории всех последующих циклов практически совпадают, т. е. становятся воспроизводимыми. Причиной этих особенностей могут быть большие локальные внутренние электрические поля  $E_i$ , обусловленные неоднородностью структуры [4,5]. Поля  $E_i$  приводят к резкой асимметрии локальной двухминимумной функции свободной энергии  $F$  от поляризации  $P$  [3]. Поле  $E_i$  и параметры функции  $F$  — случайные величины. Если внешнее поле  $E = 0$ , то одна часть кристалла находится в стабильных состояниях, а другая — в долгоживущих метастабильных, отвечающих соответственно глубоким и мелким минимумам  $F$ . При включении медленно изменяющегося по амплитуде поля  $E$  барьеры, разделяющие минимумы, уменьшаются и термоактивационный переход в стабильные состояния ускоряется. Обратный переход практически не возможен, в результате часть кристалла не принимает в дальнейшем участия в процессе реполяризации внешним полем с той же амплитудой  $E$ , и амплитуда  $P$  уменьшается. Полная воспроизводимая реполяризация возможна только в поле  $E$ , большем максимального  $E_i$  в образце, значение которого, по-видимому, велико [4,5].

При нагревании кристалла в области точки  $T_m$  квазистатическая петля гистерезиса становится уже и меньше по амплитуде, несовпадающие траектории первых циклов сближаются и сливаются, уменьшается и нелинейность зависимости  $P$  от  $E$  для первых четвертей циклов (рис. 2). Иначе говоря, квазистатическая петля имеет признаки деградации при  $T > T_m$ , похоже на регистрируемые при более высоких частотах измерительного поля [9]. Следует отметить, однако, что квазистатическая петля гистерезиса сохраняет специфическую для релаксора форму даже при температурах, намного превышающих  $T_m$ , т. е. по-видимому, во всей области размытия фазового перехода (рис. 2).

2.2. Релаксация поляризации. Исследование кинетики поляризации и деполяризации в постоянных электрических полях позволяет получить дополнительные сведения об особенностях квазистатических пе-



**Рис. 2.** Квазистатические петли диэлектрического гистерезиса зависимости  $P$  ( $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ) от  $E$  ( $\text{kV}/\text{cm}$ ) для SBN:Cr при температурах 206 (a), 236 (b), 250 (c), 268 (d), 295 К (e). Период изменения  $E$  — 1 час. На вставке — нелинейные зависимости  $P$  от  $E$  для первых четвертей циклов переполяризации.



**Рис. 3.** Релаксация поляризации  $P$  (*a, b*) и спектры  $g(\ln \tau)$  (*c, d*) для SBN:Cr при различных температурах  $T, K$ : 1 — 205, 2 — 236, 3 — 249, 4 — 268, 5 — 221;  $t_0 = 1$  min. На вставках — начало процессов поляризации и деполяризации, скачки  $\Delta P$  при включении и выключении поля  $E = 0.43$  kV/cm отмечены стрелками.

тель гистерезиса и структуры релаксатора SBN:Cr. На рис. 3 в качестве примера приведены зависимости поляризации  $P$  от времени  $t$  при включении (процесс поляризации) и выключении (процесс деполяризации) слабого поля  $E = 0.43$  kV/cm, меньшего полуширины петли гистерезиса, при тех же температурах в области

точки  $T_m$ , для которых показаны петли гистерезиса на рис. 2. Оба процесса начинаются с характерного для SBN "скачка"  $\Delta P$ , в который вносят вклад лавинные надбарьерные процессы и быстрые процессы сквозь мелкие барьеры. После скачка характер релаксации резко изменяется: начинается медленный термоактивационный

процесс, связанный с переходом некоторых областей кристалла из долгоживущих метастабильных в стабильные состояния (рис. 3 и вставки). Скачок  $\Delta P$  наблюдается при любом поле  $E$  в используемом нами интервале его значений, — как меньших, так и больших полуширины петли гистерезиса, — что свидетельствует об отсутствии единого значения коэрцитивного поля  $E_c$ . В отличие от обычного однородного сегнетоэлектрика [8] релаксор характеризуется широким распределением значений  $E_c$  в объеме кристалла.

Медленная термоактивационная стадия релаксации  $P(t)$  для процессов поляризации и деполяризации следует универсальному степенному закону

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

где  $P_0$  — начальная поляризация при  $t = 0$ , равновесная поляризация  $P_e$  и  $a$ ,  $n$  являются свободными параметрами [5]. Для процесса поляризации  $P_0 = \Delta P$ , если кристалл не поляризовался предварительно до начала измерений. Аппроксимация данных измерения  $P(t)$  функцией (1) проводилась методом наименьших квадратов по стандартной программе. На рис. 3 степенные функции  $P(t)$  проведены сплошными линиями, экспериментальные данные показаны кружками. Отклонение последних от расчетных линий не превышает 0.5%. Черными точками на кривых 2 отмечены значения  $P_0$ . Ошибки определения параметров  $P_e$ ,  $a$ ,  $n$  уменьшаются с увеличением времени регистрации  $P(t)$  [10].

В приближении независимых центров релаксации безразмерная поляризация  $p(t)$  в (1) должна иметь вид

$$p(t) = \int_0^{\infty} f(\tau) \exp(-t/\tau) d\tau, \quad (2)$$

где  $f(\tau)$  — функция распределения времени релаксации  $\tau$ . Целесообразнее пользоваться вместо  $f(\tau)$  безразмерной функцией  $g(\ln \tau) = \tau f(\tau)$ , определяющей распределение в кристалле  $\ln \tau$  (или распределение потенциальных барьеров по энергии  $U$ , поскольку  $U = kT \ln(\tau/\tau_0)$ , где  $\tau_0$  — кинетический коэффициент). При степенной зависимости (1) для  $p(t)$

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

с максимумом  $g_{\max}$  при  $\tau_m = a/n$  [10]. Значения параметров релаксации  $P(t)$  и спектров  $g$  приведены в таблице.

Отметим особенности спектров  $g$  при различных температурах на рис. 3. Для процессов поляризации  $g(\ln \tau)$  — асимметричные зависимости, включающие гигантские времена релаксации, или гигантские потенциальные барьеры. При  $T > T_m$  спектр  $g(\ln \tau)$  становится симметричнее, уже и сдвигается к малым временам  $\tau$ . Для процессов деполяризации зависимости  $g(\ln \tau)$  более симметричные, а при нагревании выше  $T_m$  ведут себя так же, как спектры для поляризации. Черные точки на спектрах соответствуют максимальным временам

Параметры релаксации  $P$  и спектров  $g$  кристалла SBN:Cr

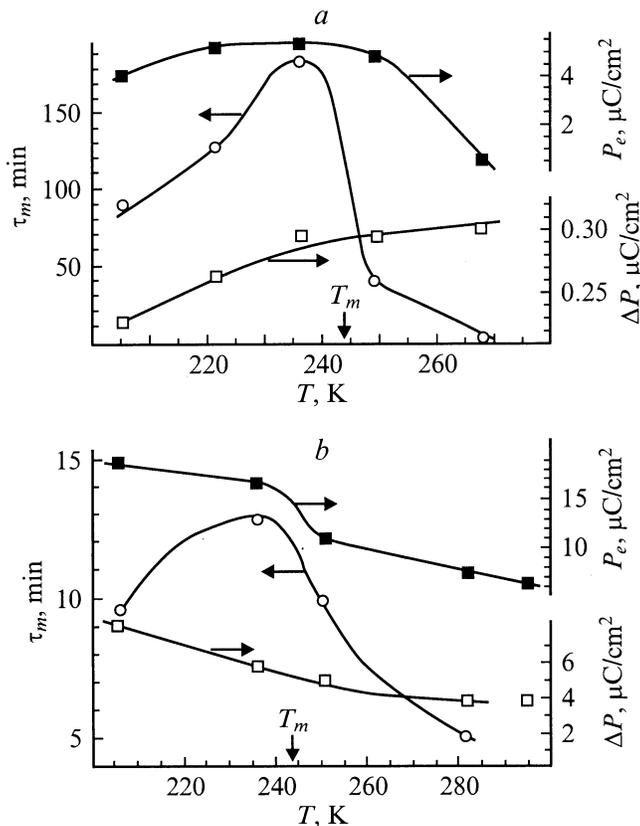
Процесс	$E$ , kV/cm	$T$ , K	$a$ , min	$n$	$P_e$ , $\mu\text{C}/\text{cm}^2$	$\tau_m$ , min
Поляризация	5	205.97	$0.516 \pm 0.05$	$0.054 \pm 0.001$	$18.59 \pm 0.04$	$9.55 \pm 1.1$
		236.16	$0.643 \pm 0.06$	$0.050 \pm 0.001$	$16.72 \pm 0.04$	$12.86 \pm 1.5$
		250.32	$0.535 \pm 0.06$	$0.054 \pm 0.001$	$10.78 \pm 0.02$	$9.91 \pm 1.1$
		281.68	$0.185 \pm 0.02$	$0.036 \pm 0.0008$	$7.25 \pm 0.02$	$5.15 \pm 0.7$
		295.02	$0.29 \pm 0.03$	$0.023 \pm 0.0005$	$6.65 \pm 0.01$	$12.61 \pm 1.6$
	0.43	205.00	$0.881 \pm 0.05$	$0.010 \pm 0.0002$	$4.03 \pm 0.1$	$88.1 \pm 6.8$
		236.00	$1.658 \pm 0.09$	$0.009 \pm 0.0002$	$5.34 \pm 0.01$	$184.2 \pm 14.1$
		249.24	$0.373 \pm 0.04$	$0.0089 \pm 0.0002$	$4.82 \pm 0.01$	$41.91 \pm 5.4$
		267.7	$0.538 \pm 0.05$	$0.1318 \pm 0.001$	$0.63 \pm 0.001$	$4.08 \pm 0.4$
	Деполяризация	0	221.3	$0.807 \pm 0.05$	$0.0739 \pm 0.002$	-0.01
236.08			$0.642 \pm 0.04$	$0.123 \pm 0.001$	0	$5.22 \pm 0.4$
249.2			$0.518 \pm 0.05$	$0.1509 \pm 0.002$	0	$3.43 \pm 0.4$

$t_m \approx 170$  min регистрации поляризации. Поэтому часть спектров, отвечающая  $\tau > \tau_m$ , является результатом экстраполяции экспериментальных данных на большие времена. Распределения  $f(\tau)$  и  $g(\ln \tau)$  являются нормированными функциями, т. е.

$$\int_{-\infty}^{\infty} g(\ln \tau) d(\ln \tau) = \int_0^{\infty} f(\tau) d\tau = 1.$$

Нетрудно проверить, что площади, очерченные кривыми  $g(\ln \tau)$  на рис. 3, действительно близки к 1. Ширина спектра  $\Delta U = kT \ln(\tau_2/\tau_1)$ , если  $\tau_2, \tau_1$  — максимальное и минимальное значения  $\tau$  при  $g(\ln \tau) = 0$ . Оценки  $\Delta U$  дают значения  $\Delta U \approx 3.3$  eV для процессов поляризации при  $T \leq T_m$  (кривые 1–3 на рис. 3, c) и  $\Delta U \approx 0.4$  eV для процесса деполяризации при  $T > T_m$  (кривая 4 на рис. 3, c) и процесса деполяризации при  $T = T_m$  (кривые 2, 3, 5 на рис. 3, d).

Значения параметров релаксации  $P$  и спектра  $g(\ln \tau)$  существенно зависят от величины поляризуемого поля  $E$ , как и в исследованных ранее составах SBN [5]. Например, для процессов деполяризации после поляризации кристалла в слабом поле 0.43 kV/cm равновесное



**Рис. 4.** Температурные зависимости параметров  $\Delta P$ ,  $P_e$  и  $\tau_m$  релаксации  $P$  и спектров  $g$  ( $\ln \tau$ ) для электрического поля  $E = 0.43$  (a) и  $5$  kV/cm (b) в окрестности точки  $T_m$ .

значение  $P_e \approx 0$  (рис. 3), а в более сильных полях  $P_e \neq 0$  и растет с ростом  $E$ .

На рис. 4 представлены температурные зависимости некоторых параметров релаксации  $P$  и спектра  $g$  в окрестности точки  $T_m$  релаксора SBN:Cr для процессов поляризации в постоянных полях  $E_1 = 0.43$  и  $E_2 = 5$  kV/cm, первое из которых не превышает, а второе заметно превышает полуширину петель гистерезиса во всем исследованном температурном интервале (рис. 2). Приводятся температурные зависимости скачка  $\Delta P = P_0$ , равновесной  $P_e$  и характерного времени  $\tau_m$ . Отметим, что значения  $\tau_m$  существенно меньше, а  $\Delta P$  и  $P_e$  больше в поле  $E_2$  по сравнению с теми же значениями в поле  $E_1$ . Видно, что  $P_e$  и  $\tau_m$  имеют слабо выраженные аномалии в области  $T_m = 244$  K, а их значения медленно уменьшаются при нагревании выше  $T_m$ , так же как локальная  $P^2$  для релаксора по данным измерения теплового расширения [3]. В большом поле  $E_2$  эти аномалии выглядят более размытыми. Скачок  $\Delta P$  постепенно увеличивается для  $E_1$  и уменьшается для  $E_2$  при нагревании кристалла. Характер температурной зависимости  $\Delta P(T)$  определяется конкуренцией двух процессов: уменьшения потенциальных барьеров с соответствующим возрастанием поляризуемой части объема кристалла и уменьшения значения поляризации при на-

гревании. Для малого поля  $E_1$  доминирующим является первый, а для поля  $E_2$ , поляризующего большую часть объема кристалла, — второй процесс. Именно этими причинами качественно объясняется различие поведения кривых  $\Delta P(T)$  на рис. 4.

Таким образом, процессы поляризации низкотемпературного релаксорного сегнетоэлектрика ниобата бария-стронция, легированного Cr (SBN:Cr), в области размытого фазового перехода имеют характерные для таких материалов диэлектрические аномалии: разомкнутые и несовпадающие траектории нескольких первых циклов петель гистерезиса, отсутствие однозначных коэрцитивного поля и равновесной поляризации, широкое распределение в объеме кристалла времени релаксации, или энергии потенциального барьера. Аномалии регистрируются только в инфранизкочастотном диапазоне и существуют в широкой области температур, включающей характерную точку  $T_m$  максимума низкочастотной диэлектрической проницаемости. Аномалии являются признаком и мерой структурного беспорядка релаксоров и позволяют получить определенную количественную информацию о развитии размытого фазового перехода из неполярного в полярное состояние при изменении температуры.

Авторы признательны С.В. Нехлюдову за подготовку аппаратуры для исследования.

## Список литературы

- [1] Г.А. Смоленский, В.А. Исупов, А.И. Аграновская. ФТТ **1**, 1, 167 (1959).
- [2] М. Лайнс, А. Гласс. Сегнетоэлектрики и родственные им материалы. Мир, М. (1981). С. 736.
- [3] L.E. Cross. Ferroelectrics **76**, 241 (1987).
- [4] В.В. Гладкий, В.А. Кириков, С.В. Нехлюдов, Т.Р. Волк, Л.И. Ивлева. Письма в ЖЭТФ **71**, 1, 38 (2000).
- [5] В.В. Гладкий, В.А. Кириков, С.В. Нехлюдов, Т.Р. Волк, Л.И. Ивлева. ФТТ **42**, 7, 1296 (2000).
- [6] Т.Р. Волк, В.Ю. Салабутич, Л.И. Ивлева, Н.М. Полозков, Р. Панкрат. ФТТ **42**, 11, 2006 (2000).
- [7] J. Seglins, S. Mendrics, R. Pankrath, V. Vikhain, S. Kapphan. Verhand. PPG **1**, 33, 601 (1998). NDF 6.11.
- [8] В.В. Гладкий, В.А. Кириков, С.В. Нехлюдов, Е.С. Иванова. ФТТ, **39**, 11, 2046 (1997).
- [9] W.J. Huang, D. Viehland, R.R. Neurgaonkar. J. Appl. Phys. **76**, 1, 490 (1994).
- [10] В.В. Гладкий, В.А. Кириков, Е.С. Иванова, С.В. Нехлюдов. ФТТ **41**, 3, 499 (1999).