

## Время задержки в низкотемпературной фазе релаксоров

© Р.Ф. Мамин<sup>\*,\*\*</sup>, Р. Блинц<sup>\*\*</sup>

\* Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского Российской академии наук, 420029 Казань, Россия

\*\* Jozef Stefan Institute, 1000 Ljubljana, Slovenia

(Поступила в Редакцию 1 июля 2002 г.)

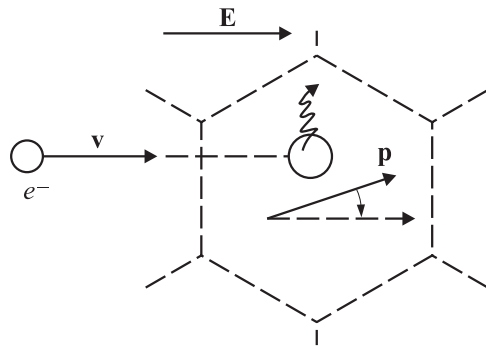
Предложен теоретический подход для описания кинетики фазовых переходов в низкотемпературной фазе релаксоров. Основная идея состоит в том, что локальное направление спонтанной поляризации в релаксорах закреплено локализованными носителями заряда. В сильных электрических полях происходят процессы постепенной активации локализованных зарядов и последующего поворота локальной поляризации вдоль поля. Это приводит к фазовому переходу в состояние с однородной спонтанной поляризацией, который происходит с задержкой по времени. Описана зависимость времени задержки фазового перехода от температуры и величины внешнего электрического поля.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 01-02-16350).

Сегнетоэлектрики с размытыми фазовыми переходами, называемые также релаксорами, относятся к числу наиболее интенсивно изучаемых сегнетоэлектрических материалов [1–10]. Отличительной особенностью этих соединений является наличие сильно размытого максимума на температурной зависимости диэлектрической проницаемости, а также сдвиг этого максимума в сторону более высоких температур с увеличением частоты измерительного поля. Такого рода дисперсия в поведении диэлектрической проницаемости проявляется на относительно низких частотах ( $\omega = 1-10^6$  Hz), не характерных для обычных сегнетоэлектриков. Наиболее известными из семейства этих материалов являются соединения перовскитов  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  (PMN) [1–4] и  $\text{Pb}_{1-y}\text{La}_y(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$  (PLZT) [5]. Несмотря на то что эти соединения исследуются уже достаточно долго, удовлетворительного понимания физических механизмов происходящих в них процессов и однозначной интерпретации наблюдаемых явлений нет до сих пор [4,10]. Существует несколько направлений в развитии теории релаксоров, одни из которых связаны с рассмотрением релаксоров как объектов со стекловидным поведением [5,6], а другие развивают феноменологические подходы, связанные с разбиением системы на нанобласти в результате действия случайных полей [4,9]. Для выяснения основных движущих сил релаксорного поведения и построения адекватной модели необходимо сверять результаты развиваемой теории со всей совокупностью экспериментальных данных. Наиболее непонятные явления наблюдаются в низкотемпературной фазе релаксоров, как было обнаружено в недавних исследованиях [6,7] возникновения однородно поляризованной фазы в низкотемпературной фазе PMN при приложении сильного электрического поля после охлаждения без поля. В этих работах наблюдали долгую релаксацию диэлектрической проницаемости и ее последующее скачкообразное изменение, которое

проявляется как задержанный по времени фазовый переход. В настоящей работе мы объясним такое поведение релаксоров, основываясь на тезисе, что основные свойства релаксоров связаны с динамикой локализации зарядов [11].

Отметим, что приложение к релаксорам постоянного электрического поля всегда приводит к резкому усложнению картины наблюдаемых явлений. При охлаждении в полях выше некоторого порогового значения ( $E_{\text{thr}} \sim 1.5$  kV/cm) вид температурной зависимости диэлектрической проницаемости резко меняется. Показано [2,8], что при охлаждении без поля релаксоры переходят в состояние с локальной спонтанной поляризацией в микрообластях с характерными размерами  $\Delta l \approx 3-10$  nm при определенной температуре  $T_f$ , которая расположена ниже температуры  $T_m$  максимума диэлектрической проницаемости. Однородная спонтанная поляризация возникает только при приложении постоянного поля  $E > E_{\text{thr}}$ . При приложении электрического поля в низкотемпературной фазе после охлаждения без поля наблюдается фазовый переход в состояние с однородной поляризацией (сегнетоэлектрическую фазу). В [6,7] было обнаружено, что фазовый переход в сегнетоэлектрическую фазу происходит спустя достаточно продолжительное время после начала приложения поля. Получены зависимости времени задержки  $t_0$  фазового перехода от величины внешнего электрического поля  $E$  и температуры  $T$ , которые хорошо описываются соотношениями вида  $t_0(E) = \tau_E \exp(E_0/E)$  и  $t_0(T) = \tau_T \exp(T_0/T)$ . При этом постоянные  $T_0$  и  $\tau_T$ , которые получались при такой аппроксимации, показались авторам [7] настолько необычными, что это позволило им написать, что „численные значения  $\tau_T$  и  $T_0$  ( $\tau_T = 8.3 \cdot 10^{-16}$  s,  $T_0 \sim 7000$  K) не имеют физического смысла“. Поэтому выяснение физического смысла наблюдаемых закономерностей важно для прояснения всей совокупности явлений в релаксорах.



**Рис. 1.** Схематическое изображение переориентации поляризации в нанобластях в результате ударной ионизации примесей.

Отправной точкой нашего рассмотрения является положение, что низкотемпературная фаза представляет собой состояние, в котором все пространство образца разбито на микрообласти с различным направлением спонтанной поляризации. Для объяснения особенностей фазового перехода, задержанного во времени, мы исходим из того, что направление поляризации в этих микрообластях закреплено локализованными зарядами, которые также определяют разбиение объема образца на микрообласти. В низкотемпературной фазе практически все заряды локализованы. Процессы термоактивации при данных температурах неэффективны, поэтому заряженные центры могут быть ионизованы только в результате приложения достаточно сильного внешнего электрического поля.

Приложение электрического поля влияет как на процессы термоактивации локализованных зарядов, так и на направление поляризации в микрообластях. В слабых полях локализованные заряды не могут делокализоваться и поэтому эффективно удерживают неоднородное распределение поляризации. В достаточно сильных полях носители заряда делокализуются, в результате чего локальное направление поляризации уже ничем не сдерживается и поляризация переориентируется вдоль поля. Таким образом, протекание фазового перехода в состояние с однородной поляризацией после приложения электрического поля определяется процессами ионизации локальных центров и последующим перераспределением направления поляризации в локальных микрообластях. При этом локальная поляризация вокруг вновь захваченных носителей заряда уже перенаправлена преимущественно вдоль поля (рис. 1). Когда большинство центров пройдет через процесс ионизации, локальная поляризация будет иметь преимущественное направление вдоль внешнего поля. Становится выгодным, чтобы спонтанная поляризация по всему образцу имела одно направление, и тогда происходит фазовый переход в сегнетоэлектрическое состояние. Это проявляется в виде скачкообразного изменения диэлектрической проницаемости. Однако и после этого останутся

некоторые области, в которых локальная поляризация еще не сонаправлена с внешним полем и спонтанной поляризацией в основном объеме кристалла. В результате происходит постепенная релаксация диэлектрической проницаемости, связанная с процессами ионизации и последующей локализации носителей заряда в этих областях. Таким образом, медленные процессы до и после фазового перехода связаны с ионизацией заряженных центров и частичным поворотом поляризации в микрообластях. В свою очередь сам фазовый переход связан с образованием однородной спонтанной поляризации в большей части образца.

Исходя из вышесказанного время задержки  $t_0$  определяется процессами ионизации локальных центров. Это время можно оценить как время, за которое большая часть зарядов, локализованных на ловушках, успевает хотя бы один раз делокализоваться

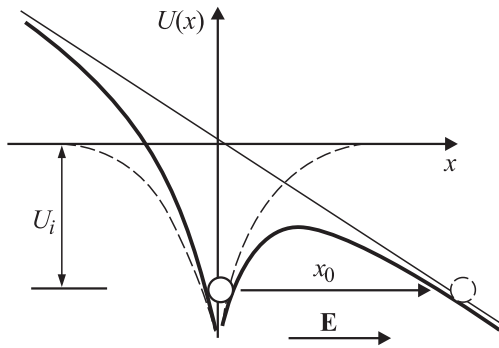
$$t_0 = \frac{M}{p(E, T)}, \quad E > E_{\text{thr}}. \quad (1)$$

Здесь  $p(E, T)$  есть вероятность ионизации в единицу времени в единице объема, константа  $M$  — концентрация локальных центров,  $M \approx 10^{18} - 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ , что хорошо согласуется как с характерным значением концентрации собственных дефектов, так и с известными значениями размеров микрообластей [2] ( $\Delta l \approx M^{-1/3}$ ,  $\Delta l \approx 3 - 10 \text{ nm}$ ). Для определенности будем считать, что только один вид дефектов играет существенную роль в процессах переполаризации и его уровни энергии расположены ниже дна зоны проводимости на величину  $U_i$ .

Обсудим сначала случай ударной ионизации (рис. 1) [12,13]. При этом следует иметь в виду, что в нашем случае ( $E \approx 1 - 10 \text{ kV/cm}$ ) в результате ударной ионизации не происходит резкого возрастания проводимости, потому что освободившиеся носители достаточно быстро снова локализуются. Однако последовательность элементарных процессов ударной ионизации в течение достаточно продолжительного времени приводит к тому, что все дефекты хотя бы один раз на время были ионизованы. В случае ударной ионизации ее вероятность  $p_i(E, T)$  пропорциональна концентрации электронов проводимости  $n(T)$ . Вероятность ударной ионизации имеет следующий вид:

$$p_i(E, T) = \int_{\text{cond}} W_i(E, \tilde{\epsilon}) f(\tilde{\epsilon}) N(\tilde{\epsilon}) d\tilde{\epsilon}. \quad (2)$$

Здесь  $W(E, \tilde{\epsilon})$  — вероятность ионизации при взаимодействии отдельного свободного носителя заряда с локализованным зарядом, вычисленная в общем случае квантово-механическим путем;  $N(\tilde{\epsilon})$  — плотность состояний в зоне проводимости,  $f(\tilde{\epsilon})$  — функция распределения Ферми-Дирака. Интеграл берется по зоне проводимости. Зависимость  $W(E, \tilde{\epsilon})$  от поля  $E$  определяется вероятностью достижения электроном энергии, достаточной для ионизации локального центра.



**Рис. 2.** Ионизация примесей путем туннелирования через потенциальный барьер.

Она определяется стандартным образом [12], и в нашем случае ( $U_i \gg kT$ ) для  $W(E, \tilde{\varepsilon})$  можно записать

$$W_i(E, \tilde{\varepsilon}) = A_0 E \exp\left(-\frac{\sqrt{2(U_i + \tilde{\varepsilon})m^*}}{e\tau\varepsilon E}\right),$$

$$A_0 \approx \frac{e\varepsilon}{\sqrt{2U_i m^*}}. \quad (3)$$

Таким образом, вероятность ионизации зависит от величины электрического поля в образце  $E$ , энергетической глубины залегания локальных уровней от дна зоны проводимости  $U_i$  и эффективной массы электрона  $m^*$ ;  $\varepsilon$  — диэлектрическая проницаемость. В результате из уравнений (1)–(3) получаем окончательное выражение для времени задержки

$$t_0 \approx \frac{M}{\tilde{n}_0 A_0 (kT)^2 E} \exp\left(\frac{U_a}{kT}\right) \exp\left(\frac{E_0}{E}\right), \quad (4)$$

$$E_0 = \frac{\sqrt{2U_i m^*}}{e\varepsilon\tau},$$

где  $\tau$  — время релаксации электронов проводимости, а также учтен термоактивационный характер электронов проводимости  $n(T) = \tilde{n}_0 \exp(-U_a/kT)$ .

Наконец, обратим внимание на то, что также существует вероятность ионизации локальных центров путем туннелирования через скошенный потенциальный барьер, который возникает между локальным состоянием и зоной проводимости во внешнем поле (рис. 2), — своего рода внутренняя холодная эмиссия из дефекта. Эта вероятность имеет известный вид

$$p_{vl}(E) = MD_{vl} \exp\left(-\frac{E_0}{E}\right), \quad E_0 = \frac{4\sqrt{2m^*}}{3h\varepsilon_d e} U_i^{3/2}. \quad (5)$$

Она имеет ту же зависимость от поля  $E$ , что и ударная ионизация. Этот процесс может вносить существенный вклад в полях  $\varepsilon_d E \approx 10^5 - 10^7$  кВ/см. Однако он может быть важен в релаксорах, где диэлектрическая проницаемость велика ( $\varepsilon \approx 10^3$ ). При этом  $\varepsilon_d$  есть диэлектрическая проницаемость, которую „чувствует“ заряженный

дефект после экранирования. Отметим, что данный процесс не зависит от концентрации свободных электронов, и, следовательно, его вероятность не зависит от температуры. Поэтому мы полагаем, что основной вклад в активацию локализованных зарядов вносит ударная ионизация, а процессы туннелирования могут оказывать определенное вспомогательное влияние.

Для того чтобы связать время задержки  $t_0$  с электропроводящими свойствами исследуемых материалов, можно предложить следующие оценки. Известно [14], что в перовскитах наблюдается резкое увеличение проводимости в электрических полях  $E \approx 10$  кВ/см, что связывают с процессами ионизации локальных центров:  $\sigma_i(T, E) \approx \sigma_0(T) \exp(-E_0/E)$ . Эти факты позволяют на феноменологическом уровне описать наблюдаемые в [6,7] зависимости времени задержки  $t_0$  фазового перехода от температуры и величины внешнего электрического поля через аналогичные зависимости проводимости

$$t_0 = \frac{eM^{2/3}}{\sigma_i(T, E)E} \approx \frac{M^{2/3}}{\mu\tilde{n}_0 D_0 E} \exp\left(\frac{T_0}{T}\right) \exp\left(\frac{E_0}{E}\right). \quad (6)$$

Здесь учтен термоактивационный характер проводимости  $\sigma_0(T) = e\mu\tilde{n}_0 \exp(-T_0/T)$ , причем можно полагать, что температурная зависимость проводимости определяется теми же уровнями с характерной энергией  $U_i$ , т.е.  $T_0 = U_i/2k$  ( $k$  — постоянная Больцмана),  $D_0$  — постоянная ионизации.

Возьмем для оценки  $U_i \approx 1.2$  эВ, что хорошо согласуется с характерными энергиями активации, которые получают в экспериментах по проводимости:  $U_a \sim 0.6 - 1$  эВ ( $U_i \approx 2U_a$ ) [15,16]. Тогда получаем  $T_0 \approx 7000$  К, а из уравнения (4)  $E_0 \approx 30$  кВ/см для  $\varepsilon \approx 10^3$ ,  $\tau \approx 10^{-15}$  с. Время задержки можно оценить непосредственно из экспериментальных значений проводимости  $\sigma \approx 10^{10} - 10^{12} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ , взяв  $M \approx 10^{18} - 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ,  $E \approx 2 - 5$  кВ/см:  $t_0 \approx 10^3 - 10^5$  с. Как видно из полученных оценок, выражение (6) правильно описывает наблюдаемые в эксперименте [6,7] зависимости времени задержки от температуры  $T$  и величины приложенного поля  $E$ , а значения параметров  $T_0$ ,  $E_0$  совпадают со значениями, полученными из эксперимента. Особенности поведения времени задержки  $t_0$  связаны с сильной экспоненциальной зависимостью вероятности  $p(E)$  от поля  $E$  и с термоактивационным характером проводимости:  $p(E) \sim \exp(-E_0/E)$ ,  $\sigma(T) \sim \exp(-T_0/T)$ .

Согласно [17], в некоторых перовскитах с дырочной проводимостью локальные состояния акцепторного типа образуются при расположении вакансии кислорода вблизи вакансии свинца. При этом энергия активации такого уровня должна быть порядка 0.6–0.7 эВ [17], что хорошо согласуется с результатами теоретического рассмотрения, приведенного выше. Кроме того, как отмечалось, при исследованиях проводимости в PLZT [15], который также обладает релаксорными свойствами, было найдено значение энергии активации 0.6–1 эВ в зависимости

от состава. К сожалению, сведения о проводящих свойствах релаксоров ограничены ввиду слабой проводимости этих материалов.

Известно, что возникновение релаксорного поведения связано с существующим беспорядком в расположении атомов [1,2]. Однако на примере PMN и PLZT видно, что к релаксорному поведению приводит только такой беспорядок, который связан с беспорядком в распределении зарядов. И это характерно для всех известных релаксоров. Кроме того, было показано, что для описания поведения релаксоров важно учитывать процессы локализации зарядов на дефектах и их локализации [11].

Природа низкотемпературной фазы и особенности фазового перехода в этой области температур после приложения поля остаются недостаточно ясными до сих пор [2]. Многочисленные экспериментальные данные [5–11] показывают, что свойства низкотемпературной фазы сильно зависят от предыстории образцов: от последовательности режимов нагрева, охлаждения и воздействия внешним электрическим полем. Таким образом, в низкотемпературной фазе релаксоры проявляют неэргодическое поведение.

Из проведенного рассмотрения видно, что характерное поведение релаксоров в низкотемпературной фазе, наблюдавшееся в [6,7], удастся описать в рамках модели, в которой низкотемпературная фаза представляет собой состояние с микрообластями локальной поляризации, в которых осуществляется пиннинг направления поляризации на локальных заряженных центрах. При этом фазовый переход в состояние с однородной поляризацией связан с процессами делокализации носителей заряда в сильных электрических полях с последующей переориентацией локальной поляризации в микрообластях вдоль поля. Этот подход, с одной стороны, сочетается с известными экспериментальными данными о размерах наблюдаемых микрообластей, величине и полевом поведении проводимости и о глубине залегающих локальных уровней, а с другой — позволяет описать наблюдаемые в работах [6,7] зависимости времени задержки от температуры и поля. Все это позволяет предположить, что и другие свойства релаксоров могут быть связаны с пиннингом локальных состояний в микрообластях на локализованных носителях заряда [11].

Таким образом, описано протекание фазовых переходов в низкотемпературной фазе релаксоров в присутствии сильных электрических полей после охлаждения в нулевом поле. Локализованные заряды создают локальную деформацию и таким образом поддерживают определенное направление поляризации. В сильных электрических полях локализованные заряды уходят с локальных уровней либо путем ударной ионизации, либо путем туннелирования через потенциальный барьер. В результате в достаточно сильных полях спонтанная поляризация через определенное время ориентируется вдоль внешнего поля по всему образцу. Это представляет собой своеобразный структурный фазовый переход во времени и проявляется в скачке диэлектрической

проницаемости. Зависимость времени задержки фазового перехода от температуры и величины внешнего поля в достаточно сильных полях связана с процессами делокализации носителей заряда и имеет характерный вид ( $t_0(E, T) \sim \exp(E_0/E) \exp(T_0/T)$ ).

Один из авторов (Р.Ф.М.) благодарен Б.З. Малкину и Г.Б. Тейтельбауму за полезные обсуждения результатов работы.

## Список литературы

- [1] Г.А. Смоленский, В.А. Исупов, А.И. Аграновская, С.Н. Попов. ФТТ **2**, 2906 (1960).
- [2] L.E. Cross. *Ferroelectrics* **76**, 241 (1987).
- [3] R. Blinc, J. Dolinsek, A. Grigorovic, B. Zalar, Z. Kutnjak, C. Filipic, A. Levstik, R. Pirc. *Phys. Rev. Lett.* **83**, 424 (1999).
- [4] A.E. Glazounov, A.K. Tagantsev. *Phys. Rev. Lett.* **85**, 2192 (2000).
- [5] Z. Kutnjak, C. Filipic, R. Pirc, A. Levstik. *Phys. Rev. B* **59**, 294 (1999).
- [6] E.V. Colla, E.Yu. Koroleva, N.M. Okuneva, S.B. Vakhrushev. *Phys. Rev. Lett.* **74**, 1681 (1995).
- [7] E.V. Colla, E.Yu. Koroleva, N.M. Okuneva, S.B. Vakhrushev. *Ferroelectrics* **184**, 209 (1996).
- [8] N. Setter, L.E. Cross. *J. Appl. Phys.* **68**, 2916 (1990).
- [9] W. Kleemann. *Int. J. Mod. Phys. B* **7**, 2469 (1993).
- [10] В.В. Гладкий, В.А. Кириков, С.В. Нехлюдов и др. Письма в ЖЭТФ **71**, 38 (2000).
- [11] Р.Ф. Мамин. ФТТ **43**, 1262 (2001).
- [12] Г.И. Сканава. Физика диэлектриков. ГИФМЛ, М. (1958).
- [13] В. Франц. Пробой диэлектриков. ИЛ, М. (1961). [W. Franz. *Dielektrischer Durchschlag*. Springer-Verlag, Berlin (1956).]
- [14] J.F. Scott, T. Chen. *Integrated Ferroelectrics* **1**, 71 (1992).
- [15] A.E. Krumins, U.I. Ilyin, V.I. Dimza. *Ferroelectrics* **22**, 695 (1978).
- [16] В.А. Трепаков, Н.Н. Крайник, А.В. Олифир. ФТТ **18**, 1751 (1976).
- [17] В.В. Приседский, Ю.Д. Третьяков. Неорган. материалы **21**, 1389 (1982).