

Процессы медленной поляризации в релаксорных сегнетоэлектриках

© В.В. Гладкий, В.А. Кириков, Т.Р. Волк

Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова Российской академии наук,
117333 Москва, Россия

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

(Поступила в Редакцию 7 июня 2001 г.)

Рассмотрены общие закономерности медленной кинетики поляризации релаксорных сегнетоэлектриков, обнаруженные и исследованные нами на примере кристаллов твердых растворов ниобата бария-стронция (SBN) различных составов и магнониобата свинца (PMN). Петли диэлектрического гистерезиса и спектры распределения времени релаксации поляризации в квазистатических и постоянных электрических полях проявляют характерные аномалии, связанные со случайным внутренним электрическим полем в объеме релаксорного сегнетоэлектрика. Такое поле, обусловленное структурным разупорядочением, является причиной аномально широкого спектра потенциальных барьеров для доменных стенок. Показана роль свободных носителей электрического заряда в формировании гигантских барьеров. Представлены некоторые количественные данные, характеризующие специфику структуры и физических свойств релаксоров.

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

Релаксорные сегнетоэлектрики (релаксоры), к которым относятся твердые оксидные растворы со структурой перовскита [1–3] или вольфрамовой бронзы [2,3], являются существенно неоднородными системами с разупорядоченной структурой и целым рядом новых уникальных особенностей физических свойств. В отличие от обычных однородных сегнетоэлектриков фазовый переход и аномалии свойств релаксоров существенно размыты в широкой области температур (область Кюри), а значения диэлектрических, пьезо-, пирозлектрических, электро- и нелинейно-оптических характеристик чрезвычайно высоки и имеют слабые температурные зависимости. В частности, большая диэлектрическая проницаемость ϵ имеет пологий максимум и заметную низкочастотную дисперсию при некоторой температуре T_m [1–3].

Необычность физических свойств релаксоров позволяет надеяться на перспективность их использования в пьезотехнике и оптике [4,5]. Возможным новым применением является преобразование оптических частот на сегнетоэлектрических доменах ниобата бария-стронция, реализующееся благодаря специфичной для этих кристаллов иглообразной доменной структуре [6–8].

С точки зрения технических применений, по-видимому, все релаксоры имеют один общий недостаток — невоспроизводимость свойств и деградацию параметров после предварительного воздействия электрического поля. По этой причине особое значение приобретает детальное исследование процессов эволюции поляризации, от величины которой зависят практически все важнейшие физические характеристики. Аномальные диэлектрические свойства релаксоров исследовались ранее в основном в переменных низкочастотных электрических полях [1–3,9]. В настоящей статье приводится краткий обзор опубликованных недавно наших работ [10–12] и некоторых новых результатов, касающихся особенностей диэлектрических свойств релаксоров в инфранизкочастотном диапазоне с нижней границей вплоть до 10^{-5} Hz.

Сразу подчеркнем принципиальное различие исследуемых кристаллов $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ (PMN) и $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (SBN). Как известно, в "классическом" сегнетоэлектрическом релаксоре PMN в отсутствие электрического поля нет фазового перехода из релаксорного в сегнетоэлектрическое состояние, который сопровождается изменением симметрии и возникновением сегнетоэлектрических доменов [1,3]. Напротив, в кристаллах SBN такой переход в полярную фазу $4mm$ есть [13]. Размытие максимума ϵ и ее частотная дисперсия в SBN значительно менее выражены, чем в PMN, и в некоторых составах пренебрежимо малы. Тем не менее обнаруженные нами закономерности поляризации характерны для обоих типов кристаллов, что позволяет, по-видимому, говорить об общности наблюдаемых аномалий для всех сегнетоэлектрических релаксоров.

1. Исследуемые кристаллы

Удобной для исследований особенностью релаксоров является возможность варьирования их свойств при изменении химического состава. Например, в кристаллах SBN при увеличении концентрации Sr [2,3,14] и легировании примесями редкоземельных элементов [5] значительно снижается температура T_m , увеличивается степень размытия фазового перехода и характерные для релаксоров свойства становятся более выраженными. Для исследований выбраны кристаллы SBN с $x = 0.61$, легированные примесями La и Ce, с концентрациями в кристалле 0.44 и 0.023 at.% соответственно: SBN:(La + Ce), с примесью Nd с концентрацией 0.7–0.8 at.%, SBN:Nd, с примесью Cr с концентрацией $2.2 \cdot 10^4$ ppm: SBN:Cr, и кристалл PMN. Выбор кристаллов обусловлен следующими причинами. SBN:(La + Ce) имеет сильное размытие ϵ в области относительно низкой температуры $T_m = (310–314)$ K, т.е. хорошо выраженные релаксорные характеристики. При

$T < T_m$ его электросопротивление $\rho \geq 10^{13}$ Ohm·cm. SBN:Nd с $T_m = 340$ К имеет значительно меньшее $\rho \geq 10^{11}$ Ohm·cm при $T < T_m$ и тем самым является удобным объектом для исследования влияния процессов экранирования поляризации свободными носителями заряда; эта роль в формировании гигантских барьеров для доменных стенок, как показано далее, существенна. SBN:Cr обладает наиболее низкой из известных для SBN температурой $T_m = 244$ К, а $\rho \geq 10^{13}$ Ohm·cm при $T \cong T_m$, что позволяет провести электрометрическое исследование обнаруженных аномалий при $T > T_m$. Для PMN $T_m = 269$ К, а $\rho \geq 10^{13}$ Ohm·cm в области T_m .

2. Методика измерений

Регистрация эволюции поляризации P кристаллов со временем t в постоянных или медленно изменяющихся полях E проводилась компенсационным электрометрическим методом. Основной элемент комплекса измерительной аппаратуры — равноплечий мост, в одном плече которого находится образец, во втором — эталонная емкость C , в третьем и четвертом — источники напряжений V и компенсирующего $v(t)$. В диагональ моста включается нуль-индикатор — электрометр В7-29. Компенсация напряжения в диагонали осуществлялась программным способом на персональном компьютере IBM PC и периферийных управляемых блоках. Зависимость компенсирующего напряжения $v(t)$ от t воспроизводилась на мониторе в режиме реального времени. Максимальная чувствительность моста по напряжению — $20 \mu\text{V}$, по заряду — $2 \times 10^{-9} \mu\text{C}$ (при $C = 10 \text{ pF}$). Подробное описание автоматического измерительного комплекса для регистрации релаксации P приводится в [15], петель гистерезиса — в [11].

Если поле на образце $E \neq 0$, в напряжение $v(t)$ вносит вклад, вообще говоря, не только поляризация P , но также сквозная электропроводимость $1/\rho$, т.е. $v(t) = SP(t)/C + Est/\rho C$, где S — площадь электродов образца. Для диэлектриков с большим ρ (как правило, не менее 10^{12} Ohm·cm) справедливо неравенство $Et/\rho \ll P(t)$, тогда вторым членом в $v(t)$ можно пренебречь, и $P(t) = Cv(t)/S$. Если же ρ мало настолько, что неравенство не соблюдается, для расчета $P(t)$ в величине $v(t)$ необходимо учесть поправку на электропроводимость, которая заметно снижает точность определения P . Для указанных выше кристаллов такая поправка существенна только для состава SBN:Nd. Электропроводимость, увеличивающаяся при нагревании кристалла, ограничивает температурный интервал, доступный для надежного использования электрометрии. Поэтому измерения P в области, включающей температурную точку T_m , с достаточной точностью удавалось провести только для кристалла SBN:Cr с самой низкой величиной $T_m = 244$ К.

Квазистатические петли диэлектрического гистерезиса регистрировались в электрических полях E с периодом ~ 1 h. Релаксационные процессы поляризации фиксировались в постоянных полях в течение нескольких

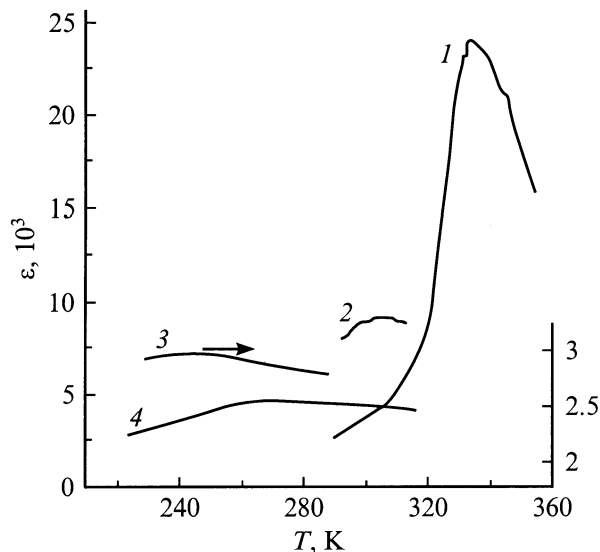


Рис. 1. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости ε релаксоров SBN:Nd (1), SBN:(La+Ce) (2), SBN:Cr (3) и PMN (4).

часов, а наименьшее возможное электросопротивление оценивалось на больших временах после того, как релаксация практически останавливалась и зависимость $v(t)$ представляла собой прямую линию, $v(t) = Est/\rho C$. Измерение диэлектрической проницаемости проводилось стандартным мостовым методом на частоте 1 kHz.

3. Результаты и обсуждение

3.1. Квазистатические петли диэлектрического гистерезиса. Температурные максимумы ε в исследуемых кристаллах обладают характерным для релаксоров размытием в большой области температур (рис. 1) и дисперсией ε в низкочастотном диапазоне (на рисунке не показана).

Квазистатические петли диэлектрического гистерезиса зависимости поляризации P от электрического поля E имеют необычный вид (рис. 2). В отличие от петель обычного однородного сегнетоэлектрика (рис. 2, а) первые циклы петель у всех релаксоров — разомкнутые и несовпадающие кривые с уменьшающейся амплитудой P . После нескольких циклов медленной переполяризации уменьшение амплитуды прекращается, и все следующие траектории петель совпадают, т.е. становятся, как обычно, воспроизводимыми.

Размытие по температуре максимума ε и расхождение первых траекторий петель, по-видимому, являются взаимосвязанными. Иначе говоря, аномальная форма петли гистерезиса релаксора также является его характерной особенностью. Все петли для релаксоров на рис. 2 регистрировались при температурах, меньших T_m ; для PMN — при температуре ниже точки индуцируемого полем сегнетоэлектрического фазового перехода [16]. Петля для SBN:Nd построена с учетом поправок на

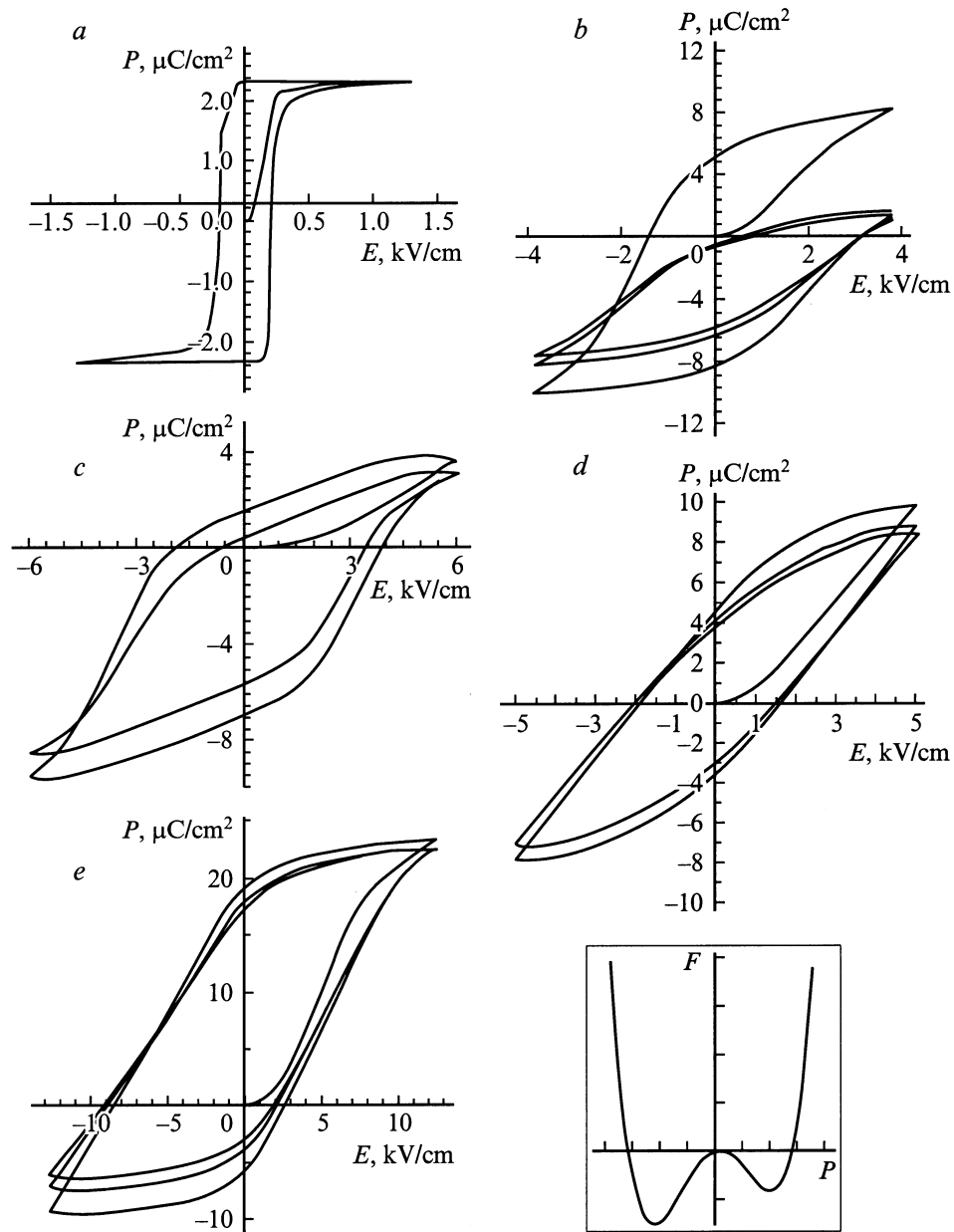


Рис. 2. Квазистатические петли диэлектрического гистерезиса кристалла TGS (*a*) и релаксоров SBN:(La + Ce) (*b*), SBN:Nd (*c*), SBN:Cr (*d*) и PMN (*e*) при температурах 293, 274, 273, 206, 210 К соответственно. На вставке — локальная свободная энергия F как функция P .

электропроводимость (рис. 2, *c*). В кристаллах SBN:Cr зависимости поляризации от поля исследованы в температурном интервале, включающем точку T_m . Петля гистерезиса и характерные для нее аномалии (рис. 2) наблюдаются вплоть до температур, превышающих T_m на 30 К; амплитуда петли плавно уменьшается с температурой [17].

Существование петель при $T > T_m$, характерное для релаксорных сегнетоэлектриков, качественно согласуется с оценками локальной спонтанной поляризации в том же широком температурном интервале, сделанными на основе температурных зависимостей двупреломления и

теплового расширения в нелегированном SBN [18]. Аномалии петель согласуются с существующими представлениями об особенностях полярной структуры релаксоров [3]. Неупорядоченное распределение некоторых ионов приводит к внутренним электрическим полям E_i , понижающим локальную симметрию, а локальная свободная энергия F должна иметь вид асимметричной двухминимумной функции P , $F = -\alpha P^2 + \beta P^4 - (E_i + E)P$, где α, β — константы, E — внешнее поле (вставка на рис. 2). Поле E_i , глубина минимумов и величина разделяющего их барьера распределены случайно в объеме релаксора в широком интервале значений. В результате до вклю-

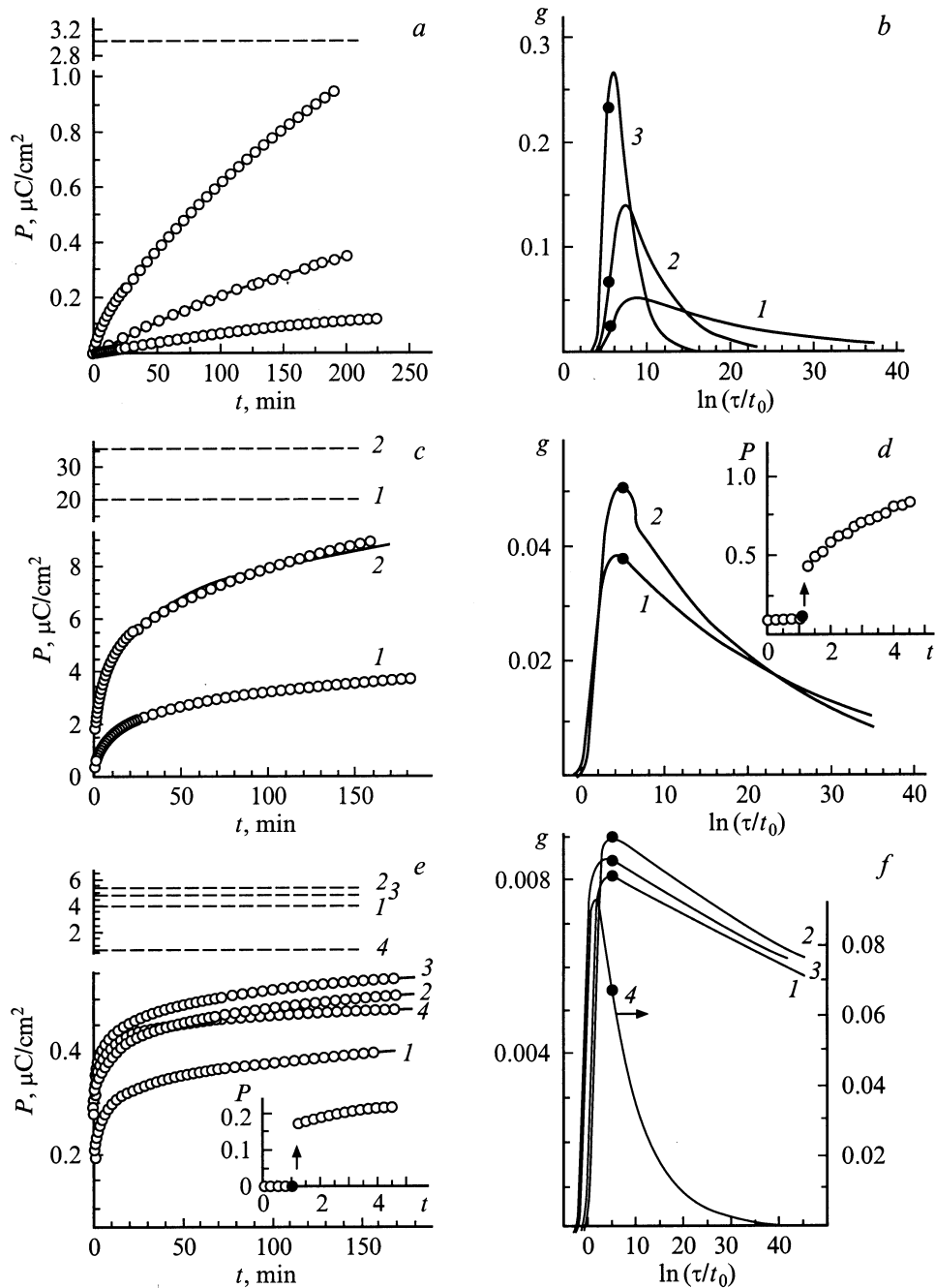


Рис. 3. Релаксация поляризации $P(t)$ (*a, c, e*) и спектры $g(\ln \tau)$ (*b, d, f*) при различных полях E и температурах T для кристалла TGS (*a, b*) и релаксоров SBN:(La+Ce) (*c, d*), SBN:Cr (*e, f*). *a, b* — $E = 5.6$ (1), 16 (2), 25 (3) V/cm, $T = 293$ K; *c, d* — $E = 300$ (1), 600 V/cm (2), $T = 274$ K; *e, f* — $E = 430$ V/cm, $T = 205$ (1), 236 (2), 249 (3), 268 K (4); $t_0 = 1$ min. Сплошные кривые — расчет, кружки — эксперимент. Штриховые линии — равновесные значения P_e . На вставках — начало процессов поляризации релаксоров (скачки P отмечены стрелками).

чения поля одна часть объема находится в метастабильных состояниях, а другая — в стабильных, отвечающих мелким и глубоким минимумам соответственно. При включении переменного поля E определенной амплитуды искажается вид функции F , барьеры понижаются и ускоряется релаксация в стабильные состояния с глубокими минимумами. Обратный процесс практически не идет до тех пор, пока $|E| < |E_i|$. Иначе говоря, часть

объема релаксора не участвует в дальнейших процессах переполяризации ("замораживается"), и амплитуда P в повторяющихся циклах изменения E постепенно уменьшается до значения, являющегося суммарной поляризацией той части объема, для которой выполняется условие $|E| > |E_i|$. Очевидно, что полная воспроизводимая переполяризация всего кристалла с совпадающими циклами петель возможна только в поле E , превосходя-

шем максимальное E_i , значение которого, по-видимому, велико.

3.2. Релаксация поляризации в сегнетоэлектрических релаксорах. Представление о величине барьеров, разделяющих стабильные и метастабильные состояния, а также более подробные сведения о структуре петель гистерезиса релаксора можно получить из данных регистрации кинетики поляризации в постоянных электрических полях E . На рис. 3 приведены результаты измерения и анализа зависимости поляризации P от времени t при различных значениях E для релаксоров SBN:(La + Ce) [11], SBN:Cr [17] и однородного сегнетоэлектрика TGS [15].

Отметим основные принципиальные различия релаксации P в кристалле TGS и релаксорах. В TGS везде внутреннее поле $E_i = 0$, свободная энергия F — симметричная функция P при $E = 0$, спонтанная поляризация $P_s = (\alpha/2\beta)^{1/2}$ и коэрцитивное поле $E_c = (2\alpha/3)[(2\alpha/3)/\beta]^{1/2}$, совпадающее с полушириной петли гистерезиса, четко определены. При внешнем $E > E_c$ идет быстрый лавинообразный процесс поляризации, при $E < E_c$ — медленный термоактивационный процесс практически без скачка P в момент включения E . Равновесная поляризация P_e всегда равна P_s , $P_e = P_s$; и не зависит от величины E . Скорость релаксации увеличивается с ростом E . Таким образом, в однородном сегнетоэлектрике при приложении любого внешнего поля величина поляризации с различной кинетикой выходит на одно и то же значение $P_e = P_s$.

В релаксорах в поле E , как большем, так и меньшем полуширины петли, поляризация P сначала изменяется скачком, а затем — термоактивационно (вставки на рис. 3). Скачки ΔP , наблюдающиеся при любом значении E , свидетельствуют об отсутствии у релаксора однозначного коэрцитивного поля E_c , величина которого различна в различных участках кристалла. При увеличении E поляризуется больший объем кристалла и скачок ΔP конечно увеличивается. Далее показано, что релаксоры не имеют также однозначной равновесной поляризации P_e : каждому значению внешнего поля соответствует некоторое значение P_e , увеличивающееся с ростом E (рис. 3).

Медленная термоактивационная стадия релаксации у всех кристаллов следует 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 $t = 0$; a, n, P_e — свободные параметры.

В приближении независимости центров релаксации их вклад в поляризацию можно считать аддитивным, и тогда

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

где $f(\tau)$ — нормированная функция распределения времен релаксации τ . Часто удобнее пользоваться безразмерной функцией g распределения $\ln \tau$ или энергии

барьеров $U = kT \ln(\tau/\tau_0)$ (τ_0 — кинетический коэффициент)

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

где $\Gamma(n)$ — гамма-функция, а τg и $p(t)$ связаны интегральным преобразованием Лапласа [19].

Степенной закон (1) предпочтительнее для анализа экспериментальных данных по сравнению с давно известным эмпирическим законом Кольрауша $p(t) \sim \exp(-t/\tau)^\beta$, где $\beta < 1$, который как нетрудно проверить, с удовлетворительной точностью описывает также наши результаты на больших временах. Во-первых, закон (1) правильнее отражает экспериментальную ситуацию на малых временах (dp/dt конечна при $t \rightarrow 0$). Во-вторых, закону (1) соответствует простая функция распределения $f(\tau)$ в (2) при любых значениях параметров a и n [15].

Отметим, что степенной закон (1), по-видимому, является универсальным, так как при некоторых условиях переходит в различные часто наблюдаемые у неоднородных систем неэкспоненциальные зависимости. Например, $p(t) \sim 1/t^n$ при $t \gg a$, $p(t) \sim 1 - (n/a)t$ при $t \ll a$, $p(t) \sim 1 - n \ln(1 + t/a)$ при $n \ll 1$ [12]. Закону (1) подчиняется также релаксация в смешанных кристаллах $K_{1-x}Li_xTaO_3$ в состоянии стекла [20].

Аппроксимация данных измерения P степенной функцией (1) с тремя свободными параметрами a, n, P_e проводилась методом наименьших квадратов по стандартной программе. На рис. 3 сплошные кривые — расчет, кружки — эксперимент. Отклонение экспериментальных значений P от расчетных не превышает 0.5%. Отметим, что ошибки определения параметров (табл. 1) уменьшаются с возрастанием интервала времени регистрации [21].

Обсудим различие спектров $g(\ln \tau)$ с максимумами g_{\max} при $\tau_m = a/n$ для TGS и релаксоров. Для TGS в слабых полях $E < E_c$ при увеличении E спектр g становится уже и смещается к малым τ , обнаруживая тенденцию к сближению и уменьшению значений U всех барьеров при приближении E к E_c (рис. 3, а). Для релаксоров такой четкой зависимости формы спектра от E в некотором интервале его значений нет. Несмотря на то, что с ростом E конечно увеличивается доля поляризуемого объема, в котором поля E_c имеют различные значения, вклады медленных процессов в поляризацию случайно могут оказаться одинаковыми, а спектры — практически совпадающими (рис. 3, б). При нагревании релаксора выше температуры T_m спектр g сдвигается к малым τ и становится уже, т.е. релаксационные процессы ускоряются (рис. 3, в). Точки на спектрах соответствуют значениям τ , равным максимальным временам регистрации релаксации t_{\max} . При $\tau > t_{\max}$ спектры — результат экстраполяции данных на большие времена. На примере SBN:Nd видно, что релаксоры могут иметь гигантские значения τ : при $\ln(\tau/t_0) = 10$, где $t_0 = 1$ мин, $\tau = 15$ суток, при $\ln(\tau/t_0) = 30$ — $\tau = 10$ лет и т.д.

3.3. Влияние электропроводимости на релаксационные процессы. Для правильной оценки

Таблица 1. Параметры релаксации P и спектров $g(\ln \tau)$ при поляризации кристаллов TGS, SBN:(La+Ce) и SBN:Cr

Кристалл	T, K	$E, V/cm$	$P_e, \mu C/cm^2$	a, min	n	τ_m, min
TGS	293	5.6	3.0	240 ± 10	0.063 ± 0.002	3800 ± 270
		16	3.0	270 ± 10	0.22 ± 0.03	1225 ± 85
		25	3.0	224 ± 8	0.60 ± 0.02	380 ± 30
SBN:(La+Ce)	273	300	4.50 ± 0.02	3.724 ± 0.012	0.045 ± 0.001	82.2 ± 0.3
		400	6.97 ± 0.02	4.35 ± 0.013	0.038 ± 0.001	114.5 ± 0.4
		600	8.60 ± 0.013	4.80 ± 0.007	0.058 ± 0.001	82.70 ± 0.2
SBN:Cr	205	430	4.03 ± 0.01	0.88 ± 0.05	$.010 \pm 0.0002$	88.0 ± 7
	236		5.34 ± 0.01	1.66 ± 0.09	$.009 \pm 0.0002$	184 ± 14
	249		4.82 ± 0.01	0.37 ± 0.04	$.0089 \pm 0.0002$	42 ± 5
	267.7		0.67 ± 0.001	0.54 ± 0.05	$.132 \pm 0.001$	4.1 ± 0.4

Таблица 2. Параметры релаксации P и спектров $g(\ln \tau)$ при деполяризации кристаллов SBN:(La+Ce) и SBN:Nd

Примесь	T, K	$E, V/cm$	$P_e, \mu C/cm^2$	a, min	n	τ_m, min
La:Ce	274	500	1.217 ± 0.003	0.82 ± 0.06	0.273 ± 0.004	3.0 ± 0.3
		650	1.874 ± 0.004	0.38 ± 0.02	0.157 ± 0.001	2.40 ± 0.14
		800	2.866 ± 0.006	0.094 ± 0.004	0.081 ± 0.001	1.16 ± 0.06
Nd	273	1000	1.3 ± 0.1	2.0 ± 0.3	0.012 ± 0.0004	167 ± 30
		2000	13.20 ± 0.06	2.92 ± 0.13	0.022 ± 0.0003	133 ± 7

значения поляризации P необходимо вычесть линейный по времени вклад в регистрируемое компенсирующее напряжение $v(t)$ электропроводности (см., раздел 3). Этот вклад существен и вносит заметную ошибку в определение P только для кристалла SBN:Nd [12]. По этой причине кривые зависимости v от времени, которые при поляризации SBN:Nd довольно быстро из-за проводимости становятся прямыми линиями, не анализировались.

Роль электропроводности в процессах релаксации отчетливо проявляется при регистрации деполяризации. В этом случае $E = 0$, сквозная электропроводность, маскирующая релаксацию, отсутствует, и анализ экспериментальных данных можно провести с достаточно высокой точностью. На рис. 4 приведены кривые релаксации P при деполяризации для SBN:(La+Ce) и SBN:Nd. Деполяризация регистрировалась после предварительной поляризации кристаллов в различных полях E в течение 5 min. Так же как и при поляризации (рис. 3), процесс начинается со скачка ΔP , а затем проходит термоактивационно, подчиняясь с высокой точностью степенному закону (1). На рис. 4 сплошные кривые — расчет по формуле (1), кружки — эксперимент. Штриховые линии — равновесные значения P_e , которые тем выше, чем больше поляризующее поле.

Спектры g для термоактивационных стадий релаксации рассчитаны по формуле (3) с параметрами, приведенными в табл. 2. Точки на спектрах отвечают моменту времени, до которого регистрировалась деполяризация. Для SBN:Nd спектры $g(\ln \tau)$ шире и включают гигантские времена релаксации, несмотря на большие значения полей предварительной поляризации.

Причиной появления гигантских значений времени τ и энергии барьера U может быть экранирование свободными носителями заряда поляризованных областей кристалла [12]. Действительно, простые оценки свидетельствуют, что времена экранирования $\tau_{sc} = \epsilon\rho/4\pi$ равны $\tau_{sc} = 1000$ и 10 min соответственно для SBN:(La+Ce) и SBN:Nd (при оценках τ_{sc} использовались данные для статической диэлектрической проницаемости $\epsilon = 4\pi P/E$, приведенные на рис. 2). Следовательно, за время регистрации релаксации ~ 120 min в "низкомном" релаксоре SBN:Nd реализуется экранирование неоднородно поляризованных областей, сопровождающееся формированием неоднородно распределенных полей экранирующего заряда E_{sc} . В результате увеличиваются потенциальные барьеры, времена релаксации и равновесные значения P_e (память кристалла). Отметим, что экранирование может также являться причиной большой ширины петель диэлектрического гистерезиса релаксора SBN:Nd.

3.4. Температурная зависимость параметров релаксации релаксора. Представление о температурной зависимости параметров дает рис. 5, на котором для кристалла SBN:Cr приводятся результаты измерений скачка ΔP , наблюдающегося в момент включения E , равновесной поляризации P_e и времени релаксации $\tau_m = a/n$, отвечающего максимуму функции распределения g . Так же как и свойства, измеряемые в переменных полях, эти параметры плавно изменяются с температурой. Скачок ΔP в слабом поле медленно и монотонно растет с температурой, поскольку энергии U все большего числа барьеров становятся близкими к нулю, а P_e и τ_m проходят около точки T_m через мак-

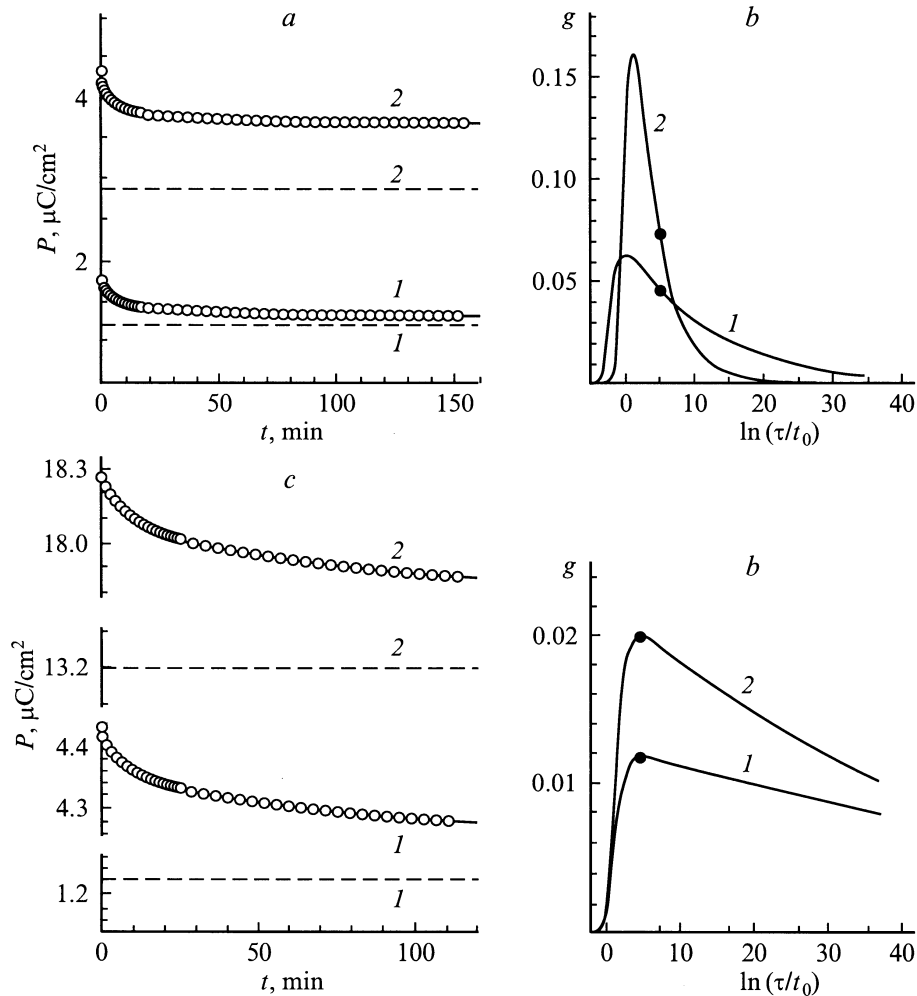


Рис. 4. Деполяризация и спектры $g(\ln \tau)$ для релаксоров SBN:(La+Ce) (a, b) и SBN:Nd (c, d). a, b — поляризующее поле $E = 500$ (1), 800 V/cm (2); c, d — $E = 1000$ (1), 2000 V/cm (2), $t_0 = 1$ min. Сплошные кривые — расчет, кружки — эксперимент. Штриховые линии — равновесные значения P_e .

симумы, причем время τ_m при нагревании кристалла выше T_m на 20 К уменьшается приблизительно в 30 раз что также свидетельствует об уменьшении барьеров. При увеличении поляризующего поля E максимумы P_e и τ_m еще больше сглаживаются [17]. Эти закономерности коррелируют с температурными зависимостями параметров петель гистерезиса. При понижении температуры аномалии петель в использованном интервале внешнего поля проявляются менее резко из-за увеличения потенциальных барьеров [10,11]; при повышении температуры аномалии также уменьшаются за счет уменьшения поляризации [17].

Таким образом, во всех исследованных релаксорных сегнетоэлектриках (SBN различных составов и PMN) обнаружены сходные аномалии кинетики поляризации, проявляющиеся в особенностях петель диэлектрического гистерезиса (разомкнутые и несовпадающие первые циклы петель, отсутствие однозначных коэрцитивного поля и равновесной поляризации) и в широких спектрах распределения потенциальных барьеров по энергии с гигантскими значениями. Эти аномалии являются призна-

ками и мерой структурного беспорядка релаксоров. Аномалии наблюдаются только в постоянных и квазистатических электрических полях и ранее не регистрировались, по-видимому, из-за слишком быстрых процессов измере-

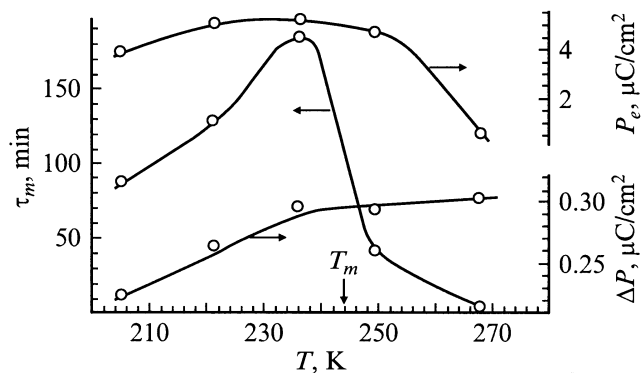


Рис. 5. Температурные зависимости параметров ΔP , P_e , τ_m релаксации P и спектров $g(\ln \tau)$ для электрического поля $E = 430$ V/cm в окрестности точки T_m релаксора SBN:Cr.

ния. Полученные результаты могут объяснить известную из литературы невоспроизводимость различных свойств релаксоров и связать ее с частичным "замораживанием" поляризации после приложения внешних воздействий (электрического поля). Исследования кинетики поляризации других сегнетоэлектриков указывают также на то, что некоторые аналогичные признаки структурного беспорядка в менее выраженной форме можно наблюдать и в обычных однородных кристаллах. При этом такая "вытянутая" ("slim") форма петли гистерезиса, наблюдаемая в традиционно используемых низкочастотных электрических полях, в отличие от прямоугольной формы является самым простым признаком отсутствия у исследуемого образца кристалла однозначного коэрцитивного поля [21,22].

Основные результаты работ могут быть использованы для характеристики различных неоднородных материалов с долгоживущими метастабильными состояниями.

Авторы признательны Л.И. Ивлевой (ИЦЛМиТ ИОФРАН) и Р. Панкрату (физический факультет университета г. Оснабрюка, Германия) за предоставление кристаллов SBN различных составов, С.Г. Лушникову (ФТИ РАН) — за кристалл PMN, С.В. Нехлюдову — за подготовку измерительной аппаратуры.

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] R.R. Neurgaonkar, J.R. Oliver, W.K. Cory, L.E. Cross, D. Viehland. *Ferroelectrics* **160**, 265 (1994).
- [5] Т.Р. Волк, В.Ю. Салобутин, Л.И. Ивлева, Н.М. Полозков, Р. Панкрат. *ФТТ* **42**, *11*, 2066 (2000).
- [6] S. Kawai, T. Ogawa, H.S. Lee, R.C. DeMattei, R.S. Feigelson. *Appl. Phys. Letts.* **73**, *6*, 768 (1998).
- [7] А.А. Каминский, Х. Гарсия-Золе, С.Н. Багаев, Д. Хаке, Х. Кампани. *Квантовая электроника* **25**, *12*, 1059 (1998).
- [8] J.J. Romero, D. Jaque, J. Garcia Sole, A.A. Kaminskii. *Appl. Phys. Letts.* **78**, *14*, 1961 (2001).
- [9] Н.Н. Крайник, Л.С. Камзина. *ФТТ* **34**, *5*, 999 (1992).
- [10] В.В. Гладкий, В.А. Кириков, С.В. Нехлюдов, Т.Р. Волк, Л.И. Ивлева. *Письма в ЖЭТФ* **71**, *1*, 328 (2000).
- [11] В.В. Гладкий, В.А. Кириков, С.В. Нехлюдов, Т.Р. Волк, Л.И. Ивлева. *ФТТ* **42**, *7*, 1296 (2000).
- [12] В.В. Гладкий, В.А. Кириков, Т.Р. Волк, Л.И. Ивлева. *ЖЭТФ* **120**, *8*, 1 (2001).
- [13] P.V. Jamieson, S.C. Abrahams, J.L. Bernstein. *J. Chem. Phys.* **48**, 5048 (1968).
- [14] Ю.С. Кузьминов. Сегнетоэлектрические кристаллы для управления лазерным излучением. Наука, М. (1982). С. 400.
- [15] В.В. Гладкий, В.А. Кириков, С.В. Нехлюдов, Е.С. Иванова. *ФТТ* **39**, *11*, 2046 (1997).
- [16] Z.-G. Ye, H. Schmid. *Ferroelectrics* **145**, 83 (1993).

- [17] В.В. Гладкий, В.А. Кириков, Е.В. Пронина, Т.Р. Волк, Р. Панкрат, М. Вёлеке. *ФТТ* **43**, *11*, 000 (2001).
- [18] A.S. Bhalla, R. Guo, L.E. Cross, G. Burns, F.H. Dacol, R.R. Neurgaonkar. *Phys. Rev.* **B36**, *4*, 2030 (1997).
- [19] В.И. Диткин, А.П. Прудников. Справочник по операционному исчислению. Высш. шк., М. (1965). С. 466.
- [20] F. Allberici, P. Doussineau, A. Levelut. *J. Phys. I France* **7**, *2*, 329 (1997).
- [21] В.В. Гладкий, В.А. Кириков, Е.С. Иванова, С.В. Нехлюдов. *ФТТ* **41**, *3*, 499 (1999).
- [22] В.В. Гладкий, В.А. Кириков. *ФТТ* **43**, *1*, 111 (2001).