

## ОСОБЕННОСТИ КИНЕТИКИ ПОЛЯРИЗАЦИИ РЕЛАКСОРНОГО СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКА

*В. В. Гладкий\*, В. А. Кириков, Т. Р. Волк*

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

*Л. И. Ивлева*

*Научный центр лазерных материалов и технологий  
Института общей физики Российской академии наук  
117942, Москва, Россия*

Поступила в редакцию 8 февраля 2001 г.

На примере кристаллов SBN, легированных ионами редкоземельных элементов, показано, что релаксорные сегнетоэлектрики имеют ярко выраженные аномалии, проявляющиеся в несовпадении траекторий нескольких первых циклов петель диэлектрического гистерезиса, в отсутствии однозначного коэрцитивного поля и в других особенностях кинетики поляризации и деполяризации. Аномалии связаны со структурным беспорядком кристаллов, со случайным распределением внутреннего электрического поля и наблюдаются только в постоянных и квазистатических электрических полях. Проведен феноменологический анализ термоактивационных стадий релаксации поляризации. Восстановлены спектры распределения потенциальных барьеров по энергии для центров релаксации в приближении их независимости. Отмечается существенная роль электропроводности в формировании гигантских барьеров.

PACS: 77.80.Fm

### 1. ВВЕДЕНИЕ

Релаксорные сегнетоэлектрики (релаксоры) — твердые оксидные растворы со структурой перовскита [1–3] или вольфрамовой бронзы [2–4]. Наиболее изученными представителями последних являются кристаллы  $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$  (SBN) с концентрациями Sr в интервале  $0.75 \geq x \geq 0.25$  [4]. Характерной особенностью релаксоров является существенное разупорядочение структуры, обусловленное различными причинами. Например, в SBN атомы Ba и Sr заполняют лишь 5/6 базисных позиций и статистически распределены по двум имеющимся структурным каналам [5]. В отличие от обычных однородных сегнетоэлектриков фазовый переход в поляризованное состояние и аномалии физических свойств в релаксорах размыты в широкой области температур (область Кюри). Например, функция диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  имеет пологий максимум и

заметную частотную дисперсию при некоторой температуре  $T_m$  [1–3].

Для релаксоров характерны высокие значения диэлектрических, пьезо-, пироэлектрических, электро- и нелинейно-оптических характеристик с большой нелинейностью и слабыми температурными зависимостями благодаря размытию фазовых переходов. По этой причине релаксоры перспективны для применений в оптике и пьезотехнике. Привлекательным в этих материалах является также возможность варьирования их свойств при изменении химического состава. В частности, в кристаллах SBN при увеличении концентрации Sr [2–4] и легировании примесями редкоземельных элементов [6–8] существенно снижается температура  $T_m$ , увеличивается ряд практически важных параметров, а характерные для релаксора свойства становятся более выраженными. Кристаллы SBN находят определенные практические применения, например в голографии [9], поскольку при легировании Ce, Cr, Co они приобретают хорошую чувствительность к записи

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

и высокие константы связи («коэффициенты усиления») световых волн при многоволновых взаимодействиях. Кристаллы SBN с некоторыми редкоземельными примесями перспективны также для пьезотехники [6, 8]. Одной из новых возможностей применения SBN является преобразование оптических частот в режиме квазифазового синхронизма на регулярных доменных структурах [10–12].

Общим недостатком всех релаксоров, в частности SBN, является невозпроизводимость свойств и их ухудшение в результате приложения внешних воздействий и прежде всего электрического поля. В связи с этим важное значение приобретает детальное исследование процессов поляризации. Диэлектрические свойства релаксоров исследовались ранее в переменных электрических полях [1–3]. В настоящей статье приводятся результаты измерения поляризации в постоянных и медленноменяющихся (квазистатических) полях, позволяющих учесть вклад долгоживущих метастабильных состояний, присутствующих во всем неоднородным структурам [13]. Наши предварительные данные для одного состава SBN показали [7, 14], что процессы поляризации весьма специфичны в релаксорах и не могут быть описаны в рамках традиционных представлений о них в обычных однородных сегнетоэлектриках. Цель настоящей работы — сравнительный экспериментальный анализ кинетики поляризации кристаллов с различными релаксорными свойствами и модельного однородного сегнетоэлектрика триглицинсульфата (TGS).

## 2. КРИСТАЛЛЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для выявления связи наблюдаемой специфики поляризации с релаксорными характеристиками выбраны два образца монокристалла SBN с концентрацией Sr 0.61 ат.%, легированные различными примесями редкоземельных металлов, позволяющими регулировать степень размытия фазового перехода и значения электрической проводимости. Базисный состав SBN является конгруэнтным и обладает наилучшим оптическим качеством по сравнению с другими кристаллами SBN [4]. Кристаллы выращены с использованием модифицированной методики Степанова в НЦЛМиТ ИОФ РАН [15]. Один образец, SBN:(La+Ce), легирован 1 вес.% La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и 0.1 вес.% Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в расплаве (концентрации примесей в кристалле составляют 0.44 ат.% La и 0.023 ат.% Ce по данным измерения на микроанализаторе Camebax);

другой образец, SBN:Nd, легирован 0.5 вес.% Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (концентрация примеси в кристалле по грубым оценкам составляет 0.7–0.8 ат.% Nd).

Выбор типа легирования для исследуемых кристаллов определялся возможностью контролировать температуру фазового перехода и степень его размытия при введении редкоземельных примесей [8]. Кристалл SBN:(La+Ce), который благодаря высоким значениям электрооптических коэффициентов и коэффициентов усиления света перспективен для динамической голографии [16], имеет наиболее размытый максимум  $\epsilon$  при сравнительно низкой температуре  $T_m = (310–314)K$  [7, 8]. Поэтому ожидаемое аномальное поведение поляризации вблизи  $T_m$  более доступно для исследований с помощью используемой нами прецизионной электрометрической регистрации благодаря относительно высокому электросопротивлению (которое, как известно, растет с уменьшением температуры). В кристалле SBN:Nd температура  $T_m = 340 K$  выше, а электросопротивление ниже, чем у первого кристалла, что дает возможность оценить влияние свободных носителей заряда на процессы поляризации. Интерес к исследованию этого состава обусловлен тем, что в нем обнаружен эффект самоудвоения частоты генерации, возбуждаемой на ионах Nd<sup>3+</sup>, на сегнетоэлектрических микродоменах [12].

Исследуемые образцы — шлифованные пластины полярного  $z$ -среза кристаллов размером  $2.5 \times 3 \times 0.7$  мм<sup>3</sup>. Большие грани покрывались серебряной пастой. Температура образцов выдерживалась в криостате с точностью не менее 0.03 K.

Поляризация кристаллов  $P$  измерялась прецизионным компенсационным электрометрическим методом. Основной элемент схемы измерения — равноплечий мост. В одном его плече находится образец, во втором — эталонная емкость  $C$ , в третьем и четвертом — низкоомные источники постоянных напряжений  $V$  и  $v$ , подаваемых соответственно на образец и емкость  $C$ . В диагональ моста включается нуль-индикатор — электрометр В7-29. При балансировке моста напряжение на электрометре становится равным нулю, а плотность электрического заряда  $Q$  на электродах образца площадью  $S$  в момент времени  $t$  равна

$$\sigma(t) = \frac{Q(t)}{S} = \frac{Cv(t)}{S} = P(t) + \frac{E}{\rho} t, \quad (1)$$

где  $E = V/d$ ,  $d$  — толщина образца,  $\rho$  — удельное электрическое сопротивление. Если  $\rho$  велико и вторым членом в (1) можно пренебречь, то изменение заряда  $\sigma(t)$  со временем полностью связано толь-

ко с изменением  $P(t)$ . В хороших диэлектриках с большим  $\rho$  это условие выполняется, поэтому поправок на влияние электропроводности практически не требуется.

Максимальная чувствительность моста по напряжению равна 20 мкВ, по заряду составляет  $2 \cdot 10^{-9}$  мкКл (при  $C = 10$  пкФ). Компенсация напряжения в диагонали моста осуществлялась программным способом на персональном компьютере и периферийных управляемых блоках. Зависимость компенсационного напряжения  $v(t)$  воспроизводилась на мониторе в режиме реального времени. Подробное описание всей установки приводится в [13].

Поляризация  $P$  регистрировалась в следующих трех режимах измерения: при непрерывном охлаждении и нагревании кристаллов в поле  $E = 0$  (пироэлектрический эффект), в переменном квазистатическом поле  $E$  при  $T = \text{const}$  (диэлектрический гистерезис), в присутствии или отсутствии поля  $E = \text{const}$  при  $T = \text{const}$  (релаксация поляризации). При измерении пироэлектрического эффекта скорость изменения температуры составляла 0.3 град/мин. При измерении диэлектрического гистерезиса напряжение  $V$ , изменяющееся в интервале  $+300 \div -300$  В, подавалось от источника Б5-50, управляемого программным блоком. Снималось несколько циклов переполяризации с шагом кратным 1 В и промежутком времени кратным 1 с; максимальное количество шагов составляло 1200. При измерении кинетики поляризации и деполяризации регистрация изменения  $P$  проводилась через интервалы времени от 0.25 до 1 мин.

Электросопротивление  $R$  оценивалось при больших временах, после того как релаксация  $P$  практически останавливалась и зависимость заряда  $Q$  от времени представляла собой прямую линию,  $dQ/dt = V/R$ . Все измерения проводились с неполяризованными кристаллами: образцы нагревались выше  $T_m$ , а затем охлаждались до заданной температуры в поле  $E = 0$ .

### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

*3.1. Пироэлектрический эффект и диэлектрический гистерезис в релаксорных сегнетоэлектриках.* Температурные зависимости  $\epsilon$  образцов в переменном поле с частотой 1 кГц приведены на рис. 1. Видно, что максимум  $\epsilon$  для SBN:(La+Ce) меньше, а размытие фазового перехода больше, чем для SBN:Nd. Этот факт, а также заметная частотная дисперсия температуры  $T_m$  максимума  $\epsilon$  в SBN:(La+Ce) [7, 8] свидетельствуют о более выраженных релаксорных

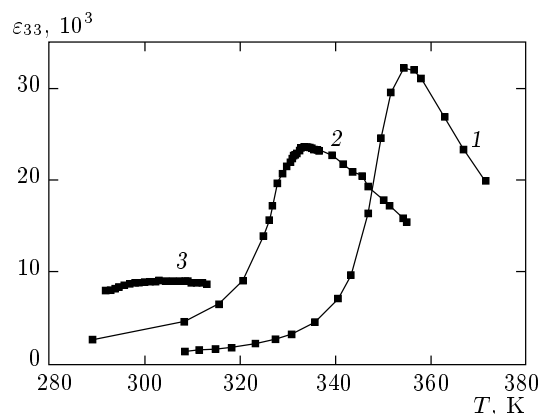


Рис. 1. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости  $\epsilon_{33}$  нелегированного (1) и легированных Nd (2), La, Ce (3) кристаллов SBN. Частота измерения 1 кГц

свойствах этого состава. На рисунке 2 приведены зависимости приращения  $\Delta P$  от температуры в неполяризованных кристаллах SBN:(Ce+La) и SBN:Nd. Цифры у точек кривых отмечают последовательность изменения температуры и поляризации со временем. Зависимости  $\Delta P(T)$  на рис. 2 коррелируют с  $\epsilon(T)$  на рис. 1: первый релаксор характеризуется размытым максимумом  $\epsilon$  и плавным изменением  $\Delta P$  при  $T < T_m$ , тогда как во втором кристалле более отчетливый максимум  $\epsilon$  при  $T_m$  согласуется с относительно резким изменением  $\Delta P$ . Нетрудно проверить, что  $\Delta P$  с температурой изменяется параболически:  $\Delta P = 0.18(\theta - T)^{1/2}$  (вставка на рис. 2б). Температура  $\theta = 317$  К несколько ниже  $T_m$ , что связано, по-видимому, с хорошо известной низкочастотной дисперсией  $\epsilon$  [2].

Наблюдаемый в неполяризованных кристаллах пироэлектрический эффект (рис. 2) свидетельствует прежде всего об униполярности образцов, т. е. о неравенстве объемов областей со взаимно противоположными направлениями спонтанной поляризации  $P_s$ . Для более выраженного релаксора SBN:(Ce+La) униполярность значительно выше (рис. 2а). Зависимости  $\Delta P(T)$  при охлаждении и нагревании не совпадают, причем величина этого температурного гистерезиса зависит от скорости изменения температуры. Это иллюстрируется релаксацией значения  $\Delta P$  от точки 4 до 5 при некоторой фиксированной температуре на рис. 2б (вставка). Релаксация  $\Delta P$  свидетельствует о формировании в кристаллах после охлаждения долгоживущих метастабильных состояний. Подробнее этот вопрос рассмотрен ниже.

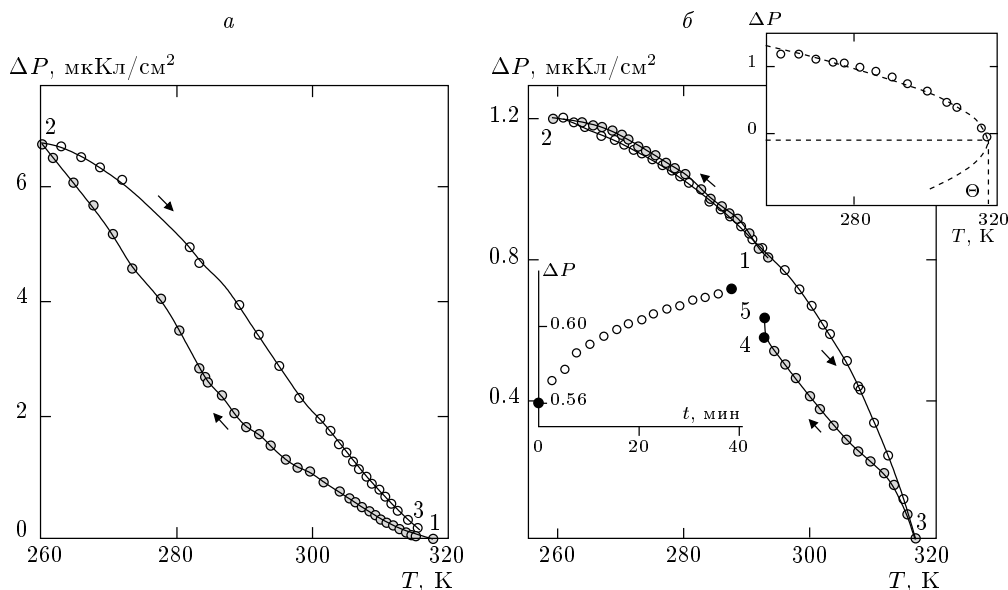


Рис. 2. Измерение поляризации  $\Delta P$  при охлаждении и нагревании кристаллов SBN (La+Ce) (а) и SBN:Nd (б) в поле  $E = 0$ . На вставках — релаксация  $\Delta P$  от точки 4 до точки 5 и парабола  $\Delta P(T)$

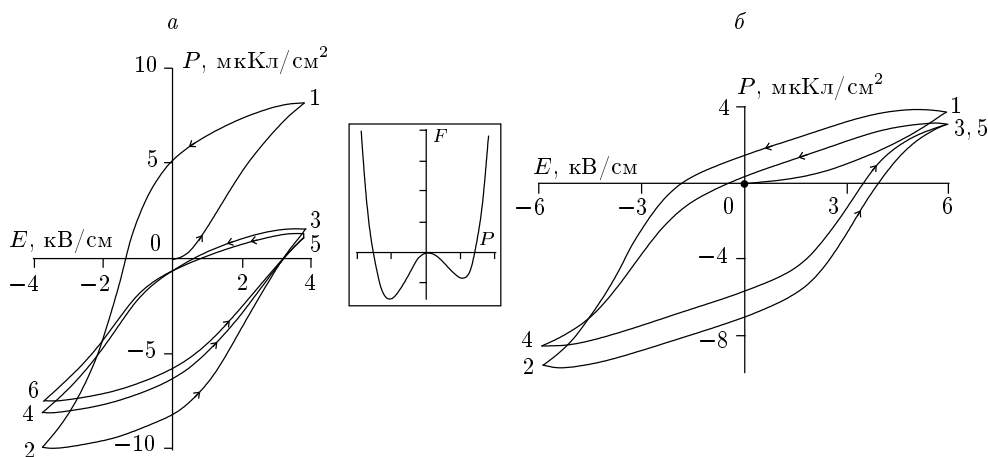


Рис. 3. Петли диэлектрического гистерезиса SBN:(La+Ce) (а) и SBN:Nd (б). Цифры у кривых отмечают последовательность изменения поляризации  $P$ . На вставке — схематическое изображение локальной функции свободной энергии  $F$  как функции  $P$

Квазистатические петли диэлектрического гистерезиса релаксоров приведены на рис. 3. Черные кружки — начало процессов реполяризации. Цифры у кривых — последовательность изменения  $P$ . В отличие от обычных однородных сегнетоэлектриков первые циклы петель — незамкнутые и несовпадающие кривые с уменьшающейся амплитудой  $P$ . Через несколько циклов уменьшение амплитуды  $P$  практически прекращается, и все последующие траектории  $P$  совпадают, т. е. становятся воспроизводимыми и петли принимают привычный вид. Видно, что эти

аномалии низкочастотной реполяризации больше у первого кристалла, имеющего, как отмечено выше, более выраженные другие релаксорные свойства.

Необычная форма петель — прямое подтверждение предложенных ранее представлений об особенностях полярной структуры релаксоров [3] и может быть феноменологически объяснена следующим образом. Разупорядочение определенных ионов по различным позициям в структуре (например, в SBN разупорядочение Ва и Sr по двум катионным позициям [4, 5]) должно приводить к градиенту их кон-

центрации, локальным внутренним электрическим полям  $E_i$  и, как следствие, к понижению локальной симметрии. Локальная свободная энергия для такой системы будет асимметричной двухминимумной функцией поляризации,

$$F = -\alpha P^2 + \beta P^4 - (E_i + E)P, \quad (2)$$

где  $E$  — внешнее поле [2, 3]. На вставке рис. 3 схематически показана  $F$  для  $E_i + E < 0$ . Поле  $E_i$ , глубина минимумов и потенциальные барьеры между ними — случайные величины, которые распределены по объему кристалла в широком интервале значений. При  $E = 0$  различные области кристалла находятся в стабильных или в метастабильных состояниях, отвечающих соответственно глубокому и мелкому минимумам  $F$  как с  $P > 0$ , так и с  $P < 0$ . В переменном поле определенной амплитуды  $E$  могут наблюдаться переходы некоторых областей кристалла в стабильные состояния, поскольку присутствие поля способствует понижению барьеров и ускорению релаксации. Обратный процесс практически невозможен до тех пор, пока  $|E| \leq |E_i|$ . В результате эти области не участвуют в дальнейшем процессе переполяризации и амплитуда  $P$  уменьшается. Мерой относительного объема не участвующих («замороженных») областей может являться разность значений  $P$  в начале и в конце цикла изменения  $E$ . Например, на рис. 3а относительный объем «замороженных» областей составляет величину примерно 40%. Качественно сходные результаты были получены при исследовании SBN в импульсных полях [8]. При понижении температуры или уменьшении поля  $E$  увеличиваются все потенциальные барьеры и уменьшается амплитуда изменения  $P$  [7]. Полная воспроизводимая переполяризация всего объема кристалла возможна только в поле  $E$ , большем максимального  $E_i$  в образце, значение которого, по-видимому, велико.

**3.2. Релаксация поляризации в релаксорных сегнетоэлектриках.** Более полную информацию о структуре барьеров можно получить в результате анализа релаксации поляризации  $P$  в различных постоянных полях  $E$ . Напомним, как выглядит такая релаксация в обычном однородном сегнетоэлектрике, у которого везде  $E_i = 0$ ,  $F$  в (2) — симметричная функция  $P$  при  $E = 0$ , спонтанная поляризация  $P_s = (\alpha/2\beta)^{1/2}$ , а коэрцитивное поле  $E_c = (2\alpha/3)[(2\alpha/3)/\beta]^{1/2}$  совпадает с полушириной петли и четко определено. При  $E > E_c$  идет быстрый лавинообразный процесс поляризации, при любом  $E < E_c$  — медленный термоактивационный процесс без начального скачка  $P$ . В обоих случаях

равновесная поляризация равна  $P_s$ , а скорость релаксации увеличивается с ростом  $E$  [2]. В качестве примера на рис. 4а показана релаксация  $P$  кристалла TGS для полей, меньших  $E_c$  [13].

Релаксация поляризации в исследуемых кристаллах SBN характеризуется принципиально другими зависимостями. При включении поля  $E$ , как меньшего, так и большего полуширины петли (т. е. формально меньшего и большего  $E_c$ ),  $P$  сначала изменяется скачком, а затем термоактивационно (рис. 4б). Скачки, наблюдаемые в широком интервале значений  $E$ , свидетельствуют об отсутствии однозначного коэрцитивного поля  $E_c$ , которое различно в различных точках кристалла. При увеличении  $E$  скачок  $P$ , конечно, увеличивается, поскольку поляризуется больший объем кристалла. Феноменологический анализ термоактивационных стадий релаксации показывает, что к релаксору также неприменимо представление об определенной равновесной поляризации  $P_e$ , так как каждому значению  $E$  соответствует некоторая предельная величина  $P_e$ , увеличивающаяся с ростом  $E$  при вовлечении в процесс поляризации других областей кристалла (рис. 4б), которые в меньших полях оставались «замороженными».

Анализ термоактивационных стадий релаксации проводился так же, как в [17], в приближении независимости центров релаксации, когда их вклад в поляризацию можно считать аддитивным. Тогда безразмерная поляризация имеет вид

$$p(t) = \frac{P_e - P(t)}{P_e - P_0} = \int_0^{\infty} f(\tau) \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) d\tau. \quad (3)$$

Здесь  $P_0$  — начальная поляризация,  $P_e$  — равновесная,  $P(t)$  — в момент времени  $t$ ,  $f(\tau)$  — нормированная функция распределения времен релаксации  $\tau$ . Функции  $\tau^2 f(\tau)$  и  $p(t)$  связаны интегральным преобразованием Лапласа.

Наши экспериментальные данные следуют степенному временному закону

$$p(t) = 1/(1 + t/a)^n. \quad (4)$$

Аппроксимация данных измерений  $P(t)$  зависимостями (3) и (4) с тремя свободными параметрами,  $P_e$ ,  $a$ ,  $n$ , проводилась методом наименьших квадратов по стандартной программе. На рис. 4а, б сплошные кривые — расчет, а кружки — эксперимент. Отклонение последних от кривых не превышает 0.5%. Существенно, что ошибки определения параметров  $P_e$ ,  $a$ ,  $n$  тем меньше, чем больше интервал времени регистрации релаксации [17]. Значения параметров для TGS и SBN:(La+Ce) приведены в табл. 1.

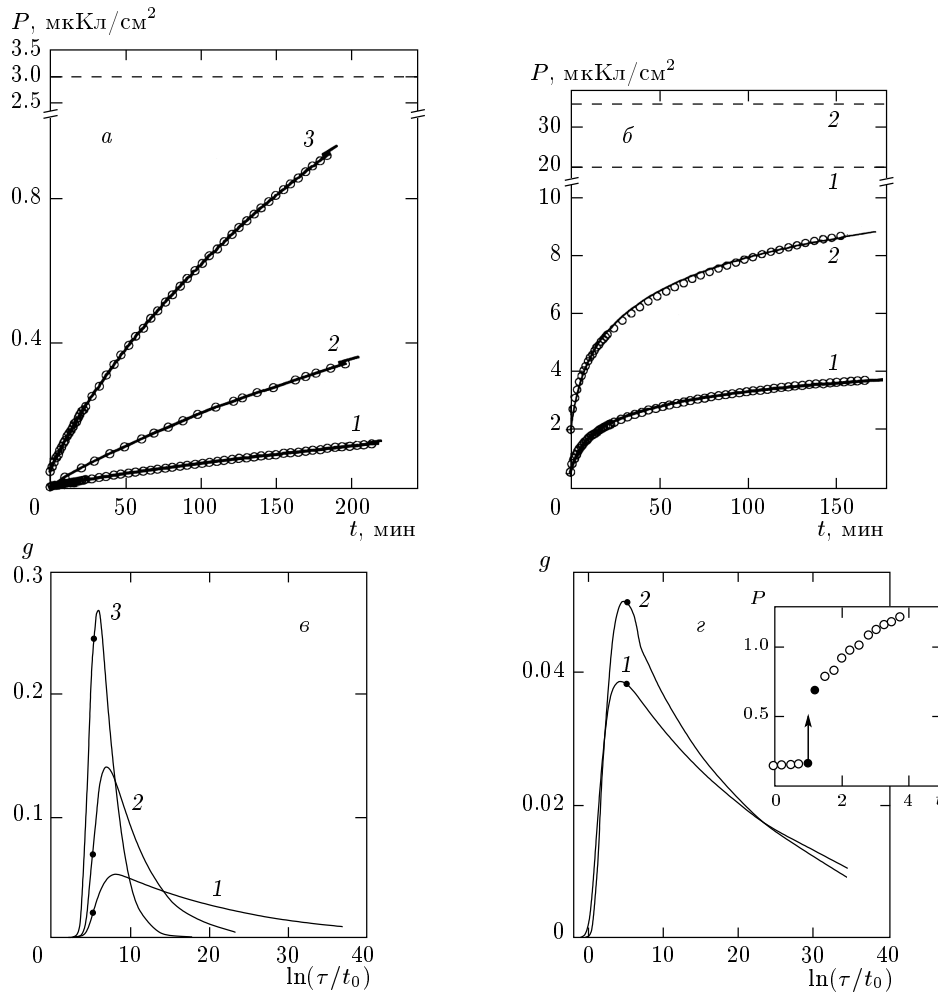


Рис. 4. Релаксация поляризации  $P$  (а, б) и спектры  $g(\ln \tau)$  (в, з) для TGS (а, в) и SBN (La+Ce) (б, з): а, в — поле  $E = 5.6$  (1), 16 (2), 25 В/см (3),  $T = 293$  К; б, з — поле  $E = 300$  (1), 600 В/см (2),  $T = 274$  К. Сплошные кривые — расчет, кружки — эксперимент. Штриховые линии — равновесные значения  $P_e$ ,  $t_0 = 1$  мин. На вставке — начало релаксации SBN в поле  $E = 300$  В/см (скачок  $P$  отмечен стрелкой)

Таблица 1. Параметры релаксации и спектров распределения  $g(\tau)$  при поляризации кристаллов TGS и SBN (La+Ce)

Кристалл	$T$ , К	$E$ , В/см	$P_e$ , мкКл/см <sup>2</sup>	$a$ , мин	$n$	$\tau_m$ , мин	$\Delta U$ , эВ	$S$
TGS	293	5.6	3.0	242.2	0.063	3800±270	0.14	0.013
		16		269.4	0.220	1225±85	0.09	0.027
		25		223.6	0.589	380±30	0.06	0.168
SBN	274	300	24.5±0.016	3.724±0.012	0.045±0.001	82.2±0.3	0.15	0.14
		400	26.97±0.019	4.35±0.013	0.038±0.001	114.5±0.4	0.16	0.11
		600	38.41±0.013	4.799±0.07	0.058±0.001	82.74±0.15	0.14	0.16

Эмпирический закон (4), по-видимому, является универсальным для неоднородных систем различного типа. Многие наблюдавшиеся ранее неэкспоненциальные зависимости являются его частными случаями. Например,  $p(t) \sim 1/t^n$  при  $t \gg a$ ,  $p(t) \sim 1 - (n/a)t$  при  $t \ll a$  [18],  $p(t) \sim 1 - n \ln(1 + t/a)$  при  $n \ll 1$  [19]. Закону (4) подчиняется также релаксация  $p(t)$  в смешанных кристаллах  $K_{1-x}Li_xTaO_3$  в состоянии стекла [20]. По сравнению с давно известным законом Кольрауша:

$$p(t) \sim \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)^\beta \quad (\beta < 1),$$

который справедлив на больших временах и для наших кристаллов, закон (4) имеет два преимущества. Во-первых, он правильно описывает релаксацию даже на малых временах. Во-вторых, при любых значениях параметров  $a$  и  $n$  ему соответствует простая функция  $f(\tau)$ .

Потенциальный барьер  $U$  для центра релаксации связан со временем  $\tau$  соотношением Аррениуса  $U = kT \ln(\tau/\tau_0)$ , где  $\tau_0$  — кинетический коэффициент. В связи с этим удобнее пользоваться вместо  $f(\tau)$  безразмерной функцией  $g(\ln \tau) = \tau f(\tau)$ , характеризующей распределение  $\ln \tau$  или распределение барьеров по энергии  $U$ . Для закона (4) эта функция имеет вид [21]

$$g = \frac{1}{\Gamma(n)} \left(\frac{a}{\tau}\right)^n \exp\left(-\frac{a}{\tau}\right), \quad (5)$$

где  $\Gamma(n)$  — гамма-функция.

Максимум  $g(\ln \tau)$  находится при  $\tau_m = a/n$ . При медленной релаксации,  $n \ll 1$ , весь спектр смещается к большим значениям  $U$  и  $\tau$ , ширина его возрастает, а максимум уменьшается. За меру ширины спектра можно принять разность

$$\Delta(\ln \tau) = \ln \tau_2 - \ln \tau_1$$

или

$$\Delta U = kT \ln(\tau_2/\tau_1),$$

где  $\tau_2, \tau_1$  — времена релаксации  $\tau$ , соответствующие точкам перегиба на кривой спектра  $g(\ln \tau)$ , в которых  $d^2g/d(\ln \tau)^2 = 0$ . Тогда, пользуясь выражением (5), получим

$$\Delta U = 2kT \ln \frac{(2n+1) + (4n+1)^{1/2}}{2n}$$

или

$$\Delta U = -2kT \ln n \quad \text{при } n \ll 1.$$

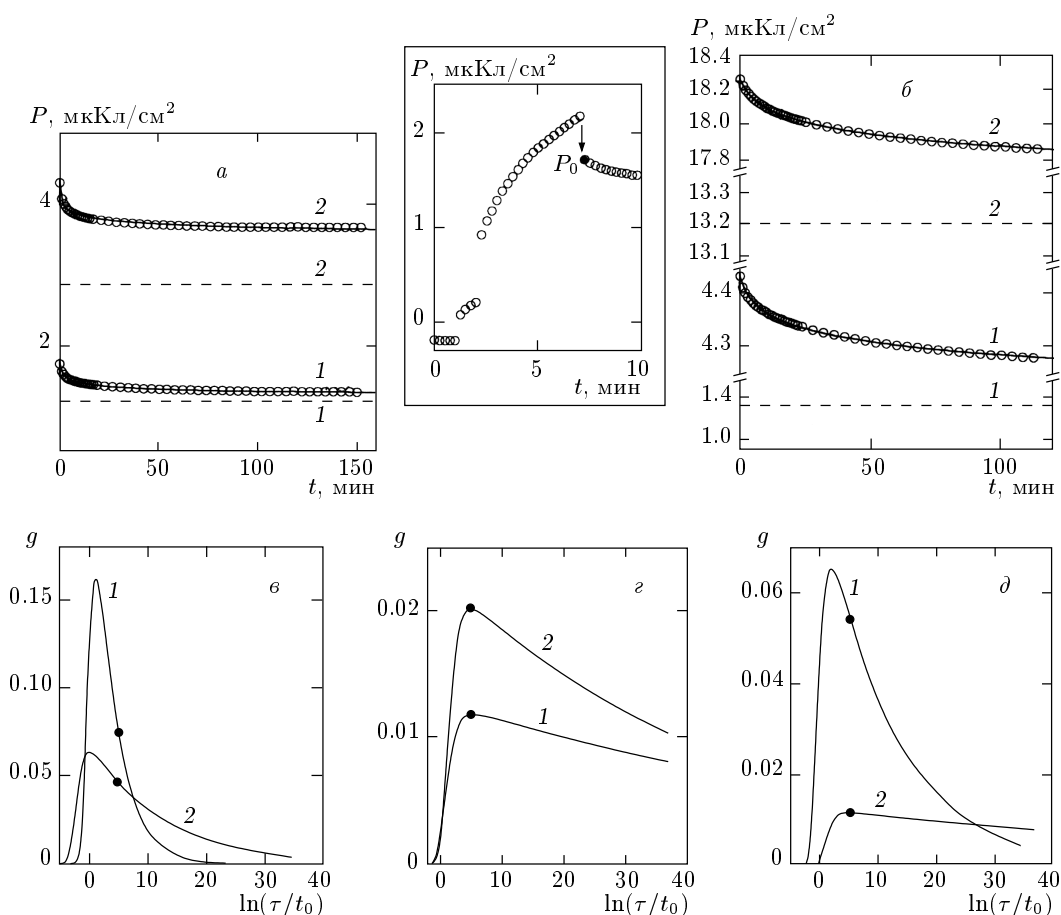
Точки на спектрах рис. 4 соответствуют значениям  $\tau$ , равным временам регистрации релаксации

$t_{max}$ . При  $\tau > t_{max}$  спектры — результат экстраполяции экспериментальных данных на большие времена. Например, при  $\ln(\tau/t_0) = 10$  ( $t_0 = 1$  мин)  $\tau = 15$  суток, при  $\ln(\tau/t_0) = 30$   $\tau = 10$  лет. Очевидно, что доля регистрируемых в эксперименте процессов релаксации, равная площади  $S$ , ограниченной кривой  $g(\ln \tau)$  до точки  $\ln(t_{max}/t_0)$ , как правило, невелика. Параметры спектров и площади  $S$  приведены в табл. 1.

Различие спектров  $g(\ln \tau)$  для TGS и релаксатора SBN очевидно. При увеличении поля  $E$ , не превышающего полуширины петли гистерезиса, спектр  $g$  для TGS монотонно смещается к малым  $\tau$  и резко сужается, демонстрируя тенденцию к одновременному сближению и уменьшению энергий  $U$  всех барьеров при приближении  $E$  к  $E_c$  (рис. 4б). Для SBN такой четкой зависимости  $g$  от  $E$  нет (рис. 4г): спектры для двух различных значений  $E$  практически совпадают. Этот факт является следствием того, что для используемого интервала значений  $E$  поляризации, как отмечалось выше, принимает участие только часть всего кристалла, которая, конечно, увеличивается с ростом  $E$ , но вклад медленных процессов при этом для различных  $E$  может случайно оказаться практически одинаковым.

*3.3. Влияние электропроводности на процессы релаксации поляризации.* При медленных процессах измерения должен быть заметным вклад  $\Delta Q$  электропроводности в регистрируемый заряд. Вклад  $\Delta Q$  и удельное сопротивление  $\rho$  можно оценить, если разделить линейную и нелинейную составляющие релаксации заряда  $Q$ . Для кристаллов SBN:(La+Ce) и SBN:Nd такие оценки дают соответственно  $\rho = 2 \cdot 10^{13}$  Ом·см и  $5 \cdot 10^{11}$  Ом·см,  $\Delta Q = Et/\rho = 0.03$  мкКл/см<sup>2</sup> и  $0.7$  мкКл/см<sup>2</sup> при включении поля  $E = 600$  В/см на 15 мин при  $T = 273$  К. Видно, что для первого кристалла вклад электропроводности  $\Delta Q$  по сравнению с регистрируемой поляризацией  $P$  мал, а для второго — достаточно велик (см. рис. 3). Данные измерения поляризации на рис. 3 и 4 получены с учетом поправок на проводимость. Для второго кристалла кривые релаксации поляризации не приводятся и не анализируются из-за большой ошибки, возникающей из-за электропроводности при разделении линейной и нелинейной составляющих регистрируемого электрического заряда.

Роль электропроводности в формировании потенциальных барьеров для центров релаксации отчетливо проявляется в процессах деполяризации. В этом случае внешнее поле  $E = 0$ , поэтому отсутствует сквозная проводимость, маскирующая релак-



**Рис. 5.** Деполяризация (*a, б*) и спектры  $g(\ln \tau)$  (*в, г, д*) для SBN (La+Ce) (*a, в*) и SBN:Nd (*б, г*): *a, в* — поляризующее поле  $E = 500$  (1), 800 В/см (2); *б, г* — поле  $E = 1000$  (1), 2000 В/см (2). Сплошные кривые — расчет, кружки — эксперимент. Штриховые линии — равновесные значения  $P_e$ ,  $T = 274$  К,  $t_0 = 1$  мин; *д* — спектры SBN: (La+Ce) (1) и SBN:Nd (2), восстановленные для  $E = 1000$  В/см соответственно при температурах 243 К и 273 К. На вставке — начало деполяризации SBN: (La+Ce) при выключении поля  $E = 500$  В/см (скачок  $P$  отмечен стрелкой)

сацию, регистрацию и анализ которой можно провести с достаточно высокой точностью. Кристаллы поляризовались в различных электрических полях  $E$  в течение 5 мин. Затем поле отключалось и регистрировалась деполяризация (рис. 5, вставка). Так же, как при поляризации, изменение  $P$  после скачка следует степенному временному закону (4). Точки на кривых — экспериментальные данные, сплошные кривые — расчет. Штриховые линии — равновесные значения  $P_e$ . Чем больше величина  $E$ , тем больше значение  $P_e$ . Точки на спектрах  $g(\ln \tau)$  соответствуют моменту времени, до которого проводилась регистрация деполяризации.

Для кристалла SBN:Nd спектр шире и включает гигантские времена релаксации. На рисунке 5*д* для сравнения приведены спектры для двух кристаллов SBN, полученные после предварительной поляриза-

ции в поле 1 кВ при температурах ниже температуры, при которой наблюдаются максимумы  $\epsilon$ , на 60°C. Параметры релаксации и спектров приведены в табл. 2.

В уширении спектра и появлении гигантских барьеров и времен релаксации роль свободных носителей заряда очевидна. Действительно, времена экранирования  $\tau_s = \epsilon\rho/4\pi$  равны  $\tau_s = 1000$  мин и  $\tau_s = 10$  мин соответственно для SBN:(La+Ce) и SBN:Nd. За время измерений  $t = 120$  мин после предварительной поляризации процесс экранирования наблюдается только у второго кристалла. При этом происходит перераспределение пространственного заряда и возникает дополнительное внутреннее поле, увеличивающее асимметрию локальной свободной энергии  $F$ . Таким образом, экранирование в кристалле с меньшим сопротивлением способствует



Таблица 2. Параметры релаксации и спектров распределения  $g(\tau)$  при деполяризации кристаллов SBN

При- месь	$T$ , К	$E$ , В/см	$P_0$ , мкКл/см <sup>2</sup>	$P_y$ , мкКл/см <sup>2</sup>	$a$ , мин	$n$	$\tau_m$ , мин	$\Delta U$ , эВ	$S$
La, Ce	274	500	1.75	$1.217 \pm$ $\pm 0.003$	$0.82 \pm$ $\pm 0.06$	$0.273 \pm$ $\pm 0.004$	$2.98 \pm$ $\pm 0.26$	0.061	0.65
		800	4.328	$2.866 \pm$ $\pm 0.006$	$0.094 \pm$ $\pm 0.004$	$0.081 \pm$ $\pm 0.001$	$1.16 \pm$ $\pm 0.06$	0.118	0.29
Nd	273	1000	4.432	$1.312 \pm$ $\pm 0.11$	$1.998 \pm$ $\pm 0.3$	$0.012 \pm$ $\pm 0.0004$	$166.5 \pm$ $\pm 30$	0.208	0.043
		2000	18.26	$13.198 \pm$ $\pm 0.057$	$2.92 \pm$ $\pm 0.128$	$0.022 \pm$ $\pm 0.0003$	$132.7 \pm$ $\pm 7.4$	0.18	0.076

замедлению деполяризации и увеличению равновесного значения  $P_e$  (памяти кристалла); в кристалле с большим сопротивлением, SBN:(La+Ce), роль экранирования незначительна. При оценках  $\tau_s$  для статической диэлектрической проницаемости  $\varepsilon = 4\pi P/E$  использовались данные, показанные на рис. 3. Отметим также, что экранирование, по-видимому, ответственно и за большую ширину петли гистерезиса второго кристалла.

#### 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Обнаруженные аномалии кинетики поляризации и деполяризации релаксационных сегнетоэлектриков (несовпадение нескольких первых циклов петель диэлектрического гистерезиса, отсутствие однозначного коэрцитивного поля и др.) увеличиваются с усилением релаксационных свойств, являются ярко выраженными признаками и мерой структурного беспорядка этих материалов, для которых характерно наличие долгоживущих метастабильных состояний. Существенно, что аномалии проявляются поэтому только в постоянных или медленноменяющихся (квазистатических) электрических полях и ранее не отмечались, по-видимому, из-за слишком быстрых процессов измерения. Аномалии поляризации SBN могут качественно объяснить известную из литературы невозпроизводимость свойств и их ухудшение под действием полей. Результаты работы можно использовать при исследовании трансформации в электрическом поле любых физических свойств релаксоров и для контроля за состоянием их структуры, которая становится более стабильной, а экспериментальные данные воспроизводимыми после нескольких циклов медленной переполяризации.

Отметим также, что некоторые из аналогичных признаков беспорядка в менее выраженной форме можно наблюдать и в обычных однородных сегнетоэлектриках.

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

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Г. А. Смоленский, В. А. Исупов, А. И. Агррановская, ФТТ **1**, 167 (1959).  
ДАН СССР **97**, 653 (1954).
2. М. Лайнс, А. Гласс, *Сегнетоэлектрики и родственные им материалы*, Мир, Москва (1981).
3. L. E. Cross, *Ferroelectrics* **76**, 241 (1987).
4. Ю. С. Кузьминов, *Сегнетоэлектрические кристаллы для управления лазерным излучением*, Наука, Москва (1982).
5. P. B. Jamieson, S. C. Abrahams, and J. L. Bernstein, *J. Chem. Phys.* **48**, 5048 (1968).
6. R. R. Neurgaonkar, J. R. Oliver, W. K. Cory et al., *Ferroelectrics* **160**, 265 (1994).
7. В. В. Гладкий, В. А. Кириков, С. В. Нехлюдов и др., *Письма в ЖЭТФ* **71**, 38 (2000).
8. Т. Р. Волк, В. Ю. Салобутин, Л. И. Ивлева и др., ФТТ **42**, 2066 (2000).
9. G. L. Wood, W. W. Clark, M. J. Miller et al., *IEEE J. Q. E.* **23**, 2126 (1987).

10. Y. Y. Zhu, J. S. Fu, R. F. Xiao et al., Appl. Phys. Lett. **70**, 1793 (1997).
11. S. Kawai, T. Ogawa, H. S. Lee et al., Appl. Phys. Lett. **73**, 768 (1998).
12. А. А. Каминский, Х. Гарсия-Золе, С. Н. Багаев и др., КЭ **25**, 1059 (1998).
13. В. В. Гладкий, В. А. Кириков, С. В. Нехлюдов и др., ФТТ **39**, 2046 (1997).
14. В. В. Гладкий, В. А. Кириков, С. В. Нехлюдов и др., ФТТ **42**, 1296 (2000).
15. L. I. Ivleva, N. V. Bogodaev, N. M. Polozkov et al., Optical Materials **4**, 168 (1995).
16. T. Volk, Th. Woike, U. Doerfler et al., Ferroelectrics **203**, 457 (1997).
17. В. В. Гладкий, В. А. Кириков, Е. С. Иванова и др., ФТТ **41**, 499 (1999).
18. A. K. Jonscher, *Dielectric Relaxation in Solids*, Chelsea Dielectric Press Ltd, London (1983).
19. В. В. Гладкий, В. А. Кириков, Е. С. Иванова, ЖЭТФ **110**, 1 (1996).
20. F. Alberici, P. Doussineau, and A. Levelut, J. Phys. I France **7**, 329 (1997).
21. В. И. Диткин, А. П. Прудников, *Справочник по операционному исчислению*, Высш. школа, Москва (1965).