

АНОМАЛИИ ПОЛЯРИЗАЦИИ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО РЕЛАКСОРА

В.В.Гладкий, В.А.Кириков, С.В.Нехлюдов, Т.Р.Волк, Л.И.Ивлева*

Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН
117333 Москва, Россия

* Институт общей физики РАН
117942 Москва, Россия

Поступила в редакцию 2 декабря 1999 г.

На примере кристалла ниобата бария - стронция экспериментально показано, что сегнетоэлектрические релаксоры имеют ярко выраженные аномалии поляризации, проявляющиеся в несовпадении траекторий диэлектрического гистерезиса для нескольких повторяющихся циклов изменения внешнего электрического поля. Происхождение аномалий связано с неоднородностью релаксора по составу, локальным понижением симметрии и локальным внутренним электрическим полем, а также с широким распределением по энергии потенциальных барьеров для поляризующихся областей. Аномалии наблюдаются только в медленно изменяющемся (квазистатическом) или постоянном полях.

PACS: 77.80.Fm

К сегнетоэлектрическим релаксорам относится большая группа смешанных кристаллов со структурой перовскита или вольфрамовой бронзы. В отличие от обычных сегнетоэлектриков, физические свойства которых удовлетворительно описываются теорией Ландау – Гинзбурга – Девоншира, релаксоры обладают следующими особенностями [1]. Структура их разупорядочена из-за того, что некоторые ионы могут занимать различные позиции, и химический состав изменяется по объему кристалла. Фазовый переход из неполярного в полярное состояние и аномалии физических свойств из-за флуктуаций состава размыты в широкой области температур (область Кюри). В этой области неоднородная макроскопическая структура представляет собой неполярную матрицу, в которую вкраплены мелкие полярные области $\sim 100 \text{ \AA}$ (нанодомены), диэлектрическая проницаемость имеет широкий слабо выраженный максимум при некоторой температуре T_m и дисперсию в низкочастотном радиодиапазоне, а петля диэлектрического гистерезиса медленно деградирует при нагревании выше T_m [2]. Значительно ниже области Кюри по температуре релаксоры похожи по структуре и свойствам на сегнетоэлектрики, а выше – на обычные диэлектрики. Релаксоры имеют высокие значения пьезо-, пироэлектрических и электрооптических характеристик с большой нелинейностью и широкие перспективы применения в пьезотехнике, электронике, нелинейной оптике [1] и голографии [3].

Диэлектрические свойства релаксоров исследовались, как правило, в переменных электрических полях с частотой $\sim 100 \text{ Гц}$ [1,2]. В настоящем сообщении приводятся результаты измерения поляризации P в медленно изменяющемся (квазистатическом) поле E , позволяющие получить представление об эволюции долгоживущих метастабильных состояний в кристаллах этого типа.

Измерения проводились прецизионным электрометрическим методом с помощью равноплечего моста с чувствительностью по напряжению 20 мкВ , по электрическому

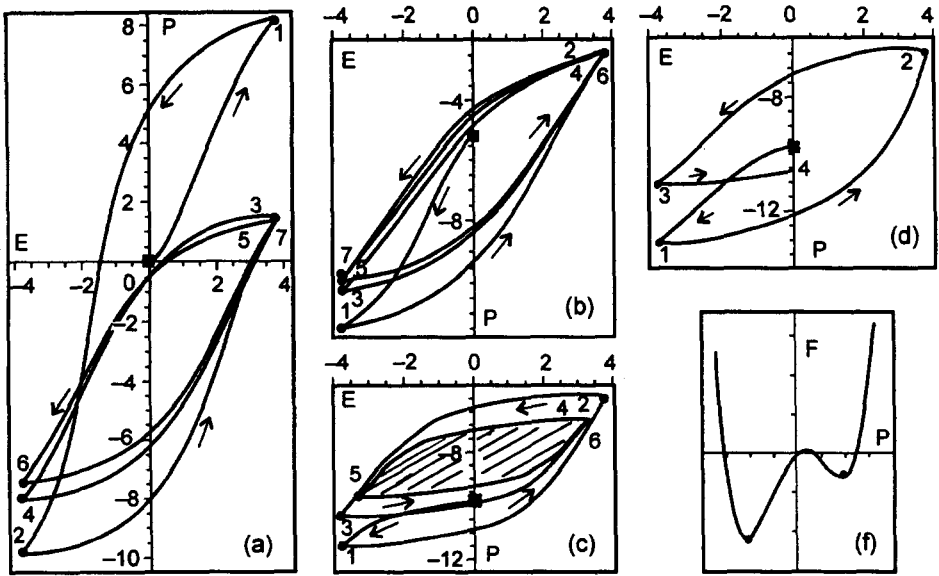
заряду – $4 \cdot 10^{-6}$ мкКл. Компенсация напряжения в диагонали моста осуществлялась программным способом на персональном компьютере типа IBM PC и периферийных управляемых блоках с шагом 0.15 мВ. Поляризация P регистрировалась в режиме реального времени с непрерывной записью на экране компьютера [4]. Электрическое поле E в интервале $0 \div 300$ В подавалось от источника напряжения Б5-50 с изменяемой полярностью выхода, управляемого программным блоком. Установка позволяет снимать последовательно несколько циклов переполяризации образца с шагом, кратным 1 В, и промежутком времени, кратным 1 с. Максимальное количество шагов – 1200. Величину шага по напряжению, его длительность и максимальное значение напряжения можно менять в процессе эксперимента.

Для исследования выбран монокристалл $\text{Sr}_{0.61}\text{Ba}_{0.39}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (SBN) с двойным легированием 0,44 мол% La и 0,023 мол% Се, выращенный методом Чохральского в ИОФ РАН [5]. Введение Се требовалось для параллельных исследований фоторефрактивных эффектов у этого кристалла, как наиболее перспективного материала для динамической голографии [3]. Кристалл имеет наименьшее из всех известных аналогичных материалов значение температуры $T_m = 37^\circ \text{C}$ максимума диэлектрической проницаемости. Поэтому ожидаемое у релаксоров аномальное поведение P вблизи T_m у этого кристалла более доступно для электрометрической регистрации благодаря относительно высокому электросопротивлению, $\sim 10^{13}$ Ом при 0°C .

Исследуемые образцы – шлифованные пластины полярного Y-среза кристалла размером $2.5 \times 3 \times 0.7$ мм. Большие грани покрывались серебряной пастой. Температура образца стабилизировалась в термостате с точностью не менее 0.03 К. Перед каждым измерением образец перегревался выше T_m , а затем охлаждался до заданной температуры.

Квазистатические петли диэлектрического гистерезиса зависимости P от E при нескольких повторениях полного цикла изменения поля для трех температур приведены на рисунке. Время регистрации одного цикла – 1 ч. Начало процесса переполяризации отмечено черными квадратами. Первая петля (рисунок а) соответствует случаю, когда направления индуцируемой полем E поляризации P в начале процесса и начальной поляризации P_0 (униполярности) противоположны ($P_0 < 0$), а три другие петли (рисунки b, c, d) – случаю, когда эти направления совпадают. В отличие от петли обычного однородного сегнетоэлектрика, эти петли имеют одну общую особенность – несовпадения значений P в начале и в конце полного цикла изменения E и траекторий P для различных циклов. Граничные значения P при максимальных $E = \pm E_{max}$ отмечены на рисунке черными кружками, а их последовательность во времени – цифрами. Особенно отчетливо эта особенность выражена для первых циклов. При многократном их повторении траектории P сближаются и сливаются в одну общую, и петли принимают привычный вид, регистрируемый при быстром многократном периодическом изменении E [2]. При этом амплитуда P существенно уменьшается, а петля смещается в сторону ненулевых P , выявляя тем самым униполярность, присущую образцу в состоянии равновесия. При понижении температуры уменьшается амплитуда P и увеличиваются ширина петли и униполярность. При уменьшении амплитуды E амплитуда P также уменьшается, но петля практически не изменяет формы (заштрихована на рисунке с).

Своеобразие квазистатических петель гистерезиса кристалла находит простое объяснение и является, по-видимому, прямым подтверждением предложенных ранее



Петли гистерезиса зависимости поляризации P (мкКл/см²) от электрического поля E (В/см) для кристалла SBN. а, б - $T = 274$; с - 250; d - 236 К; f - схематическое изображение локальной свободной энергии F как функции P

представлений об особенностях макроскопической полярной структуры релаксоров. Неупорядоченное распределение Sg по двум неэквивалентным катионным узлам [1] должно приводить к градиенту их концентрации, а также к локальному понижению симметрии и внутреннему электрическому полю E_i . В результате локальная свободная энергия $F = -\alpha P^2 + \beta P^4 - (E_i + E)p$ должна быть асимметричной двухминимумной функцией P [2]. Из-за случайных направления и величины E_i глубина минимумов также случайная величина. На рисунке f показан пример локальной F , когда $E_i < 0$. При $E_i > 0$ глубокий и мелкий минимумы меняются местами. Если направления E_i и внешнего поля E совпадают, уменьшается величина барьеров, разделяющих мелкие минимумы от глубоких, и процесс поляризации из локальных метастабильных в стабильные состояния ускоряется. Если направления E_i и внешнего поля E противоположны, этот процесс замедляется и поляризация в обратном направлении начинается при $|E| > |E_i|$. Полная реполяризация всего кристалла в знакопеременном поле E возможна только в том случае, когда $|E| > |E_i|$ во всех точках его объема. Очевидно, что в исследованном нами кристалле SBN реализуется следующая ситуация. Метастабильные и стабильные состояния являются, во-первых, долгоживущими из-за больших разделяющих их барьеров, и, во-вторых, времена жизни этих состояний распределены в очень широком интервале значений. В итоге кристалл при $E = 0$ долгое время находится в смешанном состоянии, в котором одна его часть является метастабильной, а другая - стабильной. Поле E обоих знаков переводит некоторые области в стабильные состояния с $P > 0$ и $P < 0$. Объем таких областей растет с ростом E . Обратный переход их в прежние состояния из-за больших барьеров при тех же амплитудах E практически невозможен, поэтому они не участвуют в дальнейшем процессе реполяризации, в которую дает вклад только меньшая часть областей, где $|E| > |E_i|$. В результате петли диэлектрического гисте-

резиса принимают аномальный вид, показанный на рисунке. Мерой относительного объема областей, не участвующих в дальнейшей переполаризации, может являться величина разности значений поляризации после завершения цикла изменения E (например разность P между точками 1 и 3 первого цикла). При охлаждении кристалла растут все барьеры, и, следовательно, при той же амплитуде поля уменьшается доля областей, участвующих в переполаризации. При нагревании барьеры уменьшаются, и стабильное поляризованное состояние кристалла легко стирается.

Более детальные сведения о величине барьеров и их распределении по энергиям можно получить из данных регистрации релаксации P при резком включении и выключении постоянного электрического поля E . Наши предварительные исследования приводят к следующим выводам. При любом значении E , как меньше, так и больше полуширины петли, изменение поляризации ΔP сначала всегда идет скачком (надбарьерный процесс без четко определенного коэрцитивного поля), а затем по термоактивационному механизму, следуя, как и у обычных сегнетоэлектриков, универсальному степенному закону $\Delta P \sim (1 + t/a)^n$, где t – время, а n – параметры, зависящие от E и температуры. По данным $\Delta P(t)$ можно найти равновесную поляризацию P_e и в приближении независимости центров релаксации восстановить непрерывный спектр распределения барьеров по энергии [4]. У обычных сегнетоэлектриков P при любом малом поле E релаксирует к значению $P_e = P_s = \text{const}$, а при выключении E – к $P_e = 0$ [1]. У кристалла SBN в области Кюри всегда $P_e \neq \text{const}$ и тем больше, чем больше E , как при поляризации, так и при деполяризации. Такая зависимость должна сохраняться вплоть до достижения некоторого критического поля, насыщающего поляризацию, величина которого, по-видимому, велика. При повышении температуры спектры распределения барьеров по энергии смещаются к меньшим ее значениям, уменьшаются также скачок ΔP и равновесная P_e . Времена релаксации P для SBN по нашим данным ~ 1 мин и больше. Не удивительно, что обнаруженные аномалии поляризации не могли проявиться при быстрых изменениях поля с частотой ~ 100 Гц в [2].

Приведенные выше данные свидетельствуют о том, что кристаллы SBN в широкой области Кюри, строго говоря, не являются сегнетоэлектриками, поскольку у них отсутствуют четко определенные значения коэрцитивного поля и равновесной поляризации. По-видимому, аналогичные особенности поляризации присущи всем соединениям, получившим название “сегнетоэлектрические релаксоры” и представляющим пример ярко выраженной неэргодической системы.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект # 99-02-17303).

-
1. М.Лайнс, А.Гласс, *Сегнетоэлектрики и родственные им материалы*, М.: Мир, 1981. (M.E.Lines and A.M.Glass, *Principles and Application of Ferroelectrics and Related Materials*, Clarendon Press, Oxford, 1977).
 2. L.E.Cross, *Ferroelectrics* **76**, 241 (1987).
 3. F.Micheron, C.Mayeux, and J.C.Trotier, *Appl. Optics* **13**, 784 (1974).
 4. В.В.Гладкий, В.А.Кириков, С.В.Нехлюдов, Е.С.Иванова, *ФТТ* **39**, 11, 2046 (1997).
 5. L.I.Ivleva, N.V.Bogodaev, N.M.Polozko, and V.V.Osiko. *Optical Materials* **4**, 168 (1995).