Письма в ЖЭТФ, том 101, вып. 1, с. 29 – 33 © 2015 г. 10 января

Возникновение релаксорного поведения

Р. Ф. Мамин[+*1)], Т. С. Шапошникова[*]

[+]Казанский (Приволжский) федеральный университет, 420008 Казань, Россия

[*]Казанский физико-технический институт им. Завойского КазНЦ РАН, 420029 Казань, Россия

Поступила в редакцию 17 ноября 2014 г.
После переработки 25 ноября 2014 г.

Предложена модель возникновения релаксорного поведения в $\mathrm{Pb}_{1-y}\mathrm{La}_y(\mathrm{Zr}_{1-x}\mathrm{Ti}_x)_{1-y/4}\mathrm{O}_3$ при изменении концентрации лантана. Получено объяснение температурного поведения диэлектрической проницаемости в области размытого фазового перехода и дисперсии диэлектрических свойств, связанное с учетом динамики локализации заряда на дефектах. Рассмотрение проведено на основе простых термодинамических соображений в рамках теории фазовых переходов Гинзбурга–Ландау в системе с дефектами.

DOI: 10.7868/S0370274X15010063

Сегнетоэлектрики с сильно размытым фазовым переходом, которые обычно называют релаксорами, являются объектами непрерывного интенсивного исследования [1–15]. Неугасающий интерес к ним обусловлен совокупностью их сегнетоэлектрических, пьезоэлектрических и оптических свойств и возможностью использования этих материалов в оптоэлектронике и системах хранения данных. Они также нашли применение в современных сонарах. Это стало новым толчком для их углубленного исследования. Отличительной особенностью данных соединений является наличие сильно размытого максимума в температурном поведении диэлектрической проницаемости, а также ее сильная частотная зависимость, которая проявляется на очень низких частотах (10^{-2}–10^6 Гц), нехарактерных для обычных сегнетоэлектриков. Кроме того, многочисленные экспериментальные данные показывают, что свойства низкотемпературной фазы зависят от предыстории образцов. Таким образом, в низкотемпературной фазе проявляется неэргодическое поведение [7]. Наиболее известными из семейства релаксоров являются соединения магнониобата свинца, $\mathrm{Pb}(\mathrm{Mg}_{1/3}\mathrm{Nb}_{2/3})\mathrm{O}_3$ (PMN) [2–8] и цирконата-титаната свинца, легированного лантаном, $\mathrm{Pb}_{1-y}\mathrm{La}_y(\mathrm{Zr}_{1-x}\mathrm{Ti}_x)_{1-y/4}\mathrm{O}_3$ (PLZT $100(y/1-x/x)$) [12–15], которые служат модельными объектами при исследовании релаксорного поведения. Существует несколько направлений в интерпретации природы релаксоров [4, 5]. Вначале возникли представления о релаксорах как об объектах с локальными температурами фазового перехода [1, 9]. Позже появилась идея о суперпараэлектрическом состоянии релаксоров [2]. Были предложены подходы, одни из которых связаны с рассмотрением релаксоров как объектов со стекольным поведением [3, 4], другие развивают феноменологические модели, связанные с разбиением системы на нанообласти в результате действия случайных полей [5, 6], и аналогичные модели, где вводится взаимодействие таких нанообластей с матрицей [4, 5]. При этом проблема релаксорного поведения в сегнетоэлектриках не нашла окончательного решения. В последнее время все новые исследователи предпринимают попытки объяснить такое поведение на основе идеи о блайзерах [10] или модели оптической ангармонической моды со случайными полями [11]. Несмотря на то что для релаксоров по-прежнему используется термин “фазовый переход”, максимум диэлектрической проницаемости не соответствует реальному фазовому переходу в сегнетоэлектрическое состояние, так как дальнего порядка здесь не возникает. При размытом фазовом переходе в релаксорах происходит постепенная перестройка структуры кристалла с образованием неоднородного состояния, причем корреляционный радиус нигде не становится бесконечным. Общепринято, что низкотемпературная фаза представляет собой совокупность нескоррелированных между собой наноразмерных областей с поляризацией. В дальнейшем термин “температура фазового перехода” будет использоваться для температуры, при которой могло бы возникнуть однородное упорядоченное состояние. Также существовало мнение, что поведение релаксоров нельзя описать в рамках теории фазовых переходов Гинзбурга–Ландау, так как для

1)e-mail: mamin@dionis.kfti.knc.ru

них не выполняется закон Кюри–Вейса для восприимчивости.

Возникновение релаксорного поведения связано с беспорядком в расположении атомов [1–7]. Поэтому свойства релаксоров можно существенно менять путем введения примесей, которые влияют на зарядовое состояние соединений. Релаксорное поведение возникает постепенно при изменении уровня легирования в соединениях типа PLZT. При этом в нелегированном $Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$ наблюдается резкий, не размытый фазовый переход, который хорошо описывается в рамках феноменологической теории фазовых переходов Гинзбурга–Ландау. Таким образом, логичной является попытка модернизации феноменологического подхода с целью объяснения возникновения размытого фазового перехода при изменении уровня легирования. Прояснение ряда возникающих вопросов может быть достигнуто на основе весьма простых, преимущественно термодинамических, соображений в рамках теории фазовых переходов Гинзбурга–Ландау, учитывающей динамику заряда на дефектах.

Мы предполагаем, что свойства релаксоров связаны с динамикой заряда на дефектах. Влияние различных типов дефектов на фазовый переход известно. В работах [16–19] рассматривались замороженные дефекты с хаотическим распределением поляризации и дефекты, направление поляризации на которых может быстро изменяться. Это позволило объяснить относительно слабое размытие фазового перехода в кристаллах с дефектами. В предложенной нами модели скорость переориентаций направления поляризации на ядре дефекта изменяется с температурой. При этом возникает релаксорное поведение [20–22]. Предлагаемая модель позволяет описать поведение диэлектрических свойств, возникновение размытого фазового перехода и связать размытие фазового перехода и частотную зависимость диэлектрических свойств с динамикой образования локальной поляризации в результате локализации зарядов на дефектах. Следует отметить, что здесь и далее мы употребляем термин "локализация" в том смысле, что носитель заряда (электрон или дырка), оказавшись на дефекте (уровне прилипания), остается там достаточно долго (много больше времени эксперимента). Таким образом, мы рассматриваем локализованное состояние как состояние, характеризуемое достаточно большим временем, а под локализацией (или термолокализацией) заряда на дефектах понимаем постепенное увеличение концентрации носителей на дефектах, которые находятся там достаточно долго.

В настоящем сообщении в рамках развиваемой нами модели продемонстрирована связь между возникновением размытых фазовых переходов и изменением уровня легирования на примере поведения PLZT при изменении концентрации лантана. Показано, что за счет локализации носителей заряда на дефектах при понижении температуры появляется достаточно сильное размытие фазового перехода. Рассмотрено проявление всех указанных процессов на примере трансформации диэлектрических свойств в соединениях типа PLZT. Обсуждается возникновение сильной низкочастотной зависимости диэлектрических свойств системы вблизи фазового перехода в системе с заряженными дефектами.

Рассмотрим дефекты, обладающие дипольным моментом, скорость переориентаций которого подчиняется термоактивационному закону вследствие делокализации заряда, закрепляющего направление поляризации [20, 22]. Будем называть "ядром" дефекта пространственную область с характерными размерами d, внутри которой приближение сплошной среды неприменимо [16]. При высоких температурах направление поляризации на ядре дефекта может изменяться. Такие дефекты называются переполяризуемыми. С понижением температуры скорость переориентации поляризации сильно уменьшается и мы получаем замороженные дефекты с хаотическим распределением поляризации. Рассмотрим модельную задачу в рамках теории Гинзбурга–Ландау, когда размер ядра дефекта d мал (дефекты являются точечными, $V_d n V \ll V$, где V_d – объем ядра дефекта, V – объем образца), концентрация дефектов n и свойства ядра не меняются с температурой, но концентрация дефектов z_1 в состоянии с замороженным направлением поляризации на ядре дефекта изменяется с температурой. Представим свободную энергию системы в виде [16, 20]

$$\Phi = \int \phi(\eta, E) dV + [f_1(\eta_d) z_1 + f_2(\eta_d) z_2 - E\eta_d] V_d. \quad (1)$$

Здесь η, η_d – значения параметра порядка (поляризации) вне дефекта и на дефекте соответственно, E – внешнее поле, z_2 – концентрация переполяризуемых дефектов, $z_2 = n - z_1$ (интеграл в первом члене выражения (1) берется по объему $V - V_d n V$ без дефектов). Параметр порядка является векторной величиной. Однако в нашем случае мы рассматриваем задачу для области вокруг отдельного дефекта и суммируем по всем таким областям. Поэтому мы считаем поляризацию на дефекте и индуцированную поляризацию вокруг него сонаправленными и записываем свободную энергию в скалярном виде. Кроме того, основное наше внимание приковано к области выше эффективной температуры однородного упорядочения (выше $T_{\mathrm{C\,eff}}$ [20]), что также облегчает задачу. Вид свободной энергии $f_1(\eta_d)$ и $f_2(\eta_d)$ дефектов в замороженном и переполяризуемом состояниях соответственно обсуждается в работе [16]. Однако в случае точечных дефектов вид этих функций не влияет на конечный результат. Плотность свободной энергии в объеме кристалла без дефектов дается выражением

$$\phi(\eta, E) = \phi_0 + \frac{\alpha}{2}\eta^2 + \frac{\beta}{4}\eta^4 + \frac{D}{2}(\nabla\eta)^2 - E\eta. \quad (2)$$

Здесь α, β – коэффициенты разложения свободной энергии по степеням параметра порядка, $\alpha = \alpha'[T - T_{\mathrm{C}}(y)]$, $\alpha' = 1/C$, C – константа Кюри, $T_{\mathrm{C}}(y) = T_{\mathrm{C0}} - ay$ – температура фазового перехода в отсутствие дефектов, которая зависит от концентрации примеси лантана ya характеризует изменение температуры фазового перехода при легировании за счет изменения свойств основного объема без дефектов, D – коэффициент диффузии параметра порядка, ϕ_0 – плотность свободной энергии в высокотемпературной фазе. Распределение параметра порядка $\eta(r)$ вблизи дефекта находится из уравнения $\delta\phi(\eta, E)/\delta\eta = 0$ с граничными условиями $\eta(r = d) = \eta_d$, $d\eta/dr(r = d) = 0$ и $\eta(r \to \infty) = \eta_0$, где η_0 – однородное решение уравнения $\delta\phi(\eta, E)/\delta\eta = 0$. Подробный алгоритм получения решения для различных видов дефектов представлен в работе [16]. Следуя [16], получаем выражение для свободной энергии для нашего случая [20, 22], из которого находим температурную зависимость восприимчивости χ:

$$\chi(T) = \Big[\alpha + Az_1 + 6B\Big]^{-1}, \quad T > T_{\mathrm{C1\,eff}}, \quad (3)$$

$$\chi(T) = \Big[2|\alpha| - 2Az_1 - 21B\Big]^{-1}, \quad T < T_{\mathrm{C2\,eff}}, \quad (4)$$

$$A = \frac{(4\pi D d\eta_d)^2}{kTn}, \quad B = \pi d^2 \beta \eta_d^2 r_c.$$

Здесь r_c – корреляционный радиус ($r_c^2 \approx D/\phi''(\eta_0)$). При высоких температурах основной вклад дают переполяризуемые дефекты, а при низких проявляются замороженные дефекты. Из выражений (3), (4) следует, что эффективные температуры $T_{\mathrm{C1\,eff}}$ и $T_{\mathrm{C2\,eff}}$ выше и ниже фазового перехода соответственно различны. Это проявляется в виде сильно размытого фазового перехода. Нас интересует случай, когда свойства дефектов меняются с температурой и z_1 сильно зависит от температуры вблизи $T_{\mathrm{C}}(y)$. Полагая, что концентрация замороженных дефектов z_1 равна концентрации локализованных на дефектах носителей, и воспользовавшись уравнением сохранения числа носителей в системе, в рамках ферми-статистики находим температурную зависимость уровня Ферми $\mu(T)$, а затем $z_1(T)$. Для оценок было принято, что энергия уровня Ферми, расположенная в области уровней дефектов, $U_a \approx 6000$ K. Ширина распределения этих уровней зависела от степени легирования. В PLZT вакансии кислорода или свинца либо комплексы вакансий свинца и кислорода могут играть роль дефектов, определяющих поведение системы. Для выяснения структуры дефектных состояний и динамики процессов локализации носителей заряда на дефектах в работе [23] были проведены исследования фотопроводимости и фотостимулированных токов на образцах PLZT(9/65/35). Из спектров фотопроводимости [23] следует, что мы имеем систему дефектных уровней с достаточно широким распределением по энергиям. На основе этих результатов была предложена структура плотности состояний дефектных уровней для PLZT, представленная на рис. 1. В наших исследованиях мы предполагаем, что аналогичная структура дефектных состояний возникает при легировании $\mathrm{Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3}$ лантаном. Эти данные были использованы при моделировании температурной зависимости статической диэлектрической проницаемости $\varepsilon_s(T) = 4\pi\chi(T) + 1$, представленной на рис. 2. Видно, что естественным образом получается нелинейная зависимость переменной $\varepsilon(T)$ от температуры, которая часто обсуждается при подгонке наблюдаемых экспериментальных зависимостей к виду $\varepsilon'(T) \approx (T - T_{cm})^{-2}$ [1, 2].

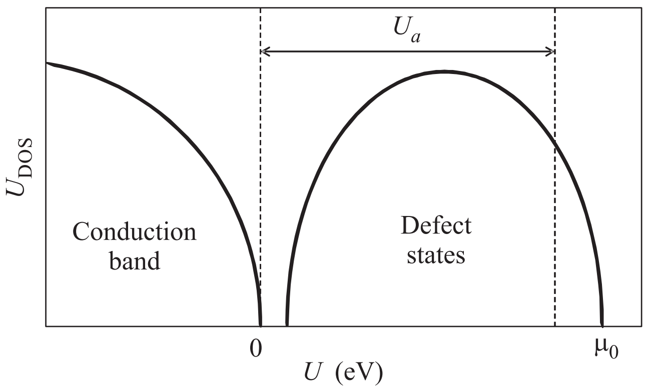

Рис. 1. Структура плотности состояний дефектных уровней $N_{\mathrm{DOS}}(U)$ для PLZT(9/65/35)

Температурная зависимость комплексной диэлектрической проницаемости дается выражением [5]

$$\varepsilon(\omega, T) = \varepsilon_\infty + \int \frac{\varepsilon_s(T) g(\tau)}{1 + i\tau\omega} d\ln(\tau). \quad (5)$$

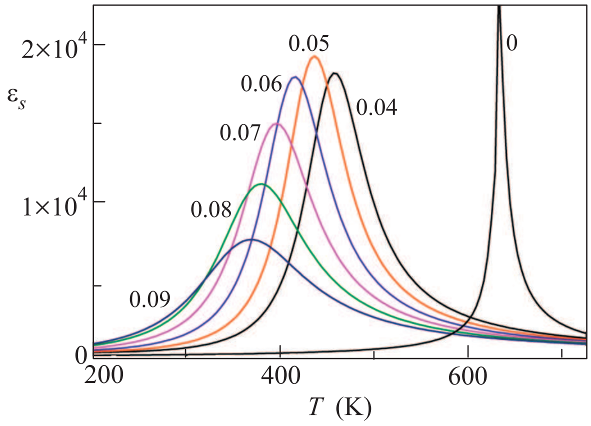

Рис. 2. Температурные зависимости статической диэлектрической проницаемости $\varepsilon_s(T)$ для различных концентраций лантана y в PLZT(y/65/35) ($T_{\mathrm{C}0}$ = 630 К, a = 4000 К)

При моделировании мы использовали распределение времен релаксации $g(\tau)$, полученное из распределения плотности дефектных состояний по энергиям $N_{\mathrm{DOS}}(U)$, так как в рамках нашего подхода динамика поляризации связана со скоростью делокализации заряда с дефектов [20, 24]. Температурная зависимость и дисперсия действительной части диэлектрической проницаемости $\varepsilon(\omega, T)$ (5), полученные при компьютерном симулировании, представлены на рис. 3. Таким образом, размытый фазовый

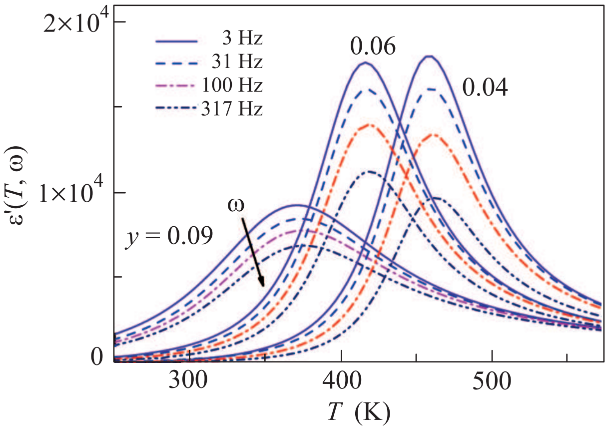

Рис. 3. Температурные зависимости реальной части диэлектрической проницаемости $\varepsilon'(T)$ для различных концентраций лантана y в PLZT(y/65/35) и различных частот ω

переход возникает за счет смещения температуры Кюри фазового перехода в температурную область термолокализации заряда на дефектах, а дисперсионные свойства связаны с тем, что динамика параметра порядка определяется процессами делокализации заряда с дефектов. Полученные результаты согласуются с экспериментальными данными для PLZT(y/65/35) [13]. На основе единого подхода удалось объяснить как возникновение размытого фазового перехода, так и появление дисперсии диэлектрических свойств на низких частотах. Подтверждением выводов предложенной модели было бы обнаружение изменения диэлектрических свойств PLZT под действием света в инфракрасной области спектра.

Отметим также следующие обстоятельства [20]. В рамках развиваемого подхода удалось объяснить характерное температурное поведение и значения времени задержки фазового перехода в однородное полярное состояние во внешнем электрическом поле после охлаждения без поля в низкотемпературной фазе релаксоров [24]. Значение энергии активации и энергетический интервал между областью локализации носителей заряда на дефектах и зоной проводимости хорошо согласуются с температурной областью размытого фазового перехода. Наличие дефектов с широким спектром энергий активации может служить причиной широкого спектра распределений времен релаксации. Еще одним косвенным свидетельством в пользу связи дефектной подсистемы с релаксорным поведением является характерная плотность дефектов в образцах. Для образцов с большой концентрацией собственных дефектов ее можно оценить как 10^{18}–10^{19} см$^{-3}$. Это соответствует расстоянию между дефектами 3–10 нм, что хорошо совпадает с размерами нанообластей неоднородности поляризации, наблюдаемых в экспериментах в PMN [25]. Из данных по люминесценции в PLZT(9/65/35) и в PMN [26] можно сделать вывод о том, что температурная область локализации носителей находится вблизи температуры фазового перехода. Поэтому можно предположить, что неоднородности поляризации возникают за счет закрепления направления вектора поляризации на дефектах. Таким образом, есть основания полагать, что возникновение релаксорного поведения в PLZT связано с динамикой зарядов на дефектах.

Настоящие исследования не претендуют на окончательное решение вопроса о природе релаксорного поведения. Тем не менее нами получены конкретные ориентиры дальнейших исследований с целью выяснения физических основ релаксорного поведения. Определены пути модификации свойств релаксоров и обнаружения новых фотоактивных свойств этих материалов.

Таким образом, в настоящей работе осуществлены теоретические исследования влияния заряженных дефектов на возникновение релаксорного поведения в PLZT. Показано, что температурное поведение диэлектрической проницаемости в области размытого фазового перехода и дисперсия диэлектрических свойств связаны с динамикой локализации заряда на дефектах. Рассмотрение проведено в рамках теории Гинзбурга–Ландау.

Авторы благодарны Г.Б. Тейтельбауму за постоянную поддержку проводимых исследований и Б.З. Малкину за полезные обсуждения результатов. Работа выполнена за счет субсидии, выделенной в рамках государственной поддержки Казанского (Приволжского) федерального университета в целях повышения его конкурентоспособности среди ведущих мировых научно-образовательных центров, при частичной поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант # 14-02-01154).

1. Г. А. Смоленский, В. А. Исупов, А. И. Аграновская, С. Н. Попов, ФТТ **2**, 2906 (1961).
2. L. E. Cross, Ferroelectrics **76**, 241 (1987).
3. R. Blinc, J. Dolinsek, A. Grigorovic, B. Zalar, C. Filipic, Z. Kutnjak, A. Levstik, and R. Pirc, Phys. Rev. Lett. **83**, 424 (1999).
4. E. V. Colla, L. K. Chao, and M. B. Weissman, Phys. Rev. Lett. **88**, 017601 (2002).
5. A. E. Glazounov and A. K. Tagantsev, Phys. Rev. Lett. **85**, 2192 (2000).
6. W. Kleemann, Int. J. Mod. Phys. B **7**, 2469 (1993).
7. E. V. Colla, E. Yu. Koroleva, N. M. Okuneva, and S. B. Vakhrushev, Phys. Rev. Lett. **74**, 1681 (1995).
8. G. Burns and F. H. Dacol, Phys. Rev. B **28**, 2527 (1983).
9. В. А. Исупов, ФТТ **5**, 187 (1963).
10. J. Macutkevic, J. Banys, A. Bussmann-Holder, and A.R. Bishop, Phys. Rev. B **83**, 184301 (2011).
11. G. G. Guzman-Verri, P. B. Littlewood, and C. M. Varma, Phys. Rev. B **88**, 134106 (2013).
12. Z. Kutnjak, C. Filipic, R. Pirc, and A. Levstik, Phys. Rev. B **59**, 294 (1999).
13. S. Kamba, V. Bovtun, J. Petzelt, I. Rychetsky, R. Mizaras, A. Brilingas, J. Banys, J. Grigas, and M. Kosec, J. Phys.: Cond. Mat. **12**, 497 (2000).
14. Ю. Л. Максименко, М. Д. Глинчук, И. П. Быков, ФТТ **39**, 1833 (1997).
15. A. E. Krumins, U. I. Ilyin, and V. I. Dimza, Ferroelectrics **22**, 695 (1978).
16. А. П. Леванюк, В. В. Осипов, А. С. Сигов, А. А. Собянин, ЖЭТФ **76**, 345 (1979).
17. B. J. Halperin and C. M. Varma, Phys. Rev. B **14**, 4030 (1976).
18. А. П. Леванюк, А. С. Сигов, ФТТ **22**, 1744 (1980).
19. Н. И. Лебедев, А. П. Леванюк, А. С. Сигов, ЖЭТФ **85**, 1423 (1983).
20. R. F. Mamin and D. A. Tayurskii, to be published.
21. Р. Ф. Мамин, Письма в ЖЭТФ **58**, 534 (1993).
22. Р. Ф. Мамин, ФТТ **43** 1262 (2001).
23. Р. Ф. Мамин, С. А. Мигачев, М. Ф. Садык, Р. В. Юсупов, ФТТ, в печати.
24. Р. Ф. Мамин, Р. Блинц, ФТТ **45**, 897 (2003)
25. S. B. Vakhrushev, A. A. Naberezhnov, B. Dkhil, J.-M. Kiat, V. Shvartsman, A. Kholkin, B. Dorner, and A. Ivanov, AIP Conf. Proc. **677**, 74 (2003).
26. R. F. Mamin, S. A. Migachev, I. I. Nikitin, M. F. Sadykov, and D. G. Zverev, Ferroelectrics **291**, 101 (2003).