

Природа физических явлений в сегнеторелаксорах

© В.А. Исупов

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

(Поступила в Редакцию 16 августа 2002 г.)

Обсуждается состояние представлений о природе физических явлений в сегнеторелаксорах — в сегнетоэлектриках с размытым фазовым переходом. Эти явления тесно связаны с поведением полярных областей (ПО), в которых под действием тепловых флуктуаций разыгрываются релаксационные процессы, определяющие свойства кристалла. ПО взаимодействуют между собой не только электрически, но и механически, а деформированные параэлектрические прослойки между ПО играют важную роль при переходе в макромоментное состояние.

Сегнеторелаксор — это кристалл с размытым сегнетоэлектрическим фазовым переходом (РСЭФП), диэлектрическая поляризация которого в области РСЭФП имеет релаксационный характер. В настоящее время сегнеторелаксоры являются объектом многочисленных исследований. Автор же столкнулся с ними в 1951 г., когда под руководством Г.А. Смоленского выполнял дипломную работу по изучению СЭФП в твердых растворах $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x)\text{O}_3$. Тогда было найдено, что при $x \geq 0.10-0.15$ в них вместо привычного классического четкого максимума диэлектрической проницаемости $\epsilon'(T)$ в точке СЭФП наблюдается пологий максимум. Смоленский связал это с появлением в твердом растворе внутренних напряжений [1]. Однако могла быть еще одна причина этого явления — вхождение в кристаллическую решетку чужеродных ионов (Sn^{4+}) и возможность их неравномерного распределения в узлах решетки (флуктуации состава). Из-за зависимости температуры Кюри от концентрации компонентов эти флуктуации могли приводить к различным локальным температурам Кюри (T_{loc}) в разных микрообъемах кристалла и к размытию фазового перехода (ФП). (Эта точка зрения также была отражена в [1]). Однако недостаточно было просто сказать о флуктуациях состава. Величина флуктуации всегда связана с определенным объемом, и только в малом объеме она велика. В то же время для обсуждения таких макроскопических понятий, как концентрация компонентов и температура Кюри, рассматриваемые объемы должны быть достаточно велики. Нужно было решить вопрос о том, при каких объемах применение этих макроскопических понятий правомерно. Ответ был дан в работе [2]: объем области должен допускать возникновение спонтанной поляризации P_s при отсутствии P_s в окружающей среде. Было показано, что при размере такой полярной области (ПО) порядка 100 \AA температурный интервал РСЭФП имеет разумную величину. Таким образом, размытие СЭФП удовлетворительно объясняется возникновением в кристалле многочисленных ПО, окруженных параэлектрической (ПЭ) фазой, число которых при охлаждении возрастает, за счет чего растет количество сегнетоэлектрической (СЭ) фазы.

Представления о ПО позволили объяснить и другие явления при РСЭФП, так как многие свойства таких сегнетоэлектриков автоматически вытекают из малых размеров ПО (например, релаксационная диэлектрическая поляризация, обнаруженная нами у $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ (PMN) и $\text{PbNi}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ (PNN), т.е. у первых ставших известными сегнеторелаксоров [3]). Малые размеры ПО ведут к большим флуктуациям температуры ΔT в этих ПО. Если температура кристалла T примерно равна T_{loc} , из-за флуктуаций температуры в ПО локальная температура то повышается, то понижается. Поэтому ПО будут то терять, то вновь приобретать P_s (т.е. то исчезать, то появляться вновь) [4]. При этом направление P_s в возродившейся ПО может отличаться от предыдущего. Таким образом, вектор P_s может перебрасываться в другое кристаллографическое направление через состояние с нулевой поляризацией, чем и объясняется релаксационная диэлектрическая поляризация в области РСЭФП [4]. В работе [4] допускается также релаксация групп элементарных ячеек на границе ПО (практически релаксация границ ПО).

Представления о ПО позволили также объяснить, почему выше температуры максимума диэлектрической проницаемости T_m для $1/\epsilon'$ соблюдается не закон Кюри–Вейса, а квадратичный закон [5,6]

$$1/\epsilon' = A + B(T - T_m)^2. \quad (1)$$

Эта зависимость объяснена в [5,6] спецификой релаксационной поляризации в области РСЭФП, которая отличается от обычной релаксации температурной зависимостью (максимумом) числа релаксирующих элементов. Было принято, что при охлаждении число ПО меняется по гауссову закону, а энергия активации ПО, равная при T_{loc} некоторой (небольшой) величине U_0 , одинаковой для всех ПО, быстро возрастает при охлаждении подобно коэрцитивному полю сегнетоэлектрика. В результате „давноживущие“ ПО участия в релаксации уже не принимают, и релаксируют только „новорожденные“ ПО, у которых $T_{\text{loc}} \approx T$ кристалла, а энергия активации минимальна (U_0). Это ведет к максимуму числа ПО, при-

нимающих участие в поляризации вблизи РСЭФП,

$$n = C \exp \left[-\frac{(T - T_m)^2}{\sigma^2} \right], \quad (2)$$

где σ — параметр размытия ФП. После разложения экспоненты в ряд по $T - T_m$ и исключения высших степеней получено выражение типа (1) и таким образом показано, что именно максимум числа „новорожденных“ ПО является причиной квадратичной зависимости (1).

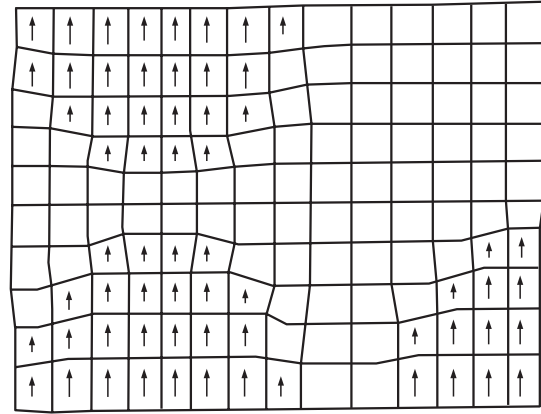
В работе [7] отмечена важная роль процессов упорядочения атомов в решетке сегнетоэлектриков с РСЭФП: при упорядочении атомов, полном или частичном, возрастает однородность вещества. Эти выводы нашли экспериментальное подтверждение в [8,9], где было обнаружено, что степень дальнего порядка атомов $B = Sc, Nb$ и Ta в $PbSc_{1/2}Nb_{1/2}O_3$ (PSN) и $PbSc_{1/2}Ta_{1/2}O_3$ (PST), меняясь при отжигах, сильно влияет на СЭФП, приводя к релаксорным свойствам при разупорядочении атомов и к четкому ФП при их упорядочении. Интерес к явлениям упорядочения атомов сильно возрос после того, как были обнаружены так называемые „спонтанные ФП из релаксорного в нормальное СЭ-состояние“, наблюдающиеся ниже T_m [10–12]. В результате в настоящее время появился богатый экспериментальный материал по сегнеторелаксорам и значительное число теоретиков взялось за его обработку. Тем не менее ряд аспектов проблемы остается пока без внимания. Цель данной работы — осветить эти аспекты.

1. Ансамбль полярных областей

Обычно сегнеторелаксоры рассматриваются как совокупность диполей, хаотически распределенных в толще кристалла. К сожалению, не всегда оговаривается природа диполей, и иногда это переупрощает описание явлений. Тем не менее в большинстве работ рассматриваются не абстрактные диполи, а конкретные ПО того или иного размера.

На размере ПО следует остановиться особо. Как уже отмечалось, размер ПО должен несколько превышать критический размер СЭ-зародыша в ПЭ-фазе. Мы предположили [2], что ПО, образующиеся при T_{clos} , имеют размер D_0 порядка 100 Å. Встает вопрос: может ли возникать ПО меньших размеров? Мы считаем, что может, но при более низких T , чем T_{clos} . Ясно, что при охлаждении отрицательная разность свободных энергий СЭ-и ПЭ-состояний, влияющая на размер ПО, возрастает по абсолютной величине. Тогда в сфере размером $D < D_0$, где при T_{clos} образования ПО не происходит, оно может оказаться возможным при некоторой $T < T_{\text{clos}}$. Таким образом, размер 100 Å не является наименьшим.

Следует отметить, что в ряде работ речь идет не о ПО, а о полярных кластерах. Однако что такое кластер обычно не поясняется, и это название приобретает неопределенный характер. По мнению автора, в большинстве случаев имеется в виду упомянутая ранее ПО.



Схематическое изображение искажения атомных плоскостей и элементарных ячеек при появлении полярных областей в сегнеторелаксорах (при тетрагональной симметрии СЭ-фазы).

Если же под „полярным кластером“ понимается нечто иное, то следовало бы указать, что именно.

Итак, ПО хаотически распределены по объему кристалла. Они возникают при различных локальных температурах Кюри, имеют разные размеры, форму, дипольные моменты, спонтанные деформации и энергии активации. Короче говоря, в области РСЭФП в кристалле существует ансамбль ПО [13,14]. Возникает вопрос: возможен ли в таком ансамбле ПО, хаотически распределенных по объему кристалла, спонтанный фазовый переход ПЭ–СЭ? До сих пор эта проблема не рассматривалась даже в упрощенном виде (без учета распределения ПО по различным характеристикам). Между тем это представляет несомненный интерес, поскольку она примыкает к проблеме спонтанных ФП из релаксорного в „нормальное СЭ-состояние“. Априори автор допускает возможность такого СЭФП, но полагает, что в отсутствие внешнего электрического поля из-за наличия механического взаимодействия между ПО, препятствующего их слиянию, для этого процесса может понадобиться бесконечное время [13,14] (см. далее).

2. Взаимодействие полярных областей

Электростатическое взаимодействие ПО с окружающей ПЭ-средой определяется зарядами на поверхностях ПО, нормальных и наклонных по отношению к вектору P_s . При этом, конечно, не только ПО воздействует на окружающую среду, но и среда воздействует на ПО, уменьшая ее дипольный момент. Что же касается электростатического воздействия ПО друг на друга, то ясно, что рассматривать его как взаимодействие элементарных диполей можно только тогда, когда ПО находятся далеко друг от друга.

Сложнее рассчитать деформационное взаимодействие. Как видно из рисунка, появление ПО создает в окружающей ПЭ-среде сложную картину нормальных и касательных напряжений. Механическое взаимодействие ПО

друг с другом зависит не только от расстояний между ПО, но и от их взаимного расположения и направления векторов их P_s . При этом между близко расположенными ПО, у которых параллельны или антипараллельны векторы P_s , образуется сильно деформированная ПЭ-прослойка (см. рисунок) [13,14]. Она препятствует слиянию ПО, имеющих параллельные спонтанные моменты, и образованию СЭ-макродоменов. Для того чтобы эти ПО слились, нужно, чтобы прослойка исчезла. Значит, сжатие в прослойке должно смениться растяжением, а растяжение — сжатием. Кроме того, в прослойке должен появиться спонтанный электрический момент; другими словами, в ней должен произойти фазовый переход ПЭ–СЭ.

Следует отметить, что при обратном процессе, когда макродоменное состояние при нагревании вновь разбивается на ПО, в тех местах, где ранее были прослойки, а теперь имеется ничем не выделенный слой СЭ-фазы, этот слой должен вернуться в ПЭ-состояние, а деформации в его пределах вновь поменяют знак.

Из вышесказанного следует, что между примыкающими друг к другу ПО существует энергетический барьер, удерживающий их от слияния и, наоборот, мешающий разбиению крупной ПО на мелкие. Ясно, что роль прослоек между ПО нужно учитывать как в процессе приложения электрического поля, так и при спонтанных ФП. К сожалению, ни в одной из работ, кроме работ автора [13,14], не учитывается наличие этих прослоек и их важная роль в поведении сегнеторелаксоров.

Очевидно, что процессы, связанные с поведением прослоек, будут иметь релаксационный характер и сильно зависеть от времени. Яркий пример таких временных зависимостей получен в работе [15]. Приложение постоянного электрического поля (2.5 kV/cm и более) к PMN при низких температурах вызывало переход в макродоменное состояние, но не сразу, а по прошествии некоторого времени. Это время (время ожидания достаточной тепловой флуктуации) было тем большим, чем меньше было поле.

Спонтанные ФП из релаксорного в нормальное СЭ-состояние следует рассматривать с тех же позиций, что и ФП в макродоменное состояние под действием поля, с тем отличием, что поле это нужно уменьшить до нуля, чтобы переход был спонтанным. В работе [14] мы поставили „спонтанность“ и „сегнетоэлектричность“ этого ФП под сомнение. Действительно, не доказано, что образующиеся при этом ФП макродомены обладают спонтанным электрическим моментом до воздействия на кристалл электрического поля. Механические напряжения также могут перестраивать ПО, причем после этой переориентации все длинные оси элементарных ячеек (направления $\pm P_s$) будут ориентированы вдоль оси растяжения. В результате образуется сегнетоэлектрический макродомен, состоящий из 180° микродоменов (ПО), а его суммарный электрический момент (сумма моментов ПО) будет равен нулю. Состояние кристалла

(до приложения к нему поля) будет макросегнетоэластическим, а не макросегнетоэлектрическим. Поскольку в кристаллах и зернах керамики всегда имеются внутренние механические напряжения, подобный ФП может происходить при их воздействии. Ясно, что в этом случае он не будет спонтанным ФП из релаксорного в нормальное СЭ-состояние. Между тем, как уже указывалось, автор допускает возможность спонтанного перехода из релаксорного в нормальное СЭ-состояние в ансамбле ПО при нулевом поле, но за бесконечное время (необходимое для преодоления энергетических барьеров в прослойках между ПО) [14].

Следует отметить, что отличить сегнетоэластические макродомены от сегнетоэлектрических, по-видимому, будет нелегко, особенно если учесть, что приложенное к кристаллу электрическое поле переводит сегнетоэластические макродомены в сегнетоэлектрические и трудно определить, какими они были до приложения поля.

3. Дипольно-стекольные представления

Применение дипольно-стекольных представлений к сегнеторелаксорам дало возможность сделать ряд крупных шагов в изучении этих объектов, так как позволило применить к ним выводы, полученные для спиновых стекол (см., например, [16,17]). Абстрагирование от реальной природы диполей было на первых порах полезным и позволило тесно связать наблюдаемые явления с „замерзанием“ диполей при определенной температуре. Во многих работах в качестве диполей рассматриваются ПО. Однако, как правило, остаются неучтенными такие важные характеристики ПО, как их объем и взаимодействие.

Между тем выявляются все новые отличия сегнеторелаксоров от спиновых стекол. Например, в работе [18] показано, что в случае PMN соотношение Фогеля–Фулчера требует исправления и должно быть заменено формулой

$$\omega = \omega_0 \exp [-(T/T_m)^p], \quad (3)$$

где $p < 1$. Согласно [19], соотношение Фогеля–Фулчера может быть получено без предположения о „замерзании“ в системе, а как прямое следствие постепенного уширения спектра времен релаксации при понижении температуры.

Создается впечатление, что существующие дипольно-стекольные представления, основанные на пренебрежении взаимодействием между диполями, исчерпали себя. Дальнейшие шаги требуют учета реальной природы диполей, т.е. ПО. Однако пока неясно, по какому конкретному пути пойдет развитие исследований.

4. Идеи „суперпараэлектричества“

В 1987 г. для обозначения ПЭ-фазы сегнеторелаксоров, насыщенной ПО, Кросс [20] ввел термин „суперпараэлектричество“. По сути дела это перенос на СЭ-объекты одного из понятий ферромагнетизма. С тех пор термин „суперпараэлектричество“ время от времени используется в научных статьях. Однако название это неудачно.

Обратимся к рассмотрению соответствующего магнитного понятия. Согласно [21,22], „суперпарамагнетизм — это квазипарамагнитное поведение веществ, состоящих из очень малых ферро- или ферримагнитных частиц, слабо взаимодействующих друг с другом. Очень малые частицы (с размерами 10–100 Å) переходят в ферро- или ферримагнитное состояние. Однако направление намагниченности таких частиц благодаря тепловым флуктуациям хаотически изменяется... В результате система ведет себя подобно парамагнитному газу. Для нее выполняется закон Кюри в слабых магнитных полях... Типичными представителями суперпарамагнетизма являются мелкие частицы Co, выделяющиеся при распаде твердого раствора Cu–Co (2% Co), мелкие выделения Fe в β -латуни (0.1% Fe), Cu в Mn, Ni в Au, а также некоторые антиферромагнитные окислы“.

Из этой цитаты следует, что имеется некая немагнитная матрица, в которой распределены мельчайшие частицы ферромагнетика, выделившиеся при распаде твердого раствора, которые практически не взаимодействуют между собой.

В случае сегнеторелаксора реализуется не просто диэлектрик, а ПЭ-кристалл, в котором образовались ПО, окруженные ПЭ-областями, которые еще не стали полярными, но уже готовы к этому. Те области, которые уже полярны, и те, которые еще неполярны, заполняют весь объем кристалла. Ясно, что в этом случае невозможно говорить о „параэлектрическом газе“.

К сожалению, даже в работе [23] используется термин „суперпараэлектричество“. В этой работе учтены химическая неоднородность вещества и распределение ПО (размером 30 Å) по локальным температурам Кюри, соответствующее гауссовой функции, и в результате получено хорошее согласие расчетных и экспериментальных данных. При этом взаимодействие ПО не учитывается, так что модель, вероятно, можно назвать суперпараэлектрической. Однако это еще не делает реальное состояние вещества „суперпараэлектрическим“, поскольку ПО находятся в контакте или расположены на очень близких расстояниях.

Характерной чертой картины явлений в сегнеторелаксорах, развитой автором в [2,4–7,13,14] и данной работе, является ее близость к действительности и как следствие сложность. Впрочем последнее является не свойством модели, а объективной чертой самих явлений. Здесь почти отсутствуют однозначные характеристики и почти все величины подчинены тому или иному распределению: координаты ПО, состав ПО, их локальная

температура Кюри, их форма, размеры, электрические моменты, энергии активации. Помимо этого, между ПО существуют деформированные ПЭ-прослойки, способные исчезать и появляться вновь. Учесть все это пока невозможно, поэтому разумные упрощения и допущения, и необходимы.

Как уже отмечалось, одним из удачных упрощений было предположение об участии в релаксации только тех ПО, у которых локальная температура Кюри близка к температуре кристалла [5,6] (были исключены из процесса релаксации „давноживущие“ ПО с сильно возросшей при охлаждении энергией активации). Это упрощение позволило объяснить не только квадратичный закон изменения $1/\epsilon'(T)$ (см. (1)), но и резкий сдвиг спектра времен релаксации при охлаждении в сторону низких частот. Следует упомянуть, что автором была сделана попытка учесть релаксацию всех ПО независимо от их локальной температуры Кюри [24] в предположении, что энергия активации ПО линейно возрастает при охлаждении. К сожалению, она не привела к аналитическому выражению для $\epsilon'(T)$.

Подводя итоги, можно подчеркнуть следующее: 1) сегнеторелаксоры представляют собой кристаллы с атомным разупорядочением в какой-то из подрешеток; 2) сегнеторелаксоры в области РСЭФП — это ансамбль хаотически расположенных в кристалле ПО; 3) сегнеторелаксоры ниже T_m представляют собой совокупность примыкающих друг к другу областей, которые или уже перешли в СЭ-состояние, или готовы к этому; 4) контактирующие ПО взаимодействуют с окружающими ПЭ-областями и друг с другом не только через электрические поля, но и через механическую деформацию; 5) между контактирующими ПО находятся деформированные ПЭ-прослойки, препятствующие слиянию ПО и играющие важную роль при переходе в макродоменное состояние.

Список литературы

- [1] Г.А. Смоленский, В.А. Исупов. ЖТФ **24**, 8, 1375 (1954).
- [2] В.А. Исупов. ЖТФ **26**, 9, 1912 (1956).
- [3] Г.А. Смоленский, В.А. Исупов, А.И. Аграновская, С.Н. Попов. ФТТ **2**, 11, 2906 (1960).
- [4] В.А. Исупов. ФТТ **5**, 1, 187 (1963).
- [5] В.В. Кириллов, В.А. Исупов. Изв. АН СССР. Сер. физ. **35**, 12, 2602 (1971).
- [6] V.V. Kirillov, V.A. Isupov. Ferroelectrics **5**, 3 (1973).
- [7] В.А. Исупов. Изв. АН СССР. Сер. физ. **28**, 4, 653 (1964).
- [8] C.G.F. Stenger, F.E. Sholten, A.J. Burggraaf. Solid State Commun. **32**, 11, 989 (1979).
- [9] C.G.F. Stenger, A.J. Burggraaf. Phys. Stat. Sol. (a) **61**, 275; 653 (1980).
- [10] F. Chu, N. Setter, A.K. Tagantsev. J. Appl. Phys. **74**, 8, 5129 (1993).
- [11] F. Chu, I.M. Reaney, N. Setter. J. Appl. Phys. **77**, 4, 1671 (1995).
- [12] F. Chu, I.M. Reaney, N. Setter. Ferroelectrics **151**, 343 (1994).
- [13] В.А. Исупов. ФТТ **38**, 5, 1326 (1996).

- [14] V.A. Isupov. Phys. Stat. Sol. (b) **213**, 211 (1999).
- [15] E.V. Colla, E.Yu. Koroleva, N.M. Okuneva, S.B. Vakhrushev. Phys. Rev. Lett. **74**, 9, 1681 (1995).
- [16] S.B. Vakhrushev, B.E. Kvyatkovsky, A.A. Naberezhnov, N.M. Okuneva, B.P. Toperveri. Ferroelectrics **90**, 173 (1989).
- [17] D. Viehland, M. Wuttig, L.E. Cross. Ferroelectrics **120**, 71 (1991).
- [18] Z.-Y. Cheng, L.-Y. Zhang, Xi Yao. J. Appl. Phys. **79**, 11, 8615 (1999).
- [19] A.K. Tagantsev. Phys. Rev. Lett. **72**, 7, 1100 (1994).
- [20] L.E. Cross. Ferroelectrics **76**, 3/4, 241 (1987).
- [21] А.С. Боровик-Романов. Суперпарамагнетизм. БСЭ. Т. 25 (1976).
- [22] С.В. Вонсовский. Магнетизм. Наука, М. (1971).
- [23] A.E. Glazunov, A.J. Bell, A.K. Tagantsev. J. Phys.: Cond. Matter. **7**, 21, 4145 (1995).
- [24] В.А. Исупов. Изв. АН СССР. Сер. физ. **39**, 6, 1312 (1975).