

06,11

Исследование диэлектрического отклика, проводимости и тока термостимулированной деполяризации в релаксорном сегнетоэлектрике $\text{PbNi}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$

© А.Д. Полушина, Е.Д. Обозова, В.Г. Залесский, Т.А. Смирнова, С.Г. Лушников

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: nsh@mail.ioffe.ru

Поступила в Редакцию 18 апреля 2021 г.

В окончательной редакции 18 апреля 2021 г.

Принята к публикации 19 апреля 2021 г.

Представлены результаты исследования температурных зависимостей диэлектрического отклика и проводимости на постоянном и переменном токе в монокристаллах релаксорного сегнетоэлектрика $\text{PbNi}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ (PNN) в широком интервале частот (10–100 kHz) и температур (80–750 K). Аномалии диэлектрического отклика в виде широких частотно-зависимых максимумов наблюдаются в окрестности 153 и 730 K. Установлен термоактивационный характер проводимости на постоянном токе и определены энергии активации $E_a = 770$ meV при $T > 310$ K и $E_a = 23$ meV при $T < 310$ K. Результаты анализа проводимости дают основание предполагать существование локальной проводимости в области низких температур. Показано, что характер проводимости меняется от локальной к объемной при увеличении температуры, начиная с 350 K. Методом измерения тока термостимулированной деполяризации определена температурная область существования остаточной поляризации (наблюдается при $T < 130$ K).

Ключевые слова: сегнетоэлектрики-релаксоры, мультиферроики, поляризация, диэлектрическая проницаемость, проводимость.

DOI: 10.21883/FTT.2021.09.51314.088

1. Введение

Многочисленное семейство кристаллов со структурой перовскита $AB'V''O_3$ ($A = \text{Pb}$) со сложным замещением четырехвалентного иона в B -позиции двумя ионами разной валентности проявляют уникальные физические свойства релаксорных сегнетоэлектриков [1]. Для релаксорных сегнетоэлектриков (далее — релаксоры), например для $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ (PMN), характерна температурная зависимость диэлектрической проницаемости в виде широких частотно-зависимых максимумов, не связанных, в общем случае, со структурным фазовым переходом. Область температур, в которой наблюдаются широкие температурные, зависящие от частоты аномалии диэлектрического отклика получила название области размытого фазового перехода [1]. Соединения этого семейства, а также твердые растворы на их основе, обладают гигантскими диэлектрическими и пьезоэлектрическими коэффициентами, что широко используется в промышленности. В семействе релаксоров можно выделить отдельную группу кристаллов, у которых один из ионов в B -позиции является магнитоактивным. Сочетание магнитных свойств ферро- и антиферромагнетиков и полярных свойств релаксоров позволяет рассматривать эту группу кристаллов в качестве перспективных мультифункциональных материалов, получивших название мультиферроиков-релаксоров [2,3].

Потенциальным кандидатом в мультиферроики-релаксоры можно рассматривать малоизученный кристалл $\text{PbNi}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ (PNN). Кристалл обладает кубической симметрией $Pm\bar{3}m$ с параметром решетки $a = 4.04$ Å [4]. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости в монокристаллических и керамических образцах PNN сопровождается аномалиями в виде широких частотно-зависимых максимумов в окрестности 150 K, характерных для релаксоров. Согласно данным первой публикации по PNN [5] величина максимумов достигает $\varepsilon_m(1 \text{ kHz}) = 3000$ при $T_m = 148$ K. В более поздних работах можно отметить некоторый разброс данных, где соответствующие величины варьируются в следующих пределах: $\varepsilon_m = 2400\text{--}3800$, $T_m = 120\text{--}153$ K [4,6,7]. Можно предположить, что некоторый разброс значений ε_m и T_m связан с особенностями технологии роста кристаллов. В некоторых работах [7] высказывалось предположение о существовании структурного фазового перехода в PNN из параэлектрической кубической фазы в сегнетоэлектрическую ромбоэдрическую $P31m$ при 153 K. На это указывало, в том числе, и появление поперечных акустических фононов в бриллюэновских спектрах рассеяния света при температурах ниже 150 K, которые запрещены правилами отбора кубического кристалла, в используемой в работе [7] геометрии рассеяния. Рамановские исследования кристаллов PNN показали отсутствие ярко выраженной эволюции оптических мод в окрестности размытого фазового перехода

в окрестности 150 К [8,9], что характерно для релаксоров [10]. В настоящий момент отсутствуют результаты структурных исследований кристалла PNN, что затрудняет однозначную интерпретацию литературных данных, в том числе и возможность существования структурного фазового перехода при $T < 150$ К. Исследования магнитных свойств PNN показали сложную температурную зависимость магнитной восприимчивости керамических образцов, которая ниже 100 К достаточно хорошо описывается моделью, учитывающей вклады, как от отдельных ионов Ni^{2+} , так и от цепочек Ni-O-Ni с антиферромагнитным упорядочением [11].

Изучение полярного состояния кристаллов PNN проводилось по результатам исследования петель диэлектрического гистерезиса [4]. Для монокристаллов PNN P - E -петли, близкие к насыщению, наблюдались только при $T \sim 77$ К, в поле 200 кВ/см, достигающего уровня пробоя. Авторы работы [4] не исключали того, что полученные петли гистерезиса могут быть обусловлены нелинейным диэлектрическим откликом. Тем более, что при охлаждении кристалла до гелиевых температур зависимость поляризации от поля становилась линейной. Таким образом, вопрос о температурной области существования полярного состояния в PNN остается открытым. Для исследования поляризации и определения интервала температур ее существования, в мультиферроиках с относительно высокой проводимостью часто применяется метод термостимулированной деполяризации [12,13], который мы использовали в данной работе. При этом для корректного измерения тока деполяризации необходимы данные о механизмах проводимости кристалла PNN и о наличии аномалий проводимости в исследуемом диапазоне температур. Это стимулировало нас в проведении исследований проводимости в широком интервале частот и температур в кристалле PNN.

2. Методика и материалы

Монокристаллы PNN, прозрачные, желто-зеленого цвета, были выращены методом спонтанной кристаллизации. Химический состав кристаллов был подтвержден рентгенофлуоресцентным методом. После ориентации образцов PNN с помощью рентгенодифракционной установки ДРОН-3 из кристаллов были вырезаны пластины толщиной 0.27 мм и площадью наибольшей грани 2 мм² в плоскости (001). Поверхности, отполированные до оптического качества, были покрыты золотыми электродами методом термического напыления. Измерения диэлектрической проницаемости и тангенса потерь проводились импедансметром Good Will LCR-819 в поле амплитудой 1 В и частотой от 10 Hz до 100 kHz, в интервале температур 77–800 К. Скорость нагрева и охлаждения 1–3 К/мин (вблизи максимумов скорость снижалась до 0.5 К/мин). Проводимость на постоянном токе измерялась тераометром Е6-13А в том же интервале температур.

Ток термостимулированной деполяризации измерялся электрометрическим усилителем У119 с чувствительностью до 0.1 нА. Эксперимент проводился по стандартной схеме измерений в два этапа [13]. На первом этапе образец охлаждался от 400 до 77 К во внешнем поляризующем поле 30 В (1.1 кВ/см). Затем, при температуре 77 К образец выдерживался в короткозамкнутом состоянии в течение 5 мин для снятия приповерхностного заряда. На втором, основном этапе, проводилось измерение тока деполяризации в режиме нагрева с постоянной скоростью $V_T = 5$ К/мин. Эксперимент повторялся для поля другой полярности.

3. Экспериментальные результаты и обсуждение

3.1. Диэлектрический отклик и проводимость в PNN

Температурная зависимость $\epsilon'(T)$, действительной части комплексной диэлектрической проницаемости $\epsilon^*(T) = \epsilon'(T) - i\epsilon''(T)$ приведена на рис. 1, а. Широкий максимум диэлектрической проницаемости на частоте 1 kHz достигает величины $\epsilon'_{\max} = 5500$ при температуре $T_{\max} = 153$ К (для сравнения, в модельном релаксоре PMN: $\epsilon'_{\max} = 11400$ и $T_{\max} = 265$ К). Положение максимума зависит от частоты измерительного сигнала, в интервале частот 100 Hz–100 kHz наблюдается смещение T_{\max} на 17 К (в PMN — 18 К) в сторону более высоких температур. Ширина максимума на уровне половины его высоты значительно больше, чем в PMN и составляет 145 К (80 К для PMN). На врезке к рис. 1, а показана температурная зависимость обратной величины диэлектрической проницаемости с целью проверки соответствия закону Кюри–Вейсса $\epsilon'(T) = C_{CW}/(T - T_{CW})$. Со стороны низких температур получен линейный участок со следующими параметрами: $T_{CW} = 150$ К, $C_{CW} = 7.5 \cdot 10^4$ К, в то время как со стороны высоких температур можно выделить два линейных участка со следующими значениями величин: $T_{CW} = 150$ К, $C_{CW} = 1.0 \cdot 10^6$ К и $T_{CW} = 210$ К, $C_{CW} = 2.1 \cdot 10^5$ К. Наличие трех линейных участков в зависимости $1/\epsilon'(T)$, отклонение от закона „двойки“ и более широкий максимум по сравнению с PMN, возможно, обусловлены наличием еще одной, слабой аномалии в области температур 200–210 К [14]. В высокотемпературной области выявлена аномалия в виде размытого максимума при 730 К, который с увеличением частоты смещается в область более высоких температур, а его амплитуда уменьшается (рис. 1, а).

На температурной зависимости мнимой части диэлектрического отклика $\epsilon''(T)$ (рис. 1, б) частотно-зависимый максимум наблюдается в окрестности температуры 138 К (1 kHz). Ширина максимумов на уровне половины высоты примерно равна 25 К, как и в PMN. Также наблюдается характерное для релаксоров смещение температуры максимума T_m в сторону больших

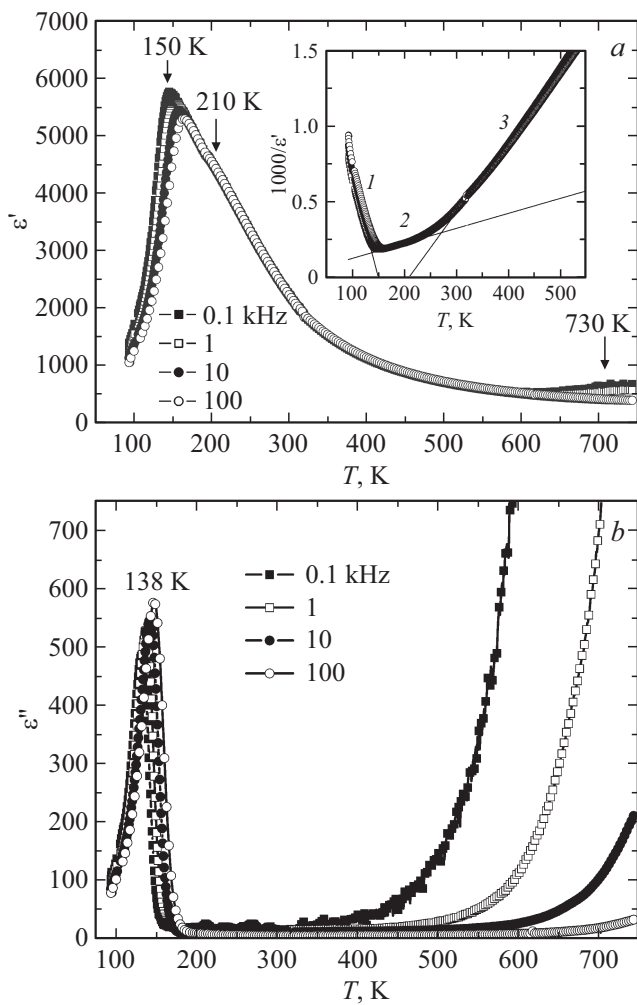


Рис. 1. Температурная зависимость *a)* действительной и *b)* мнимой частей диэлектрического отклика в монокристалле PNN при разных частотах. На вставке к рис. 1, *a* показана температурная зависимость обратной величины диэлектрической проницаемости, линии показывают аппроксимацию зависимости с помощью закона Кюри–Вейсса.

температур с увеличением частоты. В районе комнатной температуры величина диэлектрических потерь мала, $\text{tg } \delta < 0.02$, что связано с малой удельной проводимостью кристаллов PNN. При температуре выше 550 К наблюдаются характерные возрастание диэлектрических потерь и рост дисперсии, которые обусловлены ростом проводимости кристалла с увеличением температуры. Такое высокотемпературное поведение ϵ'' маскирует аномалию в окрестности 730 К, наблюдаемую в температурных зависимостях диэлектрической проницаемости (см. рис. 1, *a* и *b*).

В кристалле PNN с большой величиной диэлектрической проницаемости существует зарядовое разупорядочение, поэтому важной характеристикой кристалла является температурно-частотная зависимость проводимости, приведенная на рис. 2. На рисунке хорошо видны частотно-зависимые максимумы проводимости в

окрестности 138 К, а при температуре выше 500 К наблюдается монотонное возрастание проводимости. Общая проводимость складывается из проводимости на постоянном и переменном токе $\sigma = \sigma_{\text{dc}} + \sigma_{\text{ac}}(\omega)$. Проводимость на постоянном токе σ_{dc} представлена на вставке к рис. 2. Из рисунка хорошо видно, что она имеет термоактивационный характер и следует закону Аррениуса $\sigma(T) = \sigma_0 \exp(-E_a/kT)$, где E_a — энергия активации, k — постоянная Больцмана. На температурной зависимости $\sigma_{\text{dc}}(T)$ можно выделить два участка: в интервале температур ниже 310 К величина удельной dc-проводимости составляет $10^{-11} - 10^{-12} \text{ } \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$, а энергия активации носителей E_a оценивается величиной 23 meV. Выше температуры 310 К энергия активации возрастает на порядок, достигая величины 770 meV.

Проводимость σ_{ac} на высоких частотах обладает частотной дисперсией и обусловлена диэлектрическими потерями $\sigma_{\text{ac}}(\omega) = \omega \epsilon_0 \epsilon''(\omega)$. Как хорошо видно из рис. 2, чем выше частота, тем выше проводимость. Такая частотная дисперсия характерна для локальной проводимости внутри ограниченных областей кристалла с активационными барьерами на их границах [15]. Для анализа свойств таких областей представим локальную проводимость в относительном масштабе: $\sigma_{\text{loc}} = (\sigma_{\text{ac}} - \sigma_{\text{dc}}) / (\sigma_{\text{ac}} + \sigma_{\text{dc}})$. Температурная зависимость $\sigma_{\text{loc}}(T)$ в таком представлении хорошо характеризует отношение локальной проводимости к сквозной проводимости и фиксирует интервалы температур существования упомянутых областей с локальной проводимостью [15].

На рис. 3 представлены температурные зависимости $\sigma_{\text{loc}}(T)$ на различных частотах относительно проводимости на самой низкой измеренной частоте. Из этих зависимостей хорошо виден интервал температур ниже 400 К, в котором σ_{loc} превышает сквозную проводимость [15].

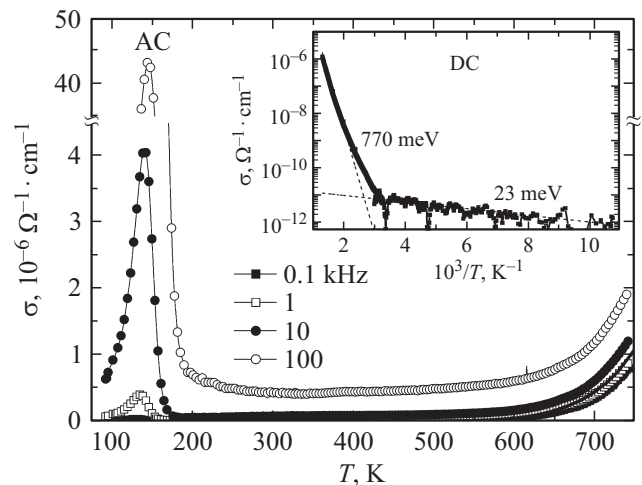


Рис. 2. Температурная зависимость проводимости в кристалле PNN на разных частотах. На вставке показана температурная зависимость проводимости на постоянном токе и ее аппроксимация с помощью закона Аррениуса.

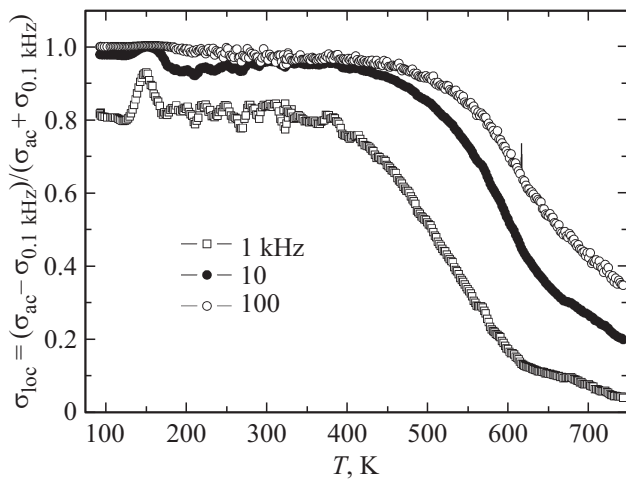


Рис. 3. Температурная зависимость локальной проводимости на разных частотах.

мость. Локальная проводимость существует в широком интервале температур 80–400 К, изменяя свое поведение при варьировании температуры и частоты. Можно выделить две характерные области на температурных зависимостях относительной локальной проводимости: 80–200 К и 200–350 К (рис. 3). В первом интервале температур наблюдается частотно-зависимый максимум локальной проводимости σ_{loc} в окрестности 150 К. Этой аномалии соответствует аномалия диэлектрической проницаемости на рис. 1 и проводимости на рис. 2. Наблюдаемые на рис. 2 и 3 максимумы проводимости при тех же температурах, что и максимумы диэлектрической проницаемости на рис. 1, *b*, дают возможность определить активационные барьеры на границах основных локальных областей, ответственных за этот тип аномалии. Из температурно-частотного сдвига положений максимумов проводимости T_m (рис. 2, 3), который описывается законом Аррениуса $\omega = \omega_0 \cdot \exp(-E_a/kT_m)$, (где ω_0 — частота попыток перескоков, E_a — энергия активации), была получена величина активационного барьера носителей заряда, который составил 770 meV. Второй интервал температур (200–350 К) на температурной зависимости локальной проводимости (рис. 3.) характерен отсутствием зависимости σ_{loc} от температуры. При дальнейшем увеличении температуры наблюдается резкое уменьшение локальной проводимости и увеличение сквозной проводимости.

На этом этапе анализа результатов интересно сопоставить наблюдающуюся картину проводимости с близким по структурному мотиву релаксорным сегнетоэлектриком с магнитоактивным ионом в *B*-подрешетке, соединением $PbCo_{1/3}Nb_{2/3}O_3$ (PCN). Недавние исследования диэлектрических свойств, проводимости, поляризации и структуры PCN [16] показали существование при низких температурах фазового расслоения, обусловленного присутствием в объеме кристалла ионов Co^{2+} и Co^{3+} . В рассматриваемом здесь соединении PNN также могут

присутствовать ионы в различном зарядовом состоянии: Ni^{2+} и Ni^{3+} , а также Ni^{4+} . Тогда возникновение частотно-зависимой аномалии проводимости в окрестности 150 К может быть связано с образованием областей с фазовым расслоением. В пользу этого предположения говорит и близость энергии активации в PNN и PCN в окрестности T_m (в обоих случаях она равно $E_a = 770$ meV). Для выбора корректной модели, описывающей поведение диэлектрических свойств и проводимости, мы продолжим исследования PNN в области гелиевых температур, куда, по-видимому, сместились аномалии проводимости, связанные с формированием областей с зарядовым расслоением.

3.2. Ток термостимулированной деполяризации

Поскольку в интервале температур 80–310 К на температурной зависимости dc-проводимости нет заметных аномалий, а ее величина порядка $10^{-12} - 10^{-11} \Omega^{-1}cm^{-1}$ не должна приводить к заметному экранированию связанного заряда, то с помощью метода термостимулированной деполяризации становится возможным качественно оценить область существования полярного состояния в этом интервале температур. На рис. 4. показана температурная зависимость плотности тока деполяризации при нагревании с постоянной скоростью $V_T = 5$ K/min, после предварительной поляризации в поле 30 V (1.1 kV/cm) разной полярности. Максимумы на температурной зависимости соответствуют максимальному изменению поляризации при изменении температуры согласно выражению

$$J(T) = \partial P / \partial T \cdot \partial T / \partial t = V_T \cdot \partial T / \partial T,$$

где V_T — скорость нагревания.

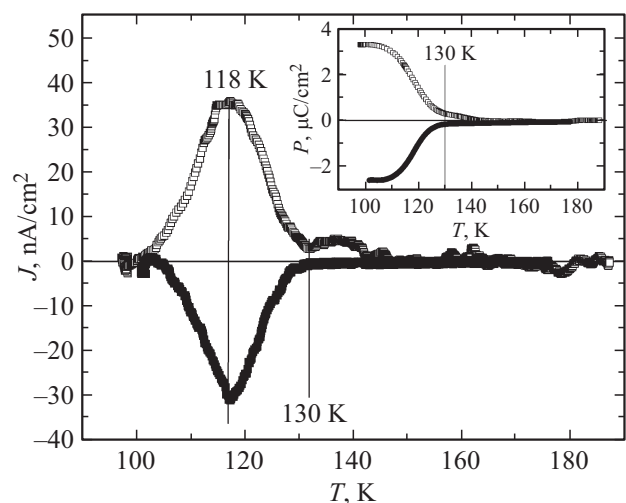


Рис. 4. Ток термостимулированной деполяризации. На вставке — температурная зависимость поляризации, полученная после интегрирования тока.

Из рисунка видно, что в окрестности 118 К существует максимум тока деполяризации, а при температуре выше 130 К его величина падает до нуля. Точно такая же температурная зависимость тока, но другой полярности получена после изменения направления поляризуемого поля. Интегрирование плотности тока деполяризации $J(T)$ по времени позволяет качественно представить температурную зависимость величины поляризации $P(T)$ (рис. 4, вставка). На рисунке видно, что величина поляризации ниже 100 К достигает порядка $2.5\text{--}3.0\ \mu\text{C}/\text{cm}^2$, а с увеличением температуры убывает почти до нуля в окрестности температуры 130 К. Можно отметить, что эта температура на 13 К ниже области аномалий диэлектрического отклика в окрестности температуры 153 К. Похожая ситуация наблюдается в кристалле PCN, в котором пики тока деполяризации существуют при 180–200 К, полярное состояние исчезает в окрестности 215 К, а максимумы диэлектрической восприимчивости проявляются при более высокой температуре 255 К [13,16].

4. Заключение

Аномалии диэлектрического отклика в монокристаллах PNN в виде широких частотно-зависимых максимумов наблюдаются при температурах 153 и 730 К. Получены температурные зависимости проводимости на постоянном и переменном токе, которые имеют одинаковые энергии активации 770 meV, что предполагает переход локальной проводимости в объемную при температуре выше 500 К. Результаты исследования тока термостимулированной деполяризации показали, что наведенная поляризация существует в области температур ниже 130 К.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Г.А. Смоленский, В.А. Боков, В.А. Исупов, Н.Н. Крайник, Р.Е. Пасынков, А.И. Соколов, Н.К. Юшин. Физика сегнетоэлектрических явлений. Наука, Л. (1985). 396 с. [G.A. Smolenskii, V.A. Bokov, V.A. Isupov, N.N. Krainik, R.E. Pasyнков, A.I. Sokolov, N.K. Yushin. Ferroelectrics Related Materials. Gordon and Breach Sci. Publ. N.Y.–London (1984). 763 p.]
- [2] R. Blinc, P. Cevc, A. Zorko, J. Holc, M. Kosec, Z. Trontelj, J. Pirnat, N. Dalal, V. Ramachandran, J. Krzystek. J. Appl. Phys. **101**, 033901 (2007).
- [3] N. Ortega, A. Kumar, J.F. Scott, R.S. Katiyar. J. Phys. Condens. Matter **27**, 504002 (2015).
- [4] В.А. Боков, И.Е. Мыльникова. ФТТ **3**, 841 (1961).
- [5] И.Е. Мыльникова, В.А. Боков. Кристаллография **4**, 433 (1959).
- [6] В.А. Боков, И.Е. Мыльникова. ФТТ **11**, 2728 (1960).
- [7] H.J. Fan, M.H. Kuok, S.C. Ng, N. Yasuda, H. Ohwa, M. Iwata, H. Orihara, Y. Ishibashi. J. Appl. Phys. **91**, 4, 2262 (2002).
- [8] J. Kano, H. Taniguchi, D. Fu, M. Itoh, S. Kojima. Ferroelectrics **367**, 67 (2008).
- [9] T.A. Smirnova, A.I. Fedoseev, S.G. Lushnikov, R.S. Katiyar. Ferroelectrics **532**, 50 (2018).
- [10] R.A. Cowley, S.N. Gvasaliya, S.G. Lushnikov, B. Roessli, G.M. Rotaru. Adv. Phys. **60**, 2, 229 (2011).
- [11] T. Shirakami, M. Mituskawa, T. Imai, K. Urabe. J. Appl. Phys. **39**, Part 2, 7A, L678 (2000).
- [12] T. Kimura, T. Goto, H. Shintani, K. Ishizaka, T. Arima, Y. Tokura. Nature **426**, 55 (2003).
- [13] V. Zaleskii, T. Smirnova, S. Lushnikov. Ferroelectrics **538**, 153 (2019).
- [14] A.D. Polushina, E.D. Obozova, T.A. Smirnova, V.G. Zaleskii, S.G. Lushnikov. J. Phys.: Conf. Ser. **1400**, 077003 (2019).
- [15] A.R. Long. Adv. Phys. **31**, 587 (1982).
- [16] Б.Х. Хананов, В.Г. Залесский, Е.И. Головенчик, В.А. Санина, Т.А. Смирнова, М.П. Щеглов, В.А. Боков, С.Г. Лушников. ЖЭТФ **157**, 3, 523 (2020).

Редактор Д.В. Жуманов