

©1995

**ВОЗНИКНОВЕНИЕ КРУПНОМАСШТАБНЫХ
НЕОДНОРОДНЫХ СОСТОЯНИЙ
ПРИ ИНДУЦИРОВАННОМ ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ
ФАЗОВОМ ПЕРЕХОДЕ
В КРИСТАЛЛАХ МАГНИОБАТА СВИНЦА**

Л.С.Камзина, Н.Н.Крайник, О.Ю.Коришнов

Физико-технический институт им. А.Ф.Иоффе Российской академии наук,
194021, Санкт-Петербург, Россия
(Поступила в Редакцию 24 марта 1995 г.)

С помощью метода малоуглового рассеяния света исследовались особенности индуцированных полем фазовых переходов в кристаллах магнитообата свинца и природа оптических неоднородностей, возникающих при этих переходах. Впервые получены прямые экспериментальные доказательства перколяционной природы индуцированного полем фазового перехода из стеклоподобного состояния в сегнетоэлектрическое при нагревании кристалла в электрическом поле. Показано, что возникающая при этом переходе крупномасштабная пространственно неоднородная структура является фрактальным объектом.

В последнее время в литературе широко обсуждается вопрос о природе фазовых переходов в сильнонеупорядоченных сегнетоэлектриках и родственных материалах. Магнитообат свинца $PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$ (PMN) является типичным представителем таких соединений. Наличие ионов разного сорта с различными зарядами в одних и тех же кристаллографических положениях и их неполное упорядочение [1,2] приводят к возникновению стеклоподобного состояния. Наблюдаются характерное релаксационное поведение диэлектрических и акустических свойств с широким набором времен релаксации [1,3] и возникновение неэргодичности [3,4]. В отсутствие электрического поля не обнаружено фазового перехода из релаксорного состояния в сегнетоэлектрическую фазу с изменением симметрии и возникновением сегнетоэлектрических доменов. Кристалл остается в макроскопически кубическом состоянии, хотя структурные исследования, проведенные с помощью электронного микроскопа, обнаружили существование областей нанометрических размеров с упорядоченным распределением Mg^{2+} и Nb^{5+} (отношение Mg и Nb составляет 1 : 1) [5].

В ряде работ, например в [6], предполагалось, что сегнетоэлектрическая фаза может индуцироваться электрическим полем ниже температуры максимума диэлектрической проницаемости. В настоящее

время из литературы хорошо известно, что приложение электрического поля достаточной величины вызывает переход в сегнетоэлектрическую фазу с аномалиями линейной и нелинейной диэлектрической проницаемости, остаточной поляризации, появлением двулучепреломления, петель диэлектрического гистерезиса и других свойств, присущих полярной фазе [4,6,7-11]. В [6-9] по данным диэлектрических изменений, а также комбинационного рассеяния света при нагревании в электрическом поле при температуре T_{ph} наблюдался индуцированный полем фазовый переход первого рода из стеклоподобной в сегнетоэлектрическую $3m$ -фазу, которая разрушалась при температуре T_d . Индуцирование сегнетофазы при этом носило пороговый характер, причем температура перехода зависела от величины, направления и условий приложения электрического поля и понижалась с увеличением поля, в то время как T_d при этом повышалась [7-11].

Рассмотрим более подробно фазовый переход при T_{ph} . Число работ, посвященных этому индуцированному фазовому переходу в PMN, достаточно велико, но все они касаются в основном диэлектрических измерений. В то же время измерения оптического пропускания, рассеяния света на малые углы могут дать ценную информацию о процессах зарождения и коалесценции кластеров полярной фазы в процессе прохождения фазового перехода. В сегнетоэлектриках с фазовым переходом первого рода, сопровождаемым появлением значительных дальнедействующих упругих полей при возникновении кластеров новой фазы, возможно формирование мезоскопической регулярной гетерофазной структуры [12]. В разупорядоченных кристаллах, относящихся к числу так называемых сегнетоэлектриков с размытым фазовым переходом, в которых дальнедействующие упругие силы недостаточно велики, вопрос о природе и характере возникновения новой фазы в области фазового перехода остается неясным.

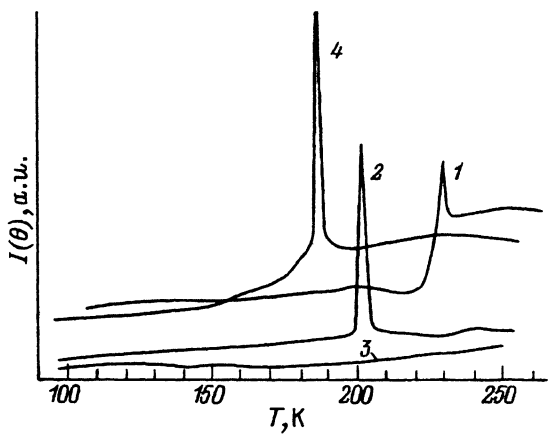
В наших предыдущих работах мы выдвинули предположение о том, что процесс фазового перехода в широком классе неупорядоченных сегнетоэлектриков может быть описан в рамках теории протекания. Согласно этой теории, средний размер кластера новой фазы на пороге протекания стремится к размеру образца, образуется крупномасштабная неоднородная структура, и фазовый переход перколяционного типа должен сопровождаться появлением аномально узких пиков интенсивности малоуглового рассеяния света (MPC). Нами были обнаружены узкие пики интенсивности MPC на кривых температурной зависимости при разрушении сегнетоэлектрического состояния в ряде разупорядоченных сегнетоэлектриков типа $PbSc_{1/2}Ta_{1/2}O_3$ (PST) с разной степенью упорядочения ионов Sc^{3+} и Ta^{5+} [13], а также в кристаллах $PbZn_{1/3}Nb_{2/3}O_3$ (PZN) в присутствии электрического поля [14]. В модельном неупорядоченном сегнетоэлектрике PMN таких измерений не проводилось.

Целью работы являлось исследование особенностей индуцированного полем фазового перехода в кристаллах PMN и природы оптических неоднородностей, возникающих при этом переходе, с помощью MPC.

Измерения проводились на монокристаллических образцах PMN в форме параллелепипеда $1 \times 1 \times 3$ мм. Кристаллы выращивались обыч-

Рис. 1. Температурные зависимости интенсивности МРС (угол рассеяния $30'$) для разных режимов приложения электрического поля $E_z = 3$ кВ/см.

1 — охлаждение в поле, 2 — нагрев без поля после охлаждения в поле, 3 — нагрев в поле после охлаждения в поле, 4 — нагрев в поле после охлаждения без поля.



ным методом спонтанной кристаллизации из раствора в расплаве РbО. Электрическое поле прикладывалось вдоль кристаллографического направления $[111]$, свет распространялся вдоль $[1\bar{1}0]$. Схема установки для измерения температурных и полевых зависимостей интенсивности МРС описана в [13]. Использовались различные режимы приложения электрического поля: 1) охлаждение в поле (FC); 2) нагрев без поля после охлаждения в поле (ZFNaFC); 3) нагрев в поле после охлаждения в поле (FNaFC); 4) нагрев в поле после охлаждения без поля (FNaZFC). Каждый цикл измерения начинался с 400 К, так как эта температура была достаточной для устранения поляризации локальных сегнетообластей, возникших при приложении электрического поля. Затем кристалл охлаждался до 100 К. Электрическое поле прикладывалось при 100 или 400 К в зависимости от режима измерения.

На рис. 1 приведены результаты измерений температурной зависимости интенсивности МРС (угол рассеяния $30'$) для четырех режимов приложения поля 3 кВ/см. Четко видны узкие пики интенсивности при индуцировании сегнетоэлектрической фазы для некоторых режимов приложения поля (кривые 1, 4) и при разрушении индуцированного сегнетосостояния (кривая 2). Обнаруженные пики подтверждают существование фазовых переходов первого рода в электрическом поле и впервые свидетельствуют о возникновении в кристаллах PMN крупномасштабной неоднородной структуры в процессе фазовых переходов при возникновении и разрушении сегнетофазы. Следует отметить появление максимума интенсивности МРС при разрушении индуцированной сегнетофазы при нагреве без поля (кривая 2).

Наиболее подробно мы исследовали режим FNaZFC. На рис. 2 представлены зависимости МРС для трех величин приложенного электрического поля. В полях $E > 3$ кВ/см видны очень узкие пики. Температура аномального пика T_{ph} уменьшается с увеличением величины поля. В полях, меньших 2.5 кВ/см, аномалий интенсивности не обнаружено (кривая 1). Пороговый характер возникновения аномалий МРС согласуется с данными диэлектрических измерений. По данным [7,8], электрическое поле выше 2.2 кВ/см может индуцировать фазовый переход первого рода в PMN, если $E \parallel [111]_{cub}$. Тогда при T_{ph} скачком возникает индуцированная поляризация P_{ind} , в то время как распад ин-

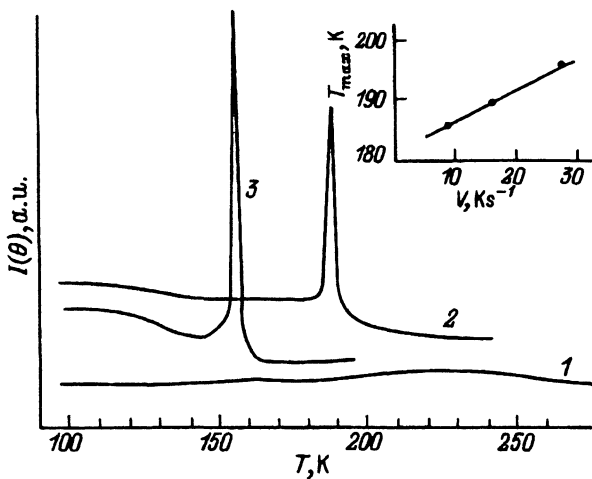


Рис. 2. Температурные зависимости интенсивности МРС (угол рассеяния $30'$) для трех величин приложенного электрического поля.
 E (kV/cm): 1 — 2,5, 2 — 3, 3 — 5. Режим приложения поля FHaZFC. На вставке — зависимость температуры аномального пика T_{max} от скорости нагрева образца в поле 3 kV/cm; угол рассеяния $30'$.

дуцированного сегнетоэлектрического состояния (деполяризация) при более высоких температурах происходит более плавно. Температура, при которой наблюдаются пики МРС, соответствует температуре возникновения сегнетоэлектрической фазы. Аномалии МРС при температуре, соответствующей разрушению индуцированной сегнетофазы в поле, при данном режиме измерений не обнаружено, по-видимому, из-за происходящего под действием поля размытия фазового перехода. Температуры обнаруженных нами аномалий МРС несколько отличаются от температур T_{ph} , полученных из диэлектрических измерений [7]. Это связано, по-видимому, как с разным качеством исследуемых образцов, с разной скоростью нагрева образцов, так и с различной температурой приложения электрического поля. На вставке рис. 2 показана зависимость температуры аномального пика от скорости нагрева образца для поля 3 kV/cm.

С уменьшением скорости нагрева образца при фиксированном значении смещающего поля температура пика МРС понижается. Эти результаты согласуются с данными [11] о наличии значительного эффекта задержки сегнетоэлектрического фазового перехода, индуцированного при фиксированной температуре, при постепенном увеличении электрического поля. Можно предположить, что влияние скорости нагрева на температуру пика МРС при индуцировании сегнетосостояния вместо стеклоподобного связано с наличием огромных времен релаксации процессов ориентации поляризации в стеклоподобном состоянии. Вследствие этого индуцирование зародышей сегнетофазы достаточно размера для возбуждения фазового перехода требует значительного времени.

В наших предыдущих [15] при изучении угловой зависимости МРС в кристаллах скандотанталата свинца при фиксированной температуре было обнаружено, что эта зависимость носит степенной характер

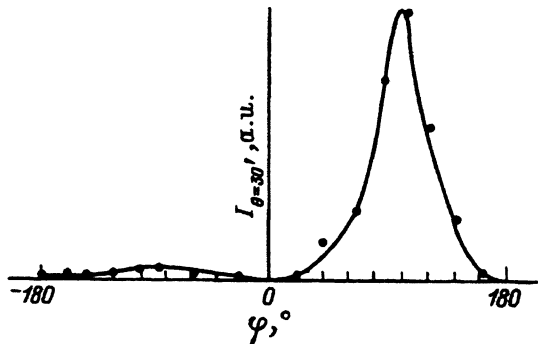
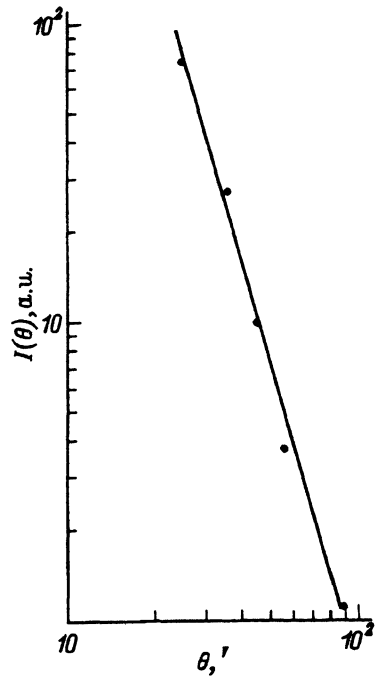


Рис. 4. Пространственное распределение интенсивности света, рассеянного под углом $\Theta = 30'$ в плоскости (111).

Рис. 3. Зависимость интенсивности аномального пика от угла рассеяния Θ в поле 3 kV/cm.

$I(\Theta) \sim \Theta^{-\alpha}$ (где $\alpha = 3.2$) в интервале углов $30' < \alpha < 10^\circ$. На рис. 3 представлена в двойном логарифмическом масштабе экспериментальная зависимость $I(\Theta)$ для кристалла PMN. Как видно из рис. 3, в доступном для измерений интервале углов рассеяния $20' < \Theta < 90'$ точки достаточно хорошо ложатся на прямую с наклоном $\alpha = 3.35$. Это значит, что возникающая при индуцированном фазовом переходе крупномасштабная пространственно неоднородная структура в интервале размеров 20–4 μm является фрактальным объектом, а не состоит из случайно расположенных трехмерных неоднородностей конечного масштаба. Численные значения критических индексов $3 < \alpha < 4$ позволяют сделать вывод о том, что эта структура относится к классу так называемых поверхностных фракталов.

Обнаруженные пики MPC в PMN и близкие величины критических индексов α для PMN и кристаллов PST и PSN, измеренные ранее [15], позволяют говорить о некотором сходстве процессов, имеющих место при различных сегнетоэлектрических фазовых переходах в этих кристаллах. Какой же физический объект может соответствовать обнаруженному по светорассеянию поверхностному фракталу? В качестве возможных кандидатов на роль такого фрактала естественно рассмотреть доменные и (или) межфазные границы. Вопрос о том, какая конкретно из указанных возможностей реализуется на практике, нуждается в дальнейшем исследовании.

Остановимся еще на одном экспериментальном результате, полученном в работе. На рис. 4 показано пространственное распределение интенсивности света, рассеянного под углом $30'$. Каждая точка этого рисунка снималась следующим образом. Приемник дискретно двигался по кругу в плоскости (111), каждый раз собирая лучи, рассеянные

под углом $30'$. При дискретных значениях угла φ в плоскости (111) снимались температурные зависимости МРС под углом $30'$ и на рис. 4 по оси ординат откладывалась амплитуда аномального пика. Как видно из рис. 4, индикатриса рассеяния $I(\varphi)$ имеет четко выделенное направление при угле φ вдоль одной из осей $\langle 11\bar{2} \rangle$. Неясным остается вопрос об отсутствии заметных пиков МРС при положении приемника от $\varphi = 180$ до 360° . Полученные результаты анизотропии МРС под углом φ в РМН в присутствии электрического поля не укладываются не только в простую изотропную модель, но также и в модель рассеивателей, вытянутых вдоль оси поля. Последняя давала бы симметричную картину при замене φ на $\varphi + 180^\circ$. Полученные результаты требуют специального рассмотрения.

Специальным образом, в работе получены прямые доказательства перколяционной природы индуцированного полем фазового перехода из стеклоподобной фазы с сегнетоэлектрическую при нагревании кристалла магнониобата свинца в электрическом поле. Показано, что возникающая при этом переходе крупномасштабная пространственно неоднородная структура является фрактальным объектом.

В заключение авторы выражают благодарность А.Л.Корженевскому и А.А.Лужкову за помощь в обсуждении результатов работы.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 93-02-14156).

Список литературы

- [1] Смоленский Г.А., Боков В.А., Исупов В.А., Крайник Н.Н., Пасынков Р.Е., Соколов А.И., Юшин Н.К. Физика сегнетоэлектрических явлений. Л. (1985). 396 с.
- [2] Randall C., Bhalla A. J. Mater. Sci. **29**, 5 (1990).
- [3] Dorogovtsev S.N., Yushin N.K. Ferroelectrics **112**, 27 (1990).
- [4] Маркова Л.А., Крайник Н.Н., Кютт Р.Н. ФТТ **33**, 1, 35 (1991).
- [5] Husson E., Chubb V., Morell A. Mat. Res. Bull. **23**, 357 (1988).
- [6] Arndt H., Sauerbier F., Schmidt G., Shebanov L.A. Ferroelectrics **79**, 145 (1988).
- [7] Ye Z-G., Schmid H. Ferroelectrics **145**, 83 (1993).
- [8] Sommer R., Yushin N.K., van der Klink J.J. Ferroelectrics **127**, 235 (1992).
- [9] Krainik N.N., Markova L.A., Karamjan A.A. Ferroelectrics **143**, 179 (1993).
- [10] Westphal V., Kleemann W., Glinchuk M.D. Phys. Rev. Lett. **68**, 847 (1992).
- [11] Kolla E.V., Koroleva E.Yu., Okuneva N.M., Vachrushev S.B. Phys. Rev. Lett. **74**, 9, 1681 (1995).
- [12] Корженевский А.Л. ФТТ **26**, 4, 1223 (1984).
- [13] Камзина Л.С., Корженевский А.Л. Письма в ЖЭТФ **50**, 3, 146 (1989).
- [14] Камзина Л.С., Крайник Н.Н., Корженевский А.Л. Письма в ЖЭТФ **56**, 10, 532 (1992).
- [15] Корженевский А.Л., Камзина Л.С., Коршунов О.Ю. Письма в ЖЭТФ **61**, 3, (1995).