

Переключение поляризации в гетерофазных наноструктурах: релаксорная PLZT керамика

© В.Я. Шур, Г.Г. Ломакин, Е.Л. Румянцев, О.В. Якутова, Д.В. Пелегов, А. Sternberg*, М. Kosec**

Научно-исследовательский институт физики и прикладной математики Уральского государственного университета, 620083 Екатеринбург, Россия

* Institute of Solid State Physics, University of Latvia, LV-1063 Riga, Latvia

** Jozef Stefan Institute, 1000 Ljubljana, Slovenia

E-mail: vladimir.shur@usu.ru

(Поступила в Редакцию 17 августа 2004 г.)

Экспериментально исследовано переключение поляризации в горячепрессованной керамике PLZT $x/65/35$ с концентрацией La от 5 до 12 at.%. Для интерпретации особенностей температурной зависимости переключения поляризации в гетерофазном состоянии проведен анализ изменения величины переключаемого заряда, измеренного в широких интервалах полей и температур. Особое внимание уделено роли деполяризующих полей, создаваемых межфазными границами. Рассмотрена модель эволюции полидоменных наноструктур при изменении температуры и воздействии внешнего поля. Высказано предположение, что низкотемпературная диэлектрическая аномалия и температурный гистерезис обусловлены потерей устойчивости крупномасштабной доменной структурой и ее переходом в нанодоменное состояние.

Работа выполнена при частичной поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 04-02-16770), Минобразования РФ (гранты Е 02-3.4-395 и УР.06.01.028 программы „Университеты России: фундаментальные исследования“) и АФГИР (грант ЕК-005-Х1).

1. Введение

Релаксорные (с размытым фазовым переходом) сегнетоэлектрики являются сильнонеоднородными системами [1,2]. Аномалии восприимчивостей наблюдаются в этих материалах в чрезвычайно широком интервале температур. Уникальные свойства релаксорных сегнетоэлектриков открывают широкие возможности для их практического применения [2].

В данной работе гетерофазное состояние релаксорного сегнетоэлектрика, возникающее при охлаждении в области размытого фазового перехода, рассматривается как совокупность изолированных сегнетоэлектрических (полярных) областей нанометровых размеров (polar nanoregions), внедренных в параэлектрическую (неполярную) матрицу. При уменьшении температуры структура гетерофазного состояния качественно изменяется, поскольку рост доли полярной фазы приводит к образованию полярных кластеров конечных размеров, состоящих из нанодоменов [3–5]. При дальнейшем охлаждении формируется „бесконечный“ кластер полярной фазы. В этом случае изолированные области неполярной фазы находятся в „окнах“ бесконечного полярного кластера [5]. При приближении к температуре перехода из гетерофазного состояния в сегнетоэлектрическую фазу T_f (freezing temperature) уменьшаются размеры и общий объем изолированных неполярных областей [6].

Образующаяся в сегнетофазе при охлаждении без воздействия внешнего электрического поля (zero-field-cooling) доменная структура состоит из нанодоменов. Размеры доменов определяются пространственным масштабом неоднородностей состава — химических доменов [6,7]. Направление спонтанной поляризации P_S в

отдельных полярных нанодоменах ориентировано беспорядочно, что приводит к отсутствию усредненной по макрообъему P_S . Упорядочение ориентации P_S возможно только при воздействии внешнего электрического поля.

Сверхмалые размеры нанодоменов и нанодоменов [6,8,9] не позволяют использовать прямые методы (direct methods) исследования кинетики доменов при воздействии внешнего электрического поля, например визуализацию мгновенных доменных конфигураций с помощью оптического микроскопа. В связи с этим для исследования переключения поляризации в релаксорных сегнетоэлектриках приходится использовать различные косвенные интегральные методы, основанные на регистрации (непосредственно в процессе переключения) петель гистерезиса [10], токов переключения [11] и упругого рассеяния света [4,5,12,13]. Ясно, что для получения информации о кинетике переключения полярных областей с нанодоменной структурой необходимо развить последовательный подход к интерпретации измеренных интегральных характеристик.

2. Эксперимент

Исследовались тонкие пластины прозрачной крупнозернистой керамики цирконата-титаната свинца, легированного лантаном, $(\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x)(\text{Zr}_{0.65}\text{Ti}_{0.35})\text{O}_3$ с концентрацией La от 5 до 12 at.% (PLZT $x/65/35$, где x — процентное содержание La). Керамика была получена методом горячего прессования. Размер зерен изменялся от 4 до $7\ \mu\text{m}$, толщина пластин — от 90 до $300\ \mu\text{m}$.

Для переключения использовались сплошные электроды из золота, нанесенные термическим распылением, или прозрачные электроды на основе оксидов индия и олова, полученные магнетронным реактивным распылением.

Диэлектрические измерения проводились при температурах от -150 до 200°C в частотном диапазоне от 20 Hz до 200 kHz. Перед началом измерений при циклическом изменении температуры (нагреве и последующем охлаждении) образец поляризовался в постоянном поле при температурах, соответствующих сегнетоэлектрическому состоянию.

Петли гистерезиса измерялись при воздействии электрического поля амплитудой до 8 kV/cm, изменяющегося по синусоидальному закону с частотой 0.04 Hz. Переключаемый заряд определялся путем интегрирования измеренного тока переключения. Предполагалось, что скорость нарастания поля достаточно мала и переключение может быть рассмотрено как „квазистатическое“. Измерения проводились в температурном интервале от 25 до 200°C .

3. Эволюция полидоменной структуры в электрическом поле

Типичный вид петель гистерезиса для PLZT 8/65/35 в интервале температур от 25 до 50°C приведен на рис. 1. Видно, что при изменении температуры происходит качественное изменение формы петли. Ниже определенной температуры зависимость $Q(E)$ соответствует классической петле диэлектрического гистерезиса, наблюдаемой в сегнетоэлектриках, а выше ее начинает образовываться перетяжка в центре и формируется двойная петля гистерезиса (рис. 2, *a*).

Для определения температуры перехода от классической „сегнетоэлектрической“ петли гистерезиса к двойной изучалась полевая зависимость производной от переключенного заряда по приложенному к образцу полю $dQ(E)/dE$ как величины наиболее чувствительной к изменению формы петли гистерезиса. Следует отметить,

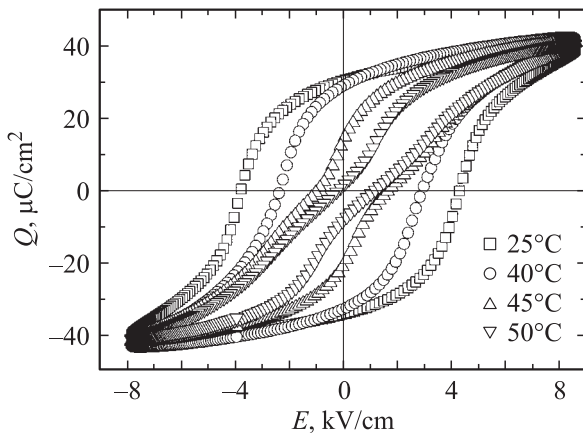


Рис. 1. Петли гистерезиса для различных температур в PLZT 8/65/35, измеренные при нагревании.

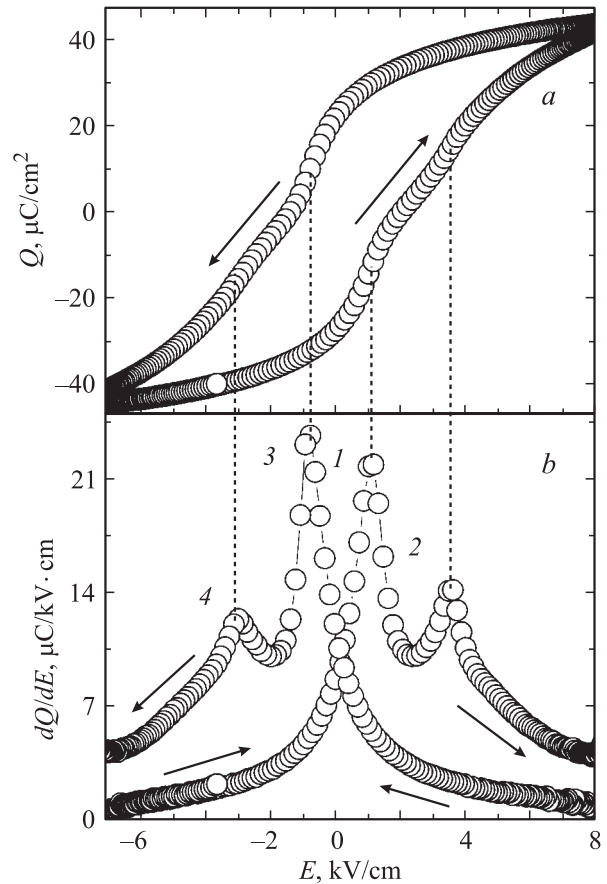


Рис. 2. Особенности переключения поляризации в релаксорной фазе. *a* — петля гистерезиса $Q(E)$, *b* — полевая зависимость dQ/dE . Стрелками указано направление изменения поля. PLZT 8/65/35. $T = 44^\circ\text{C}$.

что при переключении в линейно растущем поле форма этой зависимости совпадает с формой токовой петли гистерезиса. В сегнетоэлектрической фазе на зависимости $dQ(E)/dE$ наблюдается два четко выраженных пика, соответствующих обычным процессам переключения макроскопической поляризации в сегнетоэлектрике. В случае классической петли гистерезиса положения максимумов пиков, как правило, близки к значениям коэрцитивного поля E_C , определенным стандартным методом [14]. Для реальной экспериментальной петли гистерезиса в неоднородных сегнетоэлектриках величины поля, соответствующие максимумам $dQ(E)/dE$, представляют собой эффективные пороговые поля E_{th} , при которых скорость переключения максимальна. Эти поля являются более адекватными характеристиками процесса переключения (по сравнению с классическими коэрцитивными полями).

При изменении формы петли гистерезиса с повышением температуры на зависимости $dQ(E)/dE$ наблюдается четыре максимума (рис. 2, *b*). Учитывая то обстоятельство, что зависимости $dQ(E)/dE$ в растущем и убывающем поле практически совпадают, мы ограничились рассмотрением зависимости только в растущем поле. На

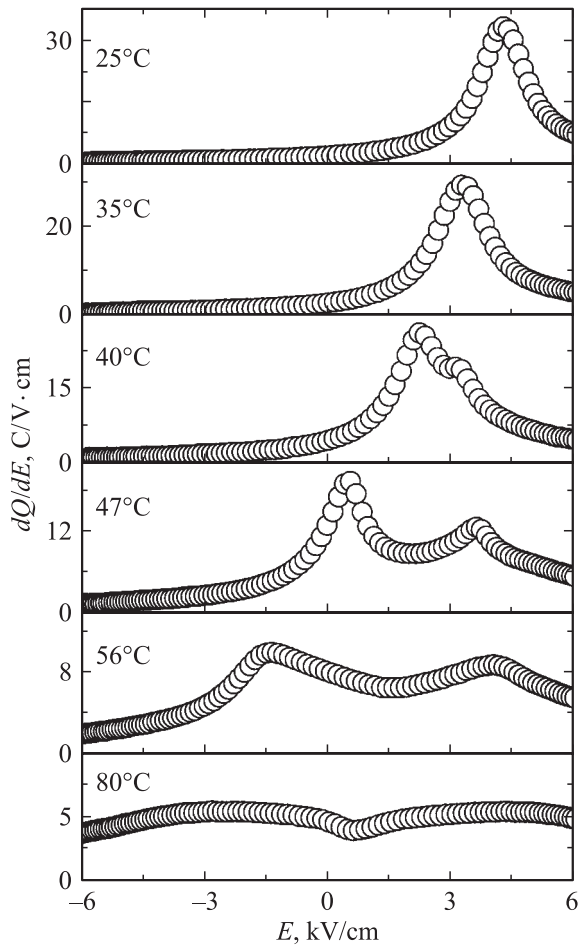


Рис. 3. Эволюция зависимости dQ/dE . Измерения в растущем поле при нагреве образца PLZT 8/65/35.

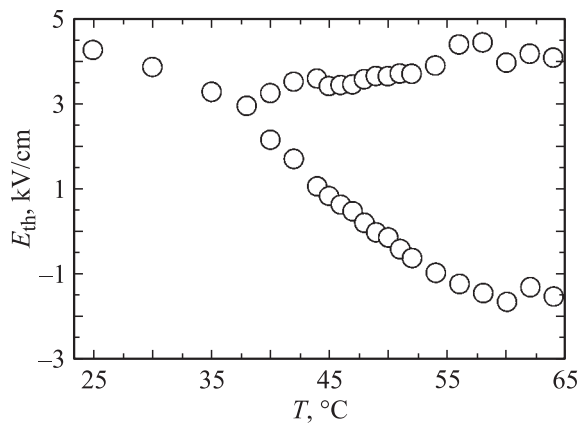


Рис. 4. Температурная зависимость положения максимумов $dQ(E)/dE$. Измерения в растущем поле при нагреве образца PLZT 8/65/35.

рис. 3 показана эволюция $dQ(E)/dE$ с повышением температуры. На основании данных о положениях максимумов строилась температурная зависимость E_{th} (рис. 4), что позволяло определять температуру, соответствующую смене характера переключения (изменению чис-

ла максимумов). Мы отождествили эту температуру с точкой перехода из полностью сегнетоэлектрического состояния в релаксорное и обозначили ее как T_f . Для представленных на рис. 4 результатов измерений в PLZT 8/65/35 $T_f = 38^\circ\text{C}$.

4. Температуры диэлектрических аномалий

Типичная температурная зависимость диэлектрической проницаемости для керамики PLZT $x/65/35$, полученная при нагреве и последующем охлаждении образца PLZT 8/65/35, приведена на рис. 5. Видно, что при нагреве поляризованной керамики наряду с размытым частотно-зависимым максимумом $T_m = 106^\circ\text{C}$ при измерениях на частоте 1 kHz наблюдается дополнительная

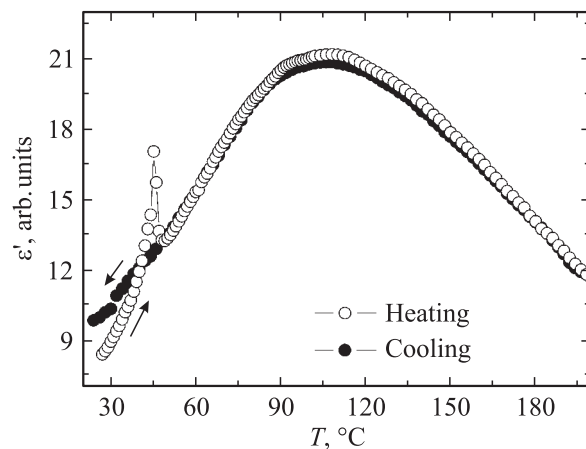


Рис. 5. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости при нагреве и охлаждении поляризованного образца PLZT 8/65/35. Частота 1 kHz.

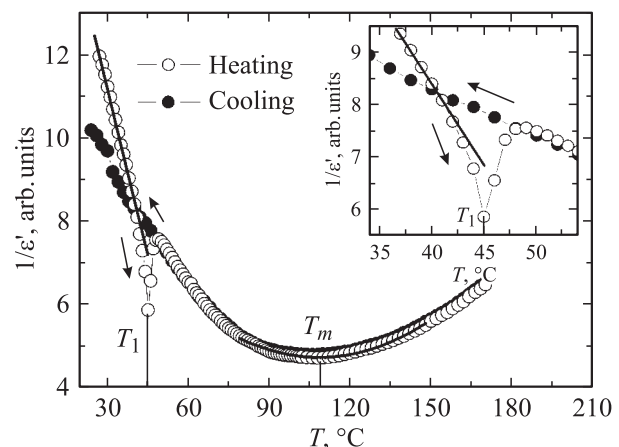


Рис. 6. Температурные зависимости обратной диэлектрической проницаемости при нагреве и охлаждении поляризованного образца PLZT 8/65/35. Частота 1 kHz. На вставке выделена область температурного гистерезиса. Экспериментальные точки аппроксимированы линейными и квадратичными зависимостями.

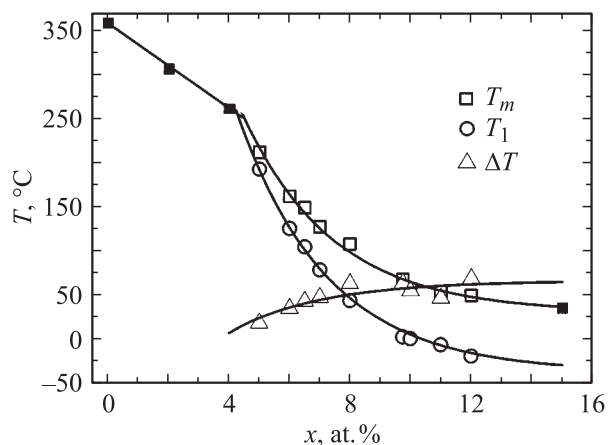


Рис. 7. Зависимость температур диэлектрических аномалий от концентрации La. Темные квадраты — экспериментальные результаты [17]. Экспериментальные точки аппроксимированы экспоненциальными зависимостями.

низкотемпературная диэлектрическая аномалия (узкий максимум температурной зависимости) при $T_1 = 46^\circ\text{C}$. При охлаждении после нагрева выше T_m низкотемпературная аномалия $\varepsilon(T)$ не наблюдается (рис. 5), как и при нагреве термически деполяризованного образца.

Было показано, что во всех образцах при температурах ниже T_1 выполняется закон Кюри–Вейсса, а вблизи температуры максимума диэлектрической проницаемости T_m наблюдается квадратичная температурная зависимость, типичная для размытых фазовых переходов (рис. 6) [15,16]:

$$1/\varepsilon = (T - T_m)^2/\varepsilon_m\sigma^2,$$

где σ — параметр размытия фазового перехода.

На рис. 7 приведены зависимости определенных нами температур диэлектрических аномалий T_m и T_1 от концентрации лантана, а также литературные данные [17] по T_m для $x = 0, 2, 4$ и 15 . Согласно рассмотренным представлениям, разность температур диэлектрических аномалий $\Delta T = T_m - T_1$ характеризует температурный диапазон существования релаксорной фазы. Видно (рис. 7), что релаксорная фаза ($\Delta T \neq 0$) появляется только при концентрации La более 5 at.% и $\Delta T(x)$ насыщается при больших концентрациях ($x > 10$). Следует отметить, что экспериментально полученные концентрационные зависимости также качественно изменяются. При $x < 0$ наблюдается линейная зависимость, а при $x > 5$ — экспоненциальная (рис. 7).

5. Обсуждение экспериментальных результатов

Согласно классическим представлениям о релаксорных сегнетоэлектриках, развитым в работах [2,18–20], при повышении температуры происходит переход из

гомогенного сегнетоэлектрического состояния в гетерогенное (гетерофазное). Для анализа представленных в работе экспериментальных данных необходимо учитывать, что „низкотемпературное“ гетерофазное состояние, существующее вблизи критической точки, представляет собой сегнетоэлектрическую полидоменную матрицу с изолированными включениями неполярной фазы (нанообластями).

Связанные заряды, порожденные скачком поляризации на границах нанообластей (межфазных границах — *interphase*), создают деполяризующие поля, стимулирующие распад крупных доменов и формирование нанодоменной структуры. В отличие от деполяризующих полей, создаваемых приповерхностными связанными зарядами, действие которых нейтрализуется в основном за счет быстрых процессов внешнего экранирования (перераспределения зарядов на электродах), данные поля могут быть скомпенсированы только за счет медленных процессов объемного экранирования [3,21,22].

Деполяризующие поля, создаваемые объемными связанными зарядами, приводят к частичному обратному переключению (образованию доменов обратного знака) в объеме вблизи неполярных включений. При этом в объеме формируется структура с заряженными доменными стенками, которые вносят значительный вклад в диэлектрический отклик [23–25], поскольку обладают аномально большой концентрацией ступеней. Последние подвижны даже в слабых полях, используемых при измерении диэлектрических характеристик.

Температурный гистерезис диэлектрической проницаемости (вставка на рис. 6) в рамках рассмотренных представлений может быть объяснен самопроизвольной перестройкой крупной доменной структуры под действием неоднородного поля смещения, порожденного неполярными нанообластями [3]. Предварительная поляризация в сильном постоянном поле в сегнетоэлектрическом состоянии при низких температурах ($T < T_f$) приводит к необратимому укрупнению доменов. При нагреве выше T_f появляются нанообласти неполярной фазы. При дальнейшем нагреве увеличиваются объем неполярных включений и площадь заряженных доменных границ, что сопровождается быстрым ростом диэлектрического отклика. Однако такое полидоменное гетерофазное состояние неустойчиво, и при температуре T_1 крупномасштабная доменная структура начинает перестраиваться под действием деполяризующих полей. В результате формируется мелкая доменная структура, состоящая из субмикронных доменов и нанодоменов, разделенных нейтральными и заряженными доменными стенками. Концентрация заряженных стенок в результате такой перестройки значительно снижается, что приводит к уменьшению диэлектрического отклика. Подобное полидоменное гетерофазное состояние образуется и при термической деполяризации.

В рамках предложенной модели может быть объяснено также изменение формы петли гистерезиса, сопровождаемое появлением дополнительных пиков на полевой

зависимости dQ/dE (рис. 2, *b*). Первый пик соответствует самопроизвольному обратному переключению (возвращению в полидоменное состояние) под действием деполяризующего поля, а второй — переключению из полидоменного в монодоменное состояние под действием приложенного внешнего поля, которому мешает деполяризующее поле. Таким образом, деполяризующее поле играет роль пространственно неоднородного поля смещения, искажающего форму петли гистерезиса. При переключении в обратном направлении наблюдается аналогичный эффект для доменов, которые без поля имеют другое направление спонтанной поляризации. Таким образом, формируется двойная петля гистерезиса. Повышение температуры приводит к увеличению средних значений деполяризующих полей за счет роста объема неполярных включений и соответственно к возрастанию средних значений полей смещения.

Естественно, что двойная петля гистерезиса (формирование дополнительных пиков на кривой $dQ(E)/dE$) возникают только при переходе в гетерофазное состояние при появлении деполяризующих полей, создаваемых связанными зарядами, локализованными на межфазных границах. В рамках предложенного подхода температура появления двух пиков на зависимости $dQ(E)/dE$ соответствует точке перехода из полностью сегнетоэлектрической фазы в релаксорную (гетерофазную). Использование такой обработки экспериментальных результатов позволяет определить температуру замерзания T_f .

Следует отметить, что полученное значение T_f заметно меньше температуры T_1 , определенной из диэлектрических измерений. Такое соотношение представляется совершенно естественным, поскольку в рамках предложенной модели T_1 соответствует температуре потери устойчивости крупномасштабной доменной структуры и ее переходу в нанодоменное состояние. В интервале температур от T_f и T_1 деполяризующие поля уже существуют в объеме и приводят к образованию заряженных доменных стенок вблизи неполярных включений, однако их величина еще недостаточна для кардинальной перестройки доменной структуры.

6. Заключение

Проведено экспериментальное исследование особенностей переключения поляризации и диэлектрических аномалий в горячепрессованной керамике PLZT $x/54/35$ с концентрацией La от 5 до 12 at.% в температурном диапазоне существования размытого фазового перехода. Предложена модель для объяснения особенностей петли гистерезиса и температурного гистерезиса диэлектрической проницаемости, основанная на определяющей роли деполяризующих полей, создаваемых связанными зарядами на границах неполярных включений. Предложен способ определения температуры перехода из сегнетоэлектрической фазы в гетерофазное состояние. Рассмотрена эволюция полидоменных наноструктур при изменении температуры и воздействии внешнего поля.

Список литературы

- [1] Г.А. Смоленский, А.И. Аграновская. ФТТ **1**, *10*, 1563 (1959).
- [2] L.E. Cross. *Ferroelectrics* **151**, 305 (1994).
- [3] V.Ya. Shur. *Phase Trans.* **65**, 49 (1998).
- [4] В.Я. Шур, Г.Г. Ломакин, В.П. Куминов, Д.В. Пелегов, С.С. Белоглазов, С.В. Словиковский, И.Л. Соркин. ФТТ **41**, *3*, 505 (1999).
- [5] V.Ya. Shur, G.G. Lomakin, E.L. Rumyantsev, S.S. Beloglazov, D.V. Pelegov, A. Sternberg, A. Krumin. *Ferroelectrics* **299**, 75 (2004).
- [6] X. Dai, Z. Xu, D. Viehland. *Phil. Mag.* **70**, 33 (1994).
- [7] T. Egami, S. Teslic, W. Dmowski, D. Viehland, S. Vakhrushev. *Ferroelectrics* **199**, 103 (1997).
- [8] P. Lehnen, W. Kleemann, Th. Wöike, R. Pankrath. *Phys. Rev. B* **64**, 224 109-1 (2001).
- [9] K. Terabe, S. Takekawa, M. Nakamura, K. Kitamura, S. Higuchi, Y. Gotoh, A. Gruverman. *Appl. Phys. Lett.* **81**, *11*, 2044 (2002).
- [10] В.В. Гладкий, В.А. Кириков, Т.Р. Волк. ФТТ **44**, *2*, 351 (2002).
- [11] Т.Р. Волк, Д.В. Исаков, Л.И. Ивлева. ФТТ **45**, *8*, 1463 (2003).
- [12] M.D. Ivey, V.W. Bolie. *IEEE Trans. UFFC* **38**, 379 (1991).
- [13] A. Krumin, T. Shiosaki, S. Koizumi. *Jpn. J. Appl. Phys.* **33**, 4946 (1994).
- [14] C.B. Sawyer, C.H. Tower. *Phys. Rev.* **35**, *1*, 269 (1930).
- [15] Б.Н. Ролов. ФТТ **6**, *7*, 2128 (1964).
- [16] В.А. Исупов. Изв. АН СССР. Сер. физ. **54**, *6*, 1131 (1990).
- [17] Qi Tan, D. Viehland. *J. Am. Phys. Soc.* **53**, *21*, 14 103 (1996).
- [18] В.А. Исупов. Изв. АН СССР. Сер. физ. **47**, *3*, 559 (1983).
- [19] W. Kleemann, R. Lindner. *Ferroelectrics* **199**, 1 (1997).
- [20] M.El Marssi, R. Farhi, J.-L. Dellis, M.D. Glinchuk, L. Seguin, D. Viehland. *J. Appl. Phys.* **83**, *10*, 5371 (1998).
- [21] В.Я. Шур, Ю.А. Попов, Н.В. Коровина. ФТТ **26**, *3*, 781 (1984).
- [22] V.Ya. Shur, E.L. Rumyantsev. *Ferroelectrics* **191**, 319 (1997).
- [23] В.Я. Шур, Ю.А. Попов, А.Л. Субботин. ФТТ **25**, *2*, 564 (1983).
- [24] V.Ya. Shur, A.L. Gruverman, V.V. Letuchev, E.L. Rumyantsev, A.L. Subbotin. *Ferroelectrics* **98**, 29 (1989).
- [25] V.Ya. Shur, E.L. Rumyantsev, E.V. Nikolaeva, E.I. Shishkin. *Appl. Phys. Lett.* **77**, *22*, 3636 (2000).