

Низкочастотные релаксационные процессы в сегнетоэлектрических кристаллах $Pb_5Ge_3O_{11}$

© А.А. Буш, К.Е. Каменцев, М.В. Провоторов*, Т.Н. Трушкова*

Московский государственный институт радиотехники, электроники и автоматики (Технический университет),
119454 Москва, Россия

* Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
123480 Москва, Россия

E-mail: abush@ranet.ru

(Поступила в Редакцию 12 января 2004 г.)

Приводятся результаты измерений и анализа температурно-частотных зависимостей диэлектрической проницаемости и потерь, удельного электрического сопротивления сегнетоэлектрических кристаллов $Pb_5Ge_3O_{11}$ в области 100–600 К и 0.1–100 кГц. Диэлектрические характеристики кристаллов помимо выраженных аномалий в области точки Кюри $T_c = 450$ К проявляют менее выраженные аномалии релаксационного характера в области 230–260 К. На основе полученных данных о влиянии на низкотемпературные аномалии различных факторов (степени поляризации кристаллов, их обжига при разных температурах в различных средах и др.) обсуждаются возможные механизмы их возникновения. Делается заключение, что причиной появления низкотемпературных диэлектрических аномалий являются процессы термоллокализации носителей заряда на дефектных уровнях в запрещенной зоне с образованием локальных поляризованных состояний.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 02-02-17798).

1. Введение

Кристаллы германата свинца $Pb_5Ge_3O_{11}$ относятся к одноосным сегнетоэлектрикам, симметрия которых изменяется при охлаждении в точке Кюри $T_c = 450$ К от гексагональной $R\bar{6}$ до тригональной $P3$ [1–4]. Благодаря интересным с научной и практической точки зрения физическим свойствам эти кристаллы весьма активно исследуются в последние четыре десятилетия. Выполнено множество работ, посвященных исследованию их структуры, диэлектрических, пьезо- и пироэлектрических, оптических, механических и других свойств, основные результаты этих исследований изложены в обзоре [4]. В частности, отмечается перспективность использования кристаллов для применения в качестве пироэлектрического материала, элементов сегнетоэлектрической памяти, материала для записи и считывания голограмм [4–8].

Исследованию температурно-частотных зависимостей диэлектрических свойств кристаллов в низкочастотной области (< 1 МГц) посвящен ряд работ [4,9–15]. При этом данные разных авторов об областях дисперсии и их интерпретации не всегда согласуются между собой. Сильная дисперсия диэлектрической проницаемости на звуковых частотах при температурах, лежащих несколько ниже T_c , связывается с релаксационными процессами, обусловленными движением доменных границ [10] или дефектов кристаллической решетки [12]. Согласно [11], заряженные доменные стенки в термически деполаризованных кристаллах германата свинца в области 190–430 К и 0.01–1000.0 кГц вносят три частично перекрывающихся вклада в диэлектрическую проницае-

мость. Самый низкочастотный из них, проявляющийся в области 290–320 К, связывается с различием транспорта заряда в объеме кристалла и объеме междоменных границ. Два других более высокочастотных вклада, проявляющиеся в областях 220–290 и 190–250 К, вызваны движением доменных стенок и перераспределением в доменных стенках захваченных в ловушках зарядов. По данным измерений в области 370–520 К [14], в низкочастотную дисперсию комплексной диэлектрической проницаемости выше и ниже T_c заметный вклад вносят поверхностные состояния и механизм максвелл-вагнеровской релаксации. В [15] в области 298–873 К и 10^2 – 10^7 Нз выделены два механизма релаксации: один из них связан с процессами прыжкового переноса носителей заряда, другой — с внутренней поляризацией сегнетоэлектрического кристалла.

Во всех указанных работах [9–15], кроме [11], исследования диэлектрических свойств кристаллов $Pb_5Ge_3O_{11}$ проводились выше комнатной температуры. Исследования диэлектрических свойств кристаллов при низких температурах [4,16] на частоте 1 кГц обнаруживают аномальные изменения диэлектрических проницаемости $\epsilon(T)$ и потерь $\text{tg} \delta(T)$ при температурах ниже комнатной. Ясного понимания природы возникновения этих аномалий до сих пор нет. Настоящая работа посвящена более детальным исследованиям низкотемпературных диэлектрических аномалий, направленным на выяснение их природы. В области 100–600 К и 0.1–100 кГц проведены серии измерений зависимости вида диэлектрических аномалий от частоты измерительного поля, степени поляризации кристаллов, их термической обработки и некоторых других факторов.

2. Получение кристаллов и методы их исследований

Кристаллические булы $Pb_5Ge_3O_{11}$ размерами до нескольких кубических сантиметров выращены методом Чохральского из расплава стехиометрического состава $5PbO \cdot 3GeO_2$ на воздухе. Скорость вытягивания булы составляла 2–4 мм/ч, при этом использовались затравочные кристаллы, ориентированные вдоль направления роста в одних случаях кристаллографической осью c , а в других случаях — осью a . Характерная для выращиваемых методом Чохральского кристаллов ростовая полосчатая структура [17] ориентирована при вытягивании вдоль оси c перпендикулярно, а при вытягивании вдоль оси a — параллельно направлению спонтанной поляризации.

Кристаллы прозрачны, имели светло-коричневую окраску, проявляли характерные формы роста $\{10\bar{1}0\}$. Кристаллы, выращенные из расплава, из которого ранее уже выращивался кристалл, имели темно-коричневую окраску. По данным термогравиметрического анализа (дериватограф Q 1500D) относительные изменения массы кристаллов при нагреве до 720°C не превышали 0.04%, что указывает на отсутствие в их составе включений типа H_2O , CO_2 и т.п.

Фазовый состав образцов и ориентация кристаллографических осей в кристаллах контролировались с помощью рентгеновского дифрактометра ДРОН-4 и поляризационного микроскопа „ПОЛАМ Л-213М“. Рентгенограмма порошка полученных кристаллов и рассчитанные по ней параметры тригональной элементарной ячейки соответствуют данным [1–4] для кристаллов $Pb_5Ge_3O_{11}$. При этом для светло-коричневых кристаллов получены значения $a = 10.226(4) \text{ \AA}$, $c = 10.664(3) \text{ \AA}$, а для темно-коричневых — $a = 10.214(5) \text{ \AA}$, $c = 10.649(4) \text{ \AA}$. Потемнение окраски и уменьшение размеров элементарной ячейки кристаллов, выращенных из использованной ранее шихты, связаны, по всей видимости, со смещением их состава в сторону GeO_2 , вызванным испарением части PbO в процессе первого роста.

Для исследований электрофизических свойств из булы были вырезаны монокристаллические пластины перпендикулярно осям a и c . На базисные плоскости пластин были нанесены электроды с использованием серебряной пасты. Толщина пластин составляла $d \sim 0.5\text{--}3.0 \text{ mm}$, площадь электродов на базисных гранях кристалла — $S \sim 10 \text{ mm}^2$.

Измерения электрической емкости C и тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg } \delta$ образцов выполнены с помощью измерителя иммитанса E7-14 или моста переменного тока P5083 в области температур $T = 100\text{--}600 \text{ K}$ и частот $f = 0.1\text{--}100 \text{ kHz}$ в слабых измерительных полях. Характерная скорость изменения температуры составляла 5.0 grad/min . При определении действительной и мнимой частей комплексной диэлектрической проницаемости $\epsilon^* = \epsilon_1 - i\epsilon_2$ и удельного

электрического сопротивления ρ использовались формулы $\epsilon_1 = Cd/S\epsilon_0$, $\epsilon_2 = \epsilon_1 \text{tg } \delta$ и $\rho = 1/(2\pi f \epsilon_1 \epsilon_0 \text{tg } \delta)$, где $\epsilon_0 = 8.854 \cdot 10^{-12} \text{ F/m}$ — электрическая постоянная.

Для получения монокристаллов их поляризовали путем нагрева до температур ($\sim 200^\circ\text{C}$), лежащих выше точки Кюри, и охлаждения с приложением к кристаллам постоянного электрического поля $\sim 0.5 \text{ kV/cm}$. Контроль за степенью поляризации осуществлялся измерением пьезо- и пирозлектрической постоянных кристаллов методами колеблющейся нагрузки и квазистатическим методом соответственно.

3. Результаты диэлектрических измерений

Результаты измерений температурных зависимостей диэлектрической проницаемости ϵ , тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg } \delta$ и удельного электрического сопротивления ρ вдоль полярной оси кристаллов в области температур $100\text{--}770 \text{ K}$ и частот $0.1\text{--}100.0 \text{ kHz}$ представлены на рис. 1–4. В соответствии с литературными данными, на зависимостях номинально бездефектных кристаллов наблюдаются выраженные аномалии в области точки Кюри $T_c = 450 \text{ K}$ в виде максимумов ϵ , $\text{tg } \delta$, минимума ρ (рис. 1). Величина диэлектрической проницаемости в максимуме для кристаллов, выращенных вдоль оси c , заметно превышает соответствующую величину для кристаллов, выращенных вдоль оси a , — ~ 5000 против ~ 1000 при 1 kHz . При $T > 300 \text{ K}$ наблюдается довольно сложное дисперсионное поведение ϵ и $\text{tg } \delta$. В этой области температур выделяются два максимума $\text{tg } \delta$: весьма широкий пик при 430 K , величина которого с ростом частоты довольно резко уменьшается, и острый максимум при 450 K , величина которого с частотой растет. В области температур, примыкающей к точке Кюри снизу, имеется участок, на котором сопротивление с температурой увеличивается, т.е. оно имеет положительный температурный коэффициент. В заметных температурных областях ниже и выше T_c зависимость $\epsilon(T)$ подчиняется закону Кюри–Вейсса. Рост ϵ с отклонением от закона Кюри–Вейсса, наблюдаемый при некотором превышении точки Кюри, растущем с частотой, связан, по всей видимости, с поляризацией объемных зарядов, которая заметна при высоких температурах и низких частотах.

В области низких температур полидоменные кристаллы проявляют диэлектрические аномалии в виде локальных максимумов ϵ_m и $\text{tg } \delta_m$. Эти максимумы наблюдаются на частоте 0.1 kHz при 230 и 200 K соответственно; с ростом частоты до 100 kHz они смещаются в сторону высоких температур до 250 и 260 K , при этом величины максимумов довольно резко уменьшаются и кривые сглаживаются (рис. 2). После поляризации кристаллов низкотемпературные диэлектрические аномалии проявляются в заметно меньшей степени. Температурная зависимость $\epsilon(T)$, измеренная сразу после

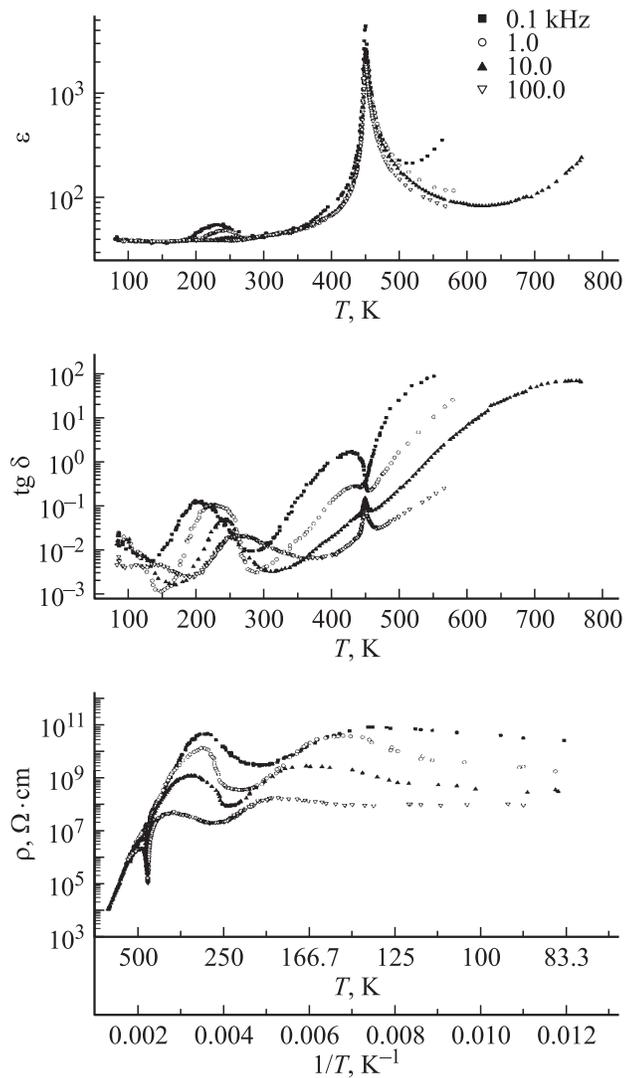


Рис. 1. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости ϵ , тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg } \delta$ и удельного электрического сопротивления ρ кристаллов $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$, выращенных вдоль оси c (измерения вдоль оси c неполяризованных кристаллов на частотах $f = 0.1, 1.0, 10.0$ и 100.0 kHz).

поляризации, становится практически монотонной, на зависимости $\text{tg } \delta(T)$ проявляется лишь слабо выраженный максимум. На зависимости $\epsilon(T)$, измеренной спустя 75 часов после поляризации, в рассматриваемой температурной области имеется ступенькообразное изменение (рис. 2). Отметим, что высокотемпературные склоны низкотемпературных аномалий ϵ , $\text{tg } \delta$ и ρ проявляются в области 300 К, оказывая заметное влияние на диэлектрические характеристики кристаллов при комнатной температуре.

Зависимости $\epsilon(T)$ и $\text{tg } \delta(T)$, измеренные вдоль оси a кристаллов, в области низких температур не проявляют аномальных изменений, величина ϵ с ростом температуры от 100 до 300 К монотонно растет от 18 до 22.

Изменение амплитуды измерительного переменного напряжения в пределах 0.04–2.0 В мало влияет на величину и вид низкотемпературных диэлектрических аномалий. Приложение к кристаллам постоянного смещающего поля напряженностью 1.5 кВ/см сдвигает максимумы ϵ и $\text{tg } \delta$ на ~ 5 К в сторону высоких температур, при этом величина максимума ϵ уменьшается на $\sim 10\%$, а величина максимума $\text{tg } \delta$ практически не меняется.

На рис. 3 приведены результаты изучения влияния на низкотемпературные диэлектрические аномалии давления воздуха в измерительной ячейке, освещения кристаллов, разных режимов их обжига. Изменение парциального давления кислорода от 0.2 до 0.002 атм существенно не влияет на вид низкотемпературных аномалий. Проявляющиеся в измерениях при нормальном давлении (1 атм) дополнительные максимумы ϵ и $\text{tg } \delta$ при 273 К вызваны, очевидно, конденсацией влаги на поверхности образца. Отжиг кристаллов при $T < 250^\circ\text{C}$ на воздухе не оказывает существенного влияния на вид низкотемпературных диэлектрических аномалий. Отжиг кристаллов при 600°C вызывает смещение положения максимумов зависимостей $\epsilon(T)$, $\text{tg } \delta(T)$ в сторону низких температур на ~ 20 К, уменьшение максимумов ϵ и $\text{tg } \delta$

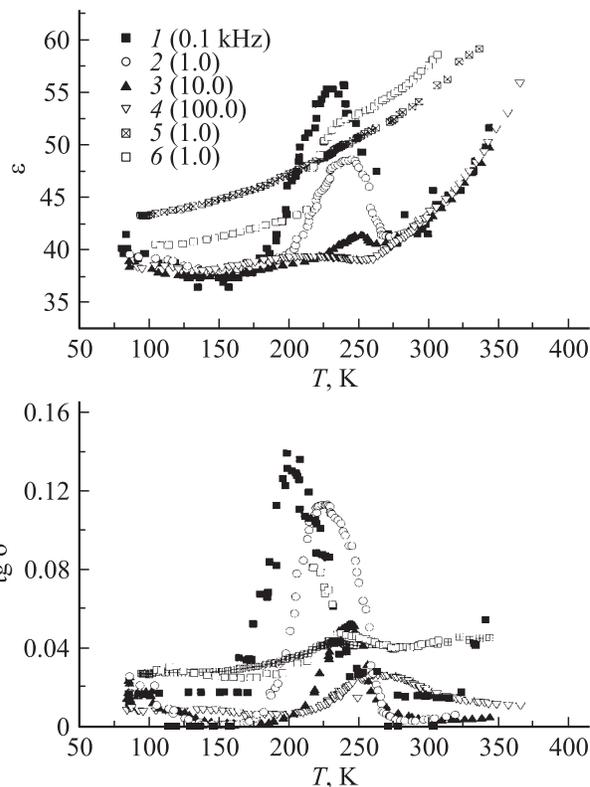


Рис. 2. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости ϵ и тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg } \delta$, измеренные вдоль оси c полидоменных (1–4) и монодоменных (5, 6) кристаллов $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$ (выращенных вдоль оси c) на частотах 0.1 (1), 1.0 (2, 5, 6), 10.0 (3) и 100.0 kHz (4); на поляризованных кристаллах измерения выполнены сразу после поляризации (5) и через 75 часов после поляризации.

на ~ 20 и $\sim 50\%$ соответственно. Отжиг кристаллов при 550°C в камере при пониженном до 10^{-2} atm давлении вызывает деградацию максимумов. Освещение кристаллов в течение 40 минут ультрафиолетовым излучением галогенной лампой NARVA HBO200 мощностью 200 W понижает положение низкотемпературных максимумов ϵ и $\text{tg } \delta$ на несколько градусов, величины самих максимумов при этом существенно не изменяются.

При измерениях в области 100–350 K на кристаллах разной толщины ($d = 0.4\text{--}3.2$ mm), полученных выпиливанием их из булы или стачиванием базисной плоскости одного и того же кристалла, обнаруживается заметный разброс величины диэлектрической проницаемости, достигающий при 300 K пределов 35–65. Зависимость диэлектрической проницаемости от толщины имеет при этом немонотонный характер. По всей видимости, на изменение величины диэлектрической проницаемости кроме толщины кристалла оказывают влияние и другие факторы, например термическая предыстория образца.

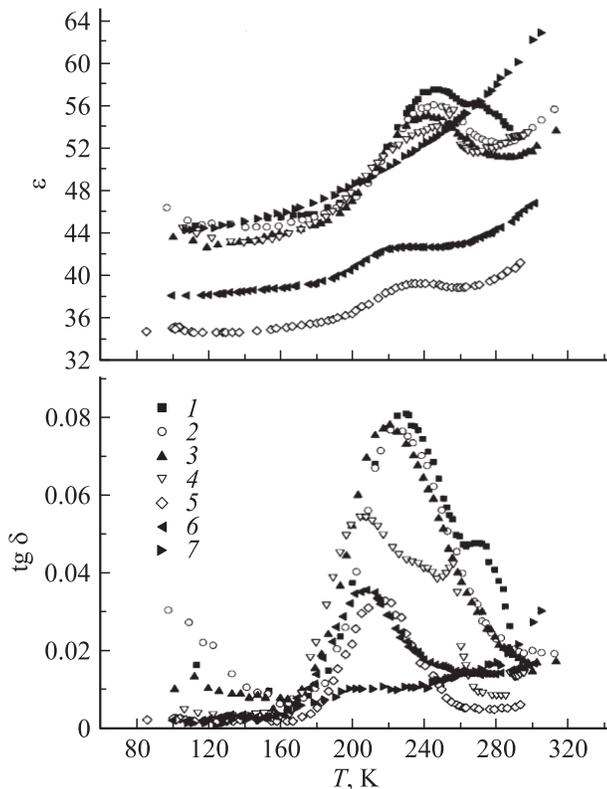


Рис. 3. Температурные зависимости ϵ и $\text{tg } \delta$ вдоль оси c неполяризованных кристаллов $Pb_5Ge_3O_{11}$, выращенных вдоль оси a . Измерения выполнены последовательно на одном и том же кристалле с $d = 0.95$ mm, $S = 10$ mm² на частоте 1 kHz: 1 — в воздушной атмосфере и 2–7 — при пониженном до $p = 10^{-2}$ atm давлении; 3 — после освещения кристалла ультрафиолетовым светом; 4–6 — после отжига при 600°C при нормальном атмосферном давлении в течение соответственно 1.5 h, 1.5 h + 75 h, 1.5 h + 75 h + 1 h с последующей закалкой (4, 5) или охлаждением со скоростью 40 grad/h (6) до комнатной температуры; 7 — после отжига в течение часа при 550°C и $p = 10^{-2}$ atm с последующей закалкой.

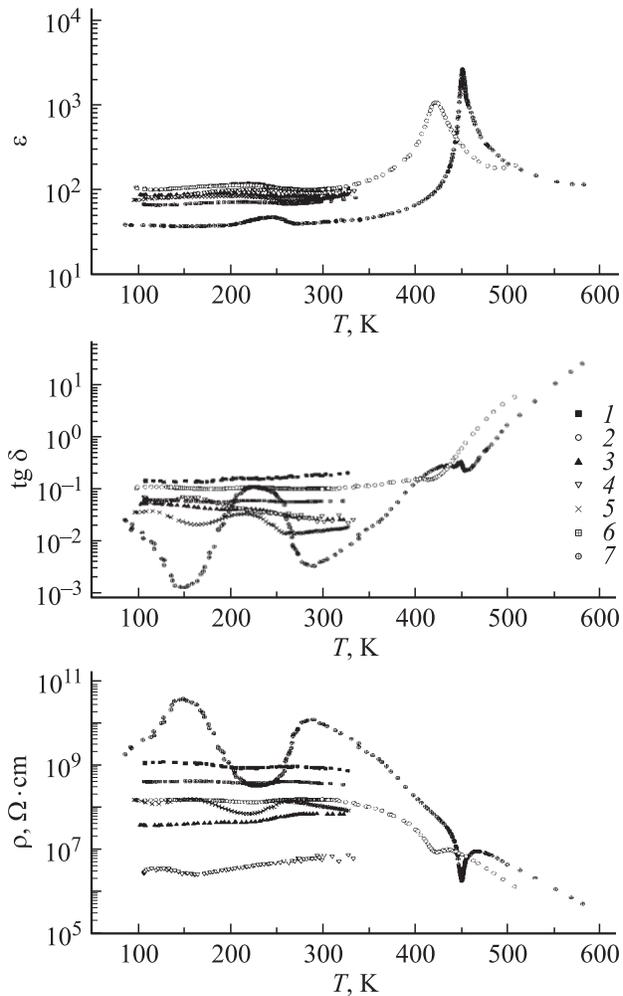


Рис. 4. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости ϵ , тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg } \delta$ и удельного электросопротивления ρ , измеренные вдоль оси c кристаллов $Pb_5Ge_3O_{11}$ с дефицитом Pb (1–6) и номинально бездефектных кристаллов $Pb_5Ge_3O_{11}$ (7): 1 — $f = 0.1$, 2, 5–7 — 1, 3 — 10 и 4 — 100 kHz, 1–5, 7 — неполяризованные кристаллы; 6 — поляризованный кристалл; 1–4, 6 — $d = 3.2$ mm; 5 — $d = 0.67$ mm (кристаллы выращены вдоль оси c).

Точка Кюри дефектных, темно-коричневых кристаллов понижается до 420 K, при этом величина ϵ в максимуме уменьшается до 900, сам максимум становится размытым (рис. 4). Величина диэлектрической проницаемости этих кристаллов со смещенной стехиометрией катионов достигает при комнатной температуре 120.

4. Анализ и обсуждение результатов

Результаты измерений кристаллов $Pb_5Ge_3O_{11}$ показывают, что в излученном температурно-частотном диапазоне они проявляют две аномалии диэлектрических свойств: 1) сегнетоэлектрические аномалии в области T_c и 2) низкотемпературные аномалии в области ~ 230 K. В связи со слабой изученностью низкотемпературных

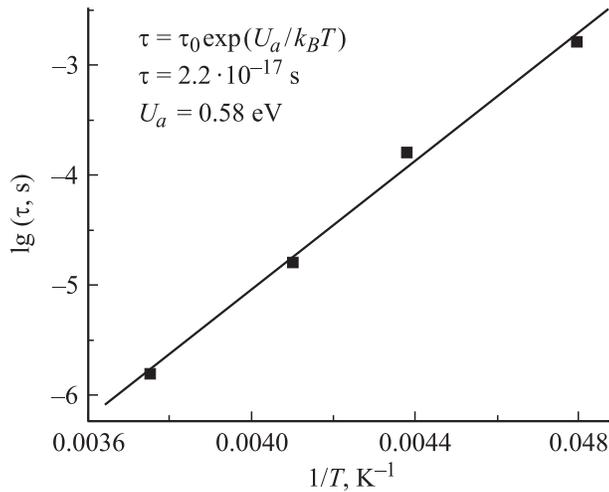


Рис. 5. Температурная зависимость характерного времени релаксации τ в координатах $\lg \tau - 1/T$, определенная по низкотемпературным максимумам $\varepsilon_2(T)$.

диэлектрических аномалий далее при обсуждении им уделяется основное внимание.

Данные о смещении с ростом частоты положения низкотемпературных максимумов ε и $\operatorname{tg} \delta$ в сторону высоких температур (от 200 до 260 К) указывают на их релаксационный характер. Предполагая, что в точке максимума зависимости $\varepsilon_2(T, f_{\text{mes}})$ выполняется равенство $\omega_{\text{mes}} \tau = 1$ [18,19] ($\omega_{\text{mes}} = 2\pi f_{\text{mes}}$), мы определили характерные времена релаксации $\tau(T)$ при разных температурах. Полученная зависимость $\tau(T)$ в координатах $\lg \tau - 1/T$ хорошо аппроксимируется прямой линией (рис. 5), что указывает на подчинение ее закону Аррениуса $\tau = \tau_0 \exp(-U_a/k_B T)$. Энергия активации U_a и характеристическое время релаксации $\tau_0 = \tau(T \rightarrow \infty)$, определенные из графика $\ln \tau(1/T)$, составляют $U_a = 0.58 \text{ eV}$ и $\tau_0 = 2.2 \cdot 10^{-17} \text{ s}$. Таким образом, в кристаллах $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$ ниже T_c наблюдаются процессы дипольной релаксации дебаевского типа с термически активированными переориентациями диполей, преодолевающих энергетический барьер U_a .

Установленные в [4,16] максимумы температурных зависимостей $\varepsilon(T)$ и $\operatorname{tg} \delta(T)$ при $T < 100 \text{ K}$ и уменьшение величины диэлектрической проницаемости до 15 при снижении температуры до 4.2 К указывают на присутствие в рассматриваемых кристаллах других, еще более низкотемпературных релаксационных процессов. При этом величина диэлектрической проницаемости на частотах, лежащих выше диапазона рассматриваемого процесса релаксации ($\varepsilon_{\infty 1} \approx 38$), равна диэлектрической проницаемости на частотах, лежащих ниже диапазона более низкотемпературных релаксаций (ε_{s2}). Эти релаксационные процессы вносят дополнительный вклад в величину диэлектрической проницаемости $\varepsilon = \varepsilon_{el} + \varepsilon_{ph} + \varepsilon_{rel}$, повышая ее до ~ 40 при 300 К. При понижении температуры релаксационные вклады

(ε_{rel}) вымораживаются, величина $\varepsilon = 15$ при 4.2 К соответствует сумме вкладов от деформаций решетки (ε_{ph}) и электронных оболочек (ε_{el}). Отметим, что в соответствии с релаксационным характером низкотемпературных диэлектрических аномалий в области низких температур не наблюдается выраженных особенностей на температурной зависимости теплоемкости [20].

Ширины пиков зависимостей $\operatorname{tg} \delta(T)$ в области $\sim 230 \text{ K}$, рассчитанных из монодисперсной формулы Дебая $\varepsilon^* - \varepsilon_{\infty} = (\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty}) / (1 + i\omega\tau)$ [18,19] и формулы Аррениуса с использованием найденных выше значений τ_0 , U_a и данных по $\varepsilon_{\infty} = 38$, $\varepsilon_s = 46$, в 2–3 раза меньше экспериментально наблюдаемых ширин пиков соответствующих зависимостей. Отсюда следует, что наблюдаемый в кристаллах релаксационный процесс характеризуется широким набором времен релаксаций. Диэлектрическая проницаемость кристаллов может быть представлена как суперпозиция дебаевских вкладов с разными временами релаксации $-\varepsilon^*(\omega, T) - \varepsilon_{\infty} = (\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty}) \times \int_0^{\infty} G(\tau, \tau_b) d\tau (1 + i\omega\tau)$, где $G(\tau, \tau_b)$ — функция распределения времен релаксации, τ_b — наиболее вероятное время релаксации, $\varepsilon_{\infty} = \varepsilon_{\infty 1} = \varepsilon_{el} + \varepsilon_{ph} + (\varepsilon_{s2} - \varepsilon_{\infty 2})$. Температурная эволюция функции $G(\tau, \tau_b)$ определяет основные особенности температурно-частотной зависимости комплексной диэлектрической проницаемости. Определенные выше из положений максимумов зависимостей $\varepsilon_2(T, f_{\text{mes}})$ времена релаксации представляют собой, очевидно, наиболее вероятные времена релаксации τ_b .

Проявление релаксационных процессов указывает на наличие в составе исследуемых кристаллов неких эффективных диполей, способных реориентироваться под действием внешнего электрического поля. Указать точно на микроскопическом уровне, какие именно диполи являются причиной наблюдаемых релаксационных процессов, трудно. Можно выделить ряд возможных механизмов, способных в принципе вызвать появление низкочастотных релаксационных диэлектрических аномалий кристаллов, подобных наблюдаемым:

- явления, связанные с движением сегнетоэлектрических доменных стенок и их вымораживанием;
- наличие в структуре кристаллов слабо связанных дипольных структурных единиц, совершающих реориентационные движения;
- содержащиеся в структуре кристаллов дипольные дефекты, например вакансии в подрешетках Pb, Ge или O; переход части Pb^{2+} в состояние Pb^{3+} при освещении кристаллов [21] и др.;
- наличие в кристаллах примесных диполей, формирующих состояние ориентационного стекла, при котором в регулярной кристаллической решетке содержится некоторое количество диполей или квадруполь с ориентационной динамической разупорядоченностью (подобно кристаллам типа $\text{KCl}:\text{OH}$, $\text{KBr}:\text{CN}$, $\text{KTaO}_3:\text{Li}$ [22]);
- неоднородности кристаллов, вызывающие межслоевую поляризацию и релаксацию максвелл-вагнеровского типа [18,19];

е) наличие в кристаллах $Pb_5Ge_3O_{11}$ носителей заряда, связанных с их полупроводниковыми свойствами [23,24], и динамика процессов образования поляризованных состояний в результате термолокализации этих зарядов на примесных центрах [25–27].

Релаксация, связанная с вязким движением доменных стенок, проявляется обычно в температурной области, примыкающей к T_c снизу [28]. С динамикой доменных границ связаны, по всей видимости, наблюдаемые в этой области температур дисперсионные процессы в $Pb_5Ge_3O_{11}$, в частности уменьшение с частотой широкого максимума $\text{tg } \delta(T)$ (рис. 1). При удалении от T_c в сторону низких температур на ~ 200 К или при увеличении частоты выше 10 кГц эти процессы вымирают (выключаются), поэтому они не могут быть причиной наблюдаемых низкотемпературных диэлектрических аномалий. Характерные дисперсионные частоты динамики слабо связанных структурных единиц лежат, как правило, выше 100 кГц [18,19], поэтому возможным наличием такой динамики также затруднительно объяснить наблюдаемые в диапазоне 0.1–100.0 кГц низкотемпературные диэлектрические аномалии. Можно также отметить, что возможная связь низкотемпературных диэлектрических аномалий с доменной структурой или реориентацией слабо связанных единиц не согласуется с низким значением τ_0 . Превышение величиной $1/\tau_0$ частот решеточных колебаний свидетельствует, скорее, в пользу электронной (дырочной) релаксации.

Кислородные вакансии, отклонение катионного состава от стехиометрического и ростовая полосчатая структура оказывают влияние на диэлектрические свойства кристаллов $Pb_5Ge_3O_{11}$, однако характер вызываемых ими изменений свойств свидетельствует об отсутствии прямой связи указанных дефектов с низкотемпературными диэлектрическими аномалиями. Так, отжиг кристаллов при пониженном давлении кислорода, увеличивающий содержание в них кислородных вакансий, вызывает рост диэлектрических потерь при $T > 300$ К, при этом низкотемпературные аномалии деградируют (рис. 3). Отклонение катионного состава кристаллов от идеального при их выращивании из смещенного в сторону GeO_2 расплава приводит к росту ϵ и $\text{tg } \delta$, однако их низкотемпературные аномалии $\epsilon(T)$, $\text{tg } \delta(T)$ проявляются по сравнению с исходными кристаллами значительно слабее (рис. 4). Поворот на 90° ориентации ростовой полосчатой структуры по отношению к направлению спонтанной поляризации заметно изменяет величину ϵ в точке Кюри, однако существенно не изменяет вида низкотемпературных релаксационных диэлектрических аномалий. Таким образом, можно заключить, что наблюдаемые низкотемпературные аномалии диэлектрических свойств кристаллов не связаны с указанными дефектами. Можно далее отметить, что с улучшением качества кристаллов $Pb_5Ge_3O_{11}$ низкотемпературные диэлектрические аномалии проявляются более ярко, и, наоборот, увеличение дефектности кристаллов приводит к уменьшению и размытию максимумов ϵ и $\text{tg } \delta$.

При анализе диэлектрических свойств кристаллов $Pb_5Ge_3O_{11}$ следует иметь в виду принадлежность их к классу сегнетоэлектриков-полупроводников [23,24,30], в которых определенная специфика их диэлектрических свойств возникает из-за взаимодействия электронной и решеточной подсистем. В рассматриваемых кристаллах при $T > 300$ К преобладает примесная электронная (или дырочная) проводимость, связанная с наличием в запрещенной зоне локальных дефектных уровней с энергией активации ~ 0.7 eV [13]. На примесный характер проводимости указывает заметное превышение ширины запрещенной зоны E_g ($E_g = 2.64$ eV по [23], 3.0 eV по [24]) по отношению к энергии активации процесса проводимости на постоянном токе (0.63 [11], 0.83 [12] и 0.62 eV [13]).

Частотный и температурный диапазоны наблюдаемых релаксационных аномалий ближе всего соответствуют динамике процессов термолокализации на примесных центрах носителей заряда, связанных с полупроводниковыми свойствами кристаллов $Pb_5Ge_3O_{11}$. Заполнение уровней прилипания (ловушек) с понижением температуры вызывает появление вокруг локальных центров локальных электрических полей, которые в свою очередь стимулируют возникновение индуцированной локальной поляризации. Динамика этих процессов может проявляться в виде низкочастотных релаксационных диэлектрических аномалий в температурной области термозаполнения локальных центров [25–27]. Характерное время изменения индуцированной поляризации и дисперсии ϵ^* определяется колебательными свойствами локальных состояний, образующихся вокруг локальных центров, и зависит от характерных времен решеточной подсистемы и динамики электронов на уровнях прилипания. Низкочастотный диапазон дисперсии определяется тем, что характерные времена изменения концентрации в ловушках намного превышают характерные решеточные времена.

На близость температурной области проявления низкотемпературных диэлектрических аномалий с температурной областью термозаполнения локальных центров указывают наблюдаемые особенности температурной зависимости электропроводности кристаллов. При температурах, лежащих выше температур аномалий, проявляется термоактивированная проводимость, растущая с температурой по экспоненциальному закону (рис. 1). При температурах, лежащих ниже температур аномалий, проводимость слабо зависит от температуры. Выраженная зависимость проводимости от частоты и близкая к нулю энергия активации проводимости при низких температурах (рис. 1) свидетельствуют о том, что в этой температурной области преобладает прыжковый механизм проводимости по локализованным состояниям.

Близость энергии активации релаксационного процесса (0.58 eV) к энергии активации процесса электропроводности на постоянном токе в области 300–450 К свидетельствует о том, что диэлектрические релаксаци-

онные процессы и температурная зависимость проводимости определяются теми же примесными уровнями.

Данные фоторефрактометрических исследований кристаллов $Pb_5Ge_3O_{11}$ [8,21,31,32] указывают на то, что их характерными дефектами, действующими как ловушки зарядов в запрещенной зоне, является часть катионов свинца Pb^{2+} , перешедших под действием оптического излучения в состояние Pb^{3+} . Процессы перезарядки представляют собой захват дырок ионами Pb^{2+} после генерации пары электрон–дырка в результате межзонного перехода. Фотоэлектроны захватываются при этом электронными ловушками Z невыясненной природы. Детальное исследование характеристик локальных центров в кристаллах $Pb_5Ge_3O_{11}$ имеет, очевидно, большое значение для более глубокой интерпретации особенностей их диэлектрических свойств. Данные о виде и структуре центров захвата зарядов в кристаллах $Pb_5Ge_3O_{11}$ могут быть получены из ЭПР-спектроскопических и фотоэлектрических исследований. Выполненные нами предварительные исследования номинально чистых и бездефектных кристаллов в области 100–300 К показывают, что дефектность монокристаллов проявляется в ЭПР-спектрах в виде нескольких серий полос поглощения.

Обычно допирование, особенно неизовалентное, увеличивает эффективную плотность зарядов в полупроводниках. Однако, как установлено в [31,32], при допировании кристаллов $Pb_5Ge_3O_{11}$ атомами Ва, Fe, Rh такого увеличения не происходит. Предполагается, что указанное допирование слабо влияет на концентрацию характерных для этих кристаллов дефектов Pb^{3+} , действующих как ловушки зарядов. Указанные особенности локальных центров могут лежать также в основе объяснения сравнительно слабого влияния на вид и положение низкотемпературных аномалий $\varepsilon(T)$, $\text{tg } \delta(T)$ замещений в кристаллах $Pb_5Ge_3O_{11}$ атомов Pb, Ge и O различными атомами [4].

На плотность и характер пространственного распределения объемных зарядов оказывают существенное влияние степень поляризации кристаллов и разбиение их на сегнетоэлектрические домены. В результате участия этих зарядов в процессе экранирования спонтанной поляризации они сосредотачиваются вблизи границ сегнетоэлектрических доменов с разными направлениями спонтанной поляризации [29,33]. На границах доменов образуется повышенная концентрация центров, создающих уровни в запрещенной зоне, на которые захватываются носители, и образуются связанные объемные заряды. Отсюда следует, что процессы поляризации–деполяризации должны оказывать влияние на низкотемпературные аномалии $\varepsilon(T)$, $\text{tg } \delta(T)$, что и наблюдается экспериментально (рис. 2). Плотность объемных зарядов в полидоменных кристаллах, очевидно, выше, чем в монодоменных, поэтому в них низкотемпературные диэлектрические аномалии проявляются более выражено. Отметим, что отсутствие зависимости энергии активации проводимости от степени поляризации кристалла [11] свидетельствует о независимости уровней

примесных центров от их положения по отношению к границам сегнетоэлектрических доменов. Изменение вида низкотемпературных аномалий при отжиге кристаллов в области 600°С можно объяснить вызываемым отжигом перераспределением объемных зарядов, связанным, в частности, с изменением состояния доменной структуры.

5. Заключение

1) В кристаллах $Pb_5Ge_3O_{11}$ помимо сегнетоэлектрических аномалий диэлектрических свойств ε , $\text{tg } \delta$ в области точки Кюри наблюдаются менее выраженные низкотемпературные аномалии в области ~ 230 К, связанные с процессами дипольной релаксации дебаевского типа с термически активированными переориентациями диполей, преодолевающих энергетический барьер U_a . Скорость релаксации подчиняется закону Аррениуса. Наблюдаемый релаксационный процесс характеризуется широким набором времен релаксации. Наиболее вероятные значения энергии активации и характеристического времени релаксации составляют $\tau_0 = 2.2 \cdot 10^{-17}$ с и $U_a = 0.58$ эВ. Релаксационные процессы оказывают заметное влияние на значения диэлектрических характеристик в области комнатной температуры.

2) Дефектность кристаллов $Pb_5Ge_3O_{11}$, связанная с вакансиями кислорода, отклонением катионного состава от стехиометрического и полосчатой ростовой структурой, оказывает влияние на диэлектрические свойства кристаллов. Характер этого влияния не указывает на прямую связь этих дефектов с низкотемпературными диэлектрическими аномалиями.

3) Температурный и частотный диапазоны наблюдаемых релаксационных аномалий ближе всего соответствуют динамике процессов образования поляризованных состояний в результате термолокализации связанных с полупроводниковыми свойствами кристаллов $Pb_5Ge_3O_{11}$ носителей заряда на примесных центрах. Энергия активации и температурная область локализации носителей заряда, определенные из температурной зависимости проводимости, близки к энергии активации и температурной области проявления низкотемпературной диэлектрической релаксации.

4) Процессы поляризации–деполяризации и разбиение кристаллов на сегнетоэлектрические домены сопровождаются перераспределением объемных зарядов, участвующих в экранировании спонтанной поляризации, и оказывают заметное влияние на вид и величину низкотемпературных диэлектрических аномалий.

5) Диэлектрические характеристики сегнетоэлектрических кристаллов $Pb_5Ge_3O_{11}$ в заметной степени зависят от ряда различных факторов: степени поляризации кристаллов, их термической предыстории, вида и степени дефектности кристаллов и других. Неконтролируемое совместное действие разных факторов приводит к кажущимся нерегулярным изменениям величин ε и $\text{tg } \delta$.

В частности, наблюдаемый разброс диэлектрической проницаемости при комнатной температуре достигает пределов 30–120.

б) Данные фоторефрактометрических исследований кристаллов $Pb_5Ge_3O_{11}$ указывают на то, что характерными дефектами кристаллов $Pb_5Ge_3O_{11}$, действующими как ловушки зарядов в запрещенной зоне, является часть катионов свинца Pb^{2+} , перешедших под действием света в состояние Pb^{3+} . Вид и структура центров захвата зарядов, дающих в запрещенной зоне $Pb_5Ge_3O_{11}$ локальные уровни, структура плотности состояний дефектных уровней, особенности динамики процесса локализации на них зарядов нуждаются в дальнейшем уточнении, в частности с применением методов ЭПР-спектроскопии и фотоэлектрических исследований.

- [24] В.В. Михневич, А.В. Микуленок, А.В. Мясоедов. ФТТ **27**, 3, 932 (1985).
- [25] Р.Ф. Мамин. Письма в ЖЭТФ **58**, 7, 534 (1993).
- [26] Р.Ф. Мамин. ФТТ **43**, 7, 1262 (2001).
- [27] Р.Ф. Мамин. Изв. АН. Сер. Физ. **67**, 8, 1157 (2003).
- [28] Y.N. Huang, Y.N. Wang, H.M. Shen. Phys. Rev. **46B**, 6, 3290 (1992).
- [29] В.М. Фридкин. Сегнетоэлектрики-полупроводники. Наука, М. (1976). 408 с.
- [30] Н. Мотт, Э. Дэвис. Электронные процессы в некристаллических веществах. Мир, М. (1974). 472 с.
- [31] X. Yue, S. Mendricks, Y. Hu, H. Hesse, D. Kip. J. Appl. Phys. **83**, 7, 3473 (1998).
- [32] X. Yue, S. Mendricks, T. Nikolajsen, H. Hesse, D. Kip, E. Kratzig. J. Appl. Phys. **87**, 3, 1186 (1999).
- [33] В.Я. Шур, Ю.А. Попов, Н.В. Коровина. ФТТ **26**, 3, 781 (1984).

Список литературы

- [1] H. Iwasaki, K. Sugii, T. Yamada, N. Niizeki. Appl. Phys. Lett. **18**, 10, 444 (1971).
- [2] S. Nanamatsu, H. Sugiyama, K. Doi, Y. Kondo. J. Phys. Soc. Japan **31**, 2, 616 (1971).
- [3] H. Iwasaki, S. Miyazawa, H. Kiyomada, K. Sugii, N. Niizeki. J. Appl. Phys. **43**, 12, 4907 (1972).
- [4] А.А. Буш, Ю.Н. Веневцев. Монокристаллы с сегнетоэлектрическими и родственными свойствами в системе $PbO-GeO_2$ и возможные области их применения. НИИТЭХИМ, М. (1981). 70 с.
- [5] C.R. Jones, N. Show, A.W. Vere. Electronics Lett. **8**, 14, 346 (1972).
- [6] R. Watton, C. Smith, G.R. Jones. Ferroelectrics **14**, 1–4, 719 (1976).
- [7] T. Li, S.T. Hsu. Integrated ferroelectrics **34**, 1–4, 1495 (2001).
- [8] S. Mendricks, X. Yue, R. Pankrath, H. Hesse, D. Kip. Appl. Phys.: Lasers and Optics **68**, 5, 887 (1999).
- [9] В.В. Демьянов, В.Д. Сальников. ФТТ **16**, 12, 3623 (1974).
- [10] Е.В. Синяков, Е.Ф. Дудник, В.Г. Моля, В.Г. Савченко, Л.Я. Садовская. Изв. АН СССР. Сер. Физ. **39**, 5, 1025 (1975).
- [11] L.E. Cross, T.W. Cline. Ferroelectrics **11**, 1–4, 333 (1976).
- [12] M. Polomska, M. Malinowski, H.H. Otto. Phys. Stat. Sol. **56a**, 335 (1979).
- [13] A. Mansingh, K.N. Srivastava, B. Singh. J. Appl. Phys. **50**, 6, 4319 (1979).
- [14] Y. Goto. J. Phys. Soc. Japan **50**, 4, 1241 (1981).
- [15] J.-H. Kim, J.-B. Kim, K.-S. Lee, B.-C. Choi, J.-N. Kim. Solid State Commun. **86**, 4, 257 (1993).
- [16] А.А. Буш, Ю.Н. Веневцев. Кристаллография **26**, 2, 349 (1981).
- [17] Т.В. Панченко, М.Д. Волнянский, В.Г. Моля, В.М. Дуда. ФТТ **19**, 8, 1238 (1977).
- [18] Г. Фрелих. Физика диэлектриков. ИЛ, М. (1960). 251 с.
- [19] V.V. Daniel. Dielectric Relaxation. Academic Press, London–N.Y. (1967). 269 p.
- [20] А.А. Буш, Е.А. Попова. ФТТ **46**, 5, 875 (2004).
- [21] H.J. Reyher, M. Pape, N. Hausfeld. J. Phys.: Condens. Matter. **13**, 16, 3767 (2001).
- [22] U.T. Hochli, K. Knorr, A. Loidl. Adv. Phys. **39**, 5, 405 (1990).
- [23] В.Т. Габриэлян, П.В. Ионов, К.А. Михайлива, О.А. Арикалов. Кристаллография **19**, 1, 176 (1974).