

УДК 537.226 : 535.361

© 1991

НЕЭРГОДИЧНОСТЬ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ НЕЛИНЕЙНОСТЬ КРИСТАЛЛОВ МАГНИОНИОБАТА СВИНЦА В ОБЛАСТИ РАЗМЫТОГО ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА

Л. А. Маркова, Н. Н. Крайник, Р. Н. Кют

В кристаллах магнониобата свинца $PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$ (PMN) выявлены области неэргодичности, проявляющейся в температурных зависимостях диэлектрической нелинейности в небольших постоянных смещающих полях при различных режимах их приложения к кристаллу. Выполненные рентгенодифракционные измерения на двух- и трехкристальном спектрометрах позволили обнаружить в некоторых кристаллах PMN сосуществование областей двух типов с различными параметрами элементарной ячейки. Высказано предположение о наличии двух фазовых переходов в стеклоподобное состояние, что подтверждается результатами анализа функции распределения частот диэлектрической релаксации. Полученные данные свидетельствуют в пользу сосуществования двух типов областей с различной степенью упорядочения октаэдрических ионов в исследованных кристаллах.

В поведении диэлектрической проницаемости ϵ сегнетоэлектриков с размытым фазовым переходом (РФП), в частности модельного сегнетоэлектрика с РФП магнониобата свинца $PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$ (PMN), проявляются свойства, характерные для стеклоподобного состояния, — релаксация ϵ [1] и широкий набор времен релаксации, включающий чрезвычайно большие времена в некоторых температурных интервалах [2, 3]. Однако неизвестно, происходит ли в таких сегнетоэлектриках фазовый переход в стеклоподобное состояние или стеклоподобные свойства являются только результатом наличия релаксационных мод с большими временами релаксации. Хотя в настоящее время ясно, что сегнетоэлектрики с РФП принадлежат к числу неоднородных систем, прямых структурных доказательств сосуществования различных фаз в области РФП в PMN не получено.

Для развития представлений о стеклоподобном состоянии в сегнетоэлектриках с РФП представляло интерес выяснить, проявляется ли неэргодичность в нелинейных диэлектрических свойствах при температурах, при которых наблюдаются большие времена релаксации, и наблюдаются ли аномалии в температурной зависимости диэлектрической нелинейности, которые могли бы свидетельствовать о фазовом переходе в стеклоподобное состояние. Кроме того, следовало получить более подробные данные, чем в [3], о спектральной функции распределения частот диэлектрической релаксации в области РФП и попытаться выяснить, наблюдается ли сосуществование фаз в области РФП.

В работе изучались температурные зависимости диэлектрической проницаемости ϵ и тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg } \delta$ в различных режимах приложения постоянного смещающего поля в кристаллах PMN, выращенных модифицированным методом спонтанной кристаллизации из раствора в расплаве [4]. Измерения проводились при нагреве предварительно отожженного при 700 К образца со скоростью 1 град/мин на частоте 50 кГц. Напряженность переменного измерительного поля $E_{\perp} = 0.2$ В/см. Использовались три режима измерения: 1) в отсутствие по-

стоянного смещающего поля E_- ($\epsilon_0, \text{tg } \delta_0$); 2) после охлаждения без поля и приложения поля E_- при минимальной температуре с последующим нагревом в этом поле ($\epsilon_1, \text{tg } \delta_1$) (так называемый режим zero field cooled (z. f. c.)); 3) после приложения поля E_- при комнатной температуре, охлаждения в поле с последующим нагревом в этом поле ($\epsilon_2, \text{tg } \delta_2$) (режим field cooled (f. c.)). Напряженность постоянного смещающего поля изменялась в пределах $50 \text{ В/см} \leq E_- \leq 900 \text{ В/см}$. Выполнялось условие $E_- \ll E_+$ при достаточной малости E_- . Определялись значения разностей $\Delta\epsilon_1 = \epsilon_1 - \epsilon_0$ и $\Delta\epsilon_2 = \epsilon_2 - \epsilon_0$, величин $\Delta\epsilon/\epsilon_0$, характеризующих относительную нелинейность, а также строились зависимости $\Delta\epsilon/\epsilon_0 E_- = f(E_-)$ при фиксированных температурах.

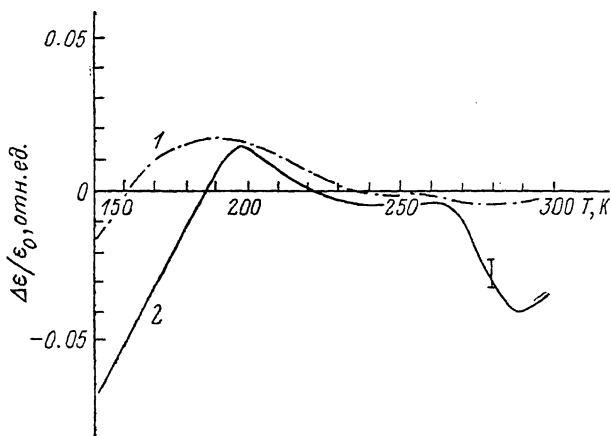


Рис. 1. Температурные зависимости относительных нелинейностей $\Delta\epsilon_1/\epsilon_0$ (1) и $\Delta\epsilon_2/\epsilon_0$ (2) для кристаллов PMN, измеренные на частоте $f=50$ кГц, $E_-=50$ В/см.

Расчет спектральной функции распределения частот диэлектрической релаксации в PMN производился по упрощенному выражению для плавной спектральной функции g (см., например, [5])

$$\epsilon''(2\pi\nu, T) \simeq (\pi/2) (\epsilon'_0(T) - \epsilon_\infty) g(2\pi\nu, T)$$

с использованием результатов [6, 7] и данных, полученных в настоящей работе.

Выполнен рентгеновский анализ кристаллов при комнатной температуре. Рентгенодифракционные измерения проводились на двух- и трехкристальном спектрометрах. Измерены кривые симметричных брэгговских отражений 001 и 002 от плоскостей, параллельных поверхности. С использованием трехкристальной схемы для этих рефлексов получены также кривые $\omega-2\omega$ -сканирования, дающие распределение интенсивности вдоль вектора обратной решетки \mathbf{H} , и ω -сканирования, дающие распределение перпендикулярно \mathbf{H} .

На рис. 1 приведены типичные температурные зависимости относительных нелинейностей $\Delta\epsilon_1/\epsilon_0$ и $\Delta\epsilon_2/\epsilon_0$ для кристаллов PMN, измеренные в минимальном смещающем поле $E_-=50$ В/см. В области температур вблизи ~ 200 К, близкой к температуре деполяризации предварительно поляризованного кристалла ($T_g \sim 200$ К [8]), наблюдается максимум в температурных зависимостях $\Delta\epsilon_1/\epsilon_0$ и $\Delta\epsilon_2/\epsilon_0$. Кроме того, наблюдается максимум при температуре ~ 270 К.

Из рис. 1 видно, что $\Delta\epsilon_1/\epsilon_0$ и $\Delta\epsilon_2/\epsilon_0$ различаются при температурах ниже 200 К и выше 270 К, т. е. величина нелинейности однозначно не определяется величиной поля, а следовательно, поведение кристалла неэргодично. В некотором интервале температур $\Delta\epsilon_1/\epsilon_0$ и $\Delta\epsilon_2/\epsilon_0$ мало отличаются друг от друга аналогично поведению акустической нелиней-

ности PMN, измеренной в сходных режимах приложения смещающего поля [3, 9]. Неэргодичность свидетельствует о стекловых свойствах PMN в этих областях температур. Этот результат согласуется с [2, 3] и проведенными в данной работе расчетами спектральной функции распределения частот диэлектрической релаксации $g(2\pi\nu, T)$ (рис. 2). Максимум функции $g(2\pi\nu, T)$ при приближении к $T \sim 220$ К расширяется, а соответствующая ему частота уменьшается, что свидетельствует о «замерзании» релаксационной моды, ответственной за этот максимум. Менее отчетливо проявляется максимум спектральной функции другой моды, также замерзающей в этой же области температур. При повышении температуры оба этих максимума функции $g(2\pi\nu, T)$ смещаются в область СВЧ. Кроме того, в низкочастотной области наблюдается сначала умень-

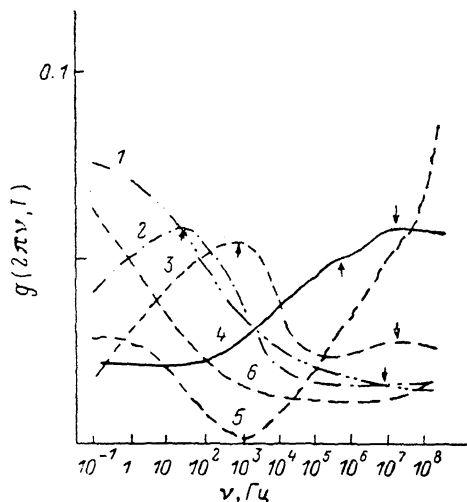


Рис. 2. Спектральная функция распределения частот диэлектрической релаксации $g(2\pi\nu, T)$ кристаллов PMN для $T=220$ (1), 240 (2), 250 (3), 270 (4), 290 (5) и 380 К (6).

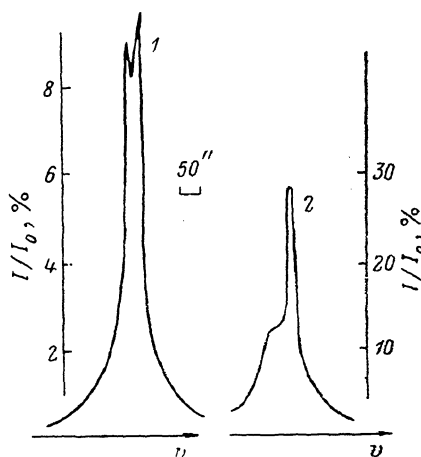
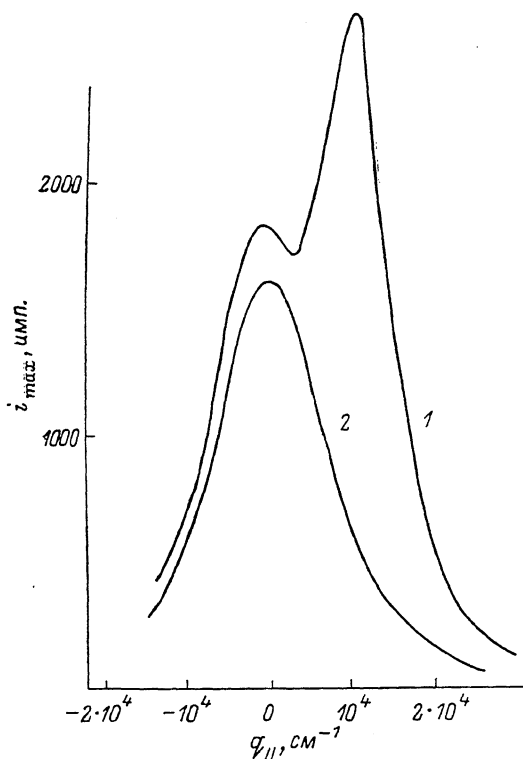


Рис. 3. Кривые симметричных брэгговских отражений 001 (1) и 002 (2) для PMN; CuK_α -излучение.

шение, а затем, при 300—400 К, новое возрастание величины $g(2\pi\nu, T)$, свидетельствующее о «замерзании» еще одной релаксационной моды, которая наблюдалась ранее также по диаграммам Коула—Коула [2]. Это согласуется с наблюдением высокотемпературного интервала неэргодичности.

Обнаружение двух температурных интервалов неэргодичности в PMN, так же как и в двух областей температур «замерзания» релаксационных мод, позволяет сделать вывод о существовании в объеме кристалла крупномасштабных неоднородностей по крайней мере двух типов. Такими неоднородностями могут быть области, отличающиеся степенью упорядочения ионов Mg^{2+} и Nb^{5+} и, следовательно, средними сегнетоэлектрическими температурами Кюри $T_c^{\text{ср I}}$ и $T_c^{\text{ср II}}$ [10]. Наличие двух средних температур Кюри подтверждается также двумя аномалиями в температурной зависимости пироконфигуранта, наблюдаемыми при нагреве предварительно заполяризованных в сильном поле кристаллов PMN [11, 12]. Этот вывод согласуется с моделью РФП в PMN [13, 14], исходящей из представлений о возникновении неоднородных скоплений (кластеров) полярных областей при понижении температуры сначала в частях объема кристалла с более высокими $T_c^{\text{ср I}}$, и лишь при достижении температур вблизи $T_c^{\text{ср II}}$ происходит заполнение полярными областями межкластерного пространства. Такие представления позволяют предположить, что в высокотемпературном интервале неэргодичности происходит замедление («замерзание») релаксационных движений полярных областей главным образом в пределах кластеров, а низкотемпературный интервал соответствует «замерзанию» в межкластерном пространстве. Возможность сосуществования различных

фаз в области РФП в PMN подтверждается рентгенодифракционными измерениями по методике [15]. Трехкристалльные кривые интенсивности показывают наличие узко локализованной вдоль вектора \mathbf{H} когерентной интенсивности и более размытого около узла диффузного фона. Для некоторых образцов на кривых отражения от плоскостей, параллельных предварительно протравленной девственной поверхности выращенного кристалла, наблюдался двойной пик (рис. 3). Анализ распределения интенсивности вдоль и перпендикулярно \mathbf{H} показывает, что это раздвоение соответствует двум максимумам вдоль вектора \mathbf{H} (рис. 4). Это свидетельствует о наличии



в кристалле областей с различным межплоскостным расстоянием d_{001} ; относительная разность $\Delta d/d = 4.2 \cdot 10^{-4}$. Эти же образцы характеризовались самыми узкими кривыми отражения и наименьшей интенсивностью диффузного фона. Из сравнения кривых для двух порядков отражения видно, что при переходе к большему порядку максимум, соответствующий большему d , размывается (рис. 3). Это может быть объяснено большими неоднородностями значений параметров ячейки в сегнетоэлектрических

Рис. 4. Распределение интенсивности вдоль вектора обратной решетки (отражение 001, $\text{SiK}\alpha$ -излучение) для двух образцов PMN: двухфазного (1) и однофазного (2).

q_H — координата вдоль вектора \mathbf{H} , отсчитываемая от узла обратной решетки 001 одной из фаз.

областях кристалла, что связано с неоднородностями величин локальной поляризации.

Рассмотрим теперь зависимости диэлектрической нелинейности от напряженности постоянного смещающего поля E_- при различных температурах и более подробно обсудим ее температурную зависимость. На рис. 5 приведены типичные зависимости $\Delta\epsilon_2/\epsilon_0 E_- = f(E_-)$ для некоторых температур. Видно, что абсолютная величина диэлектрической нелинейности в небольших полях уменьшается с увеличением поля. Полевая зависимость диэлектрической нелинейности согласуется с результатами исследования нелинейности стекольных систем в переменных электрических полях [16] и является независимым свидетельством стекольных свойств PMN. Рассмотрение показывает, что экстраполяция $\Delta\epsilon_1(E_-)$ и $\Delta\epsilon_2(E_-)$ к нулевому полю, т. е. при $E_- \rightarrow 0$, дает значения, отличные от нуля, хотя очевидно, что при этом $\Delta\epsilon_1$ и $\Delta\epsilon_2$ должны обращаться в нуль. Следовательно, зависимость $\Delta\epsilon(E_-)$ является немонотонной и может обнаруживать максимум в полях, меньших использованных в данной работе.

На рис. 6 представлены типичные температурные зависимости $\Delta\epsilon_2(T)$ при нескольких значениях напряженности постоянного смещающего поля. Низкотемпературный максимум $\Delta\epsilon_2(T)$ с увеличением поля смещается в область более низких температур и размывается, в то время как температура высокотемпературного максимума изменяется мало.

Какова же природа этих максимумов? Возникновение их вблизи температур «замерзания» релаксационных диэлектрических мод, неэргодич-

ность кристалла, проявляющаяся в поведении диэлектрической нелинейности в этих температурных областях, характер полевых зависимостей их температур и сходство с предсказанным критическим поведением нелинейной восприимчивости в модели Шеррингтона и Киркпатрика [17] для спиновых стекол позволяют предположить, что они соответствуют фазовым переходам в стеклоподобное состояние.

При этом максимум в области ~ 270 К, возможно, соответствует фазовому переходу в объемах в пределах кластеров с более высокими средними температурами

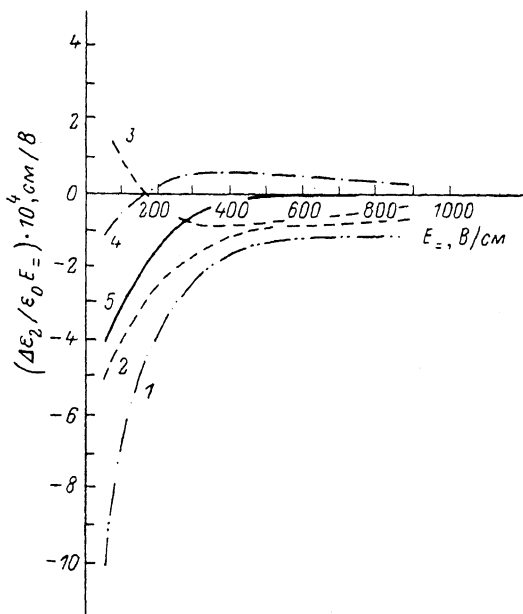


Рис. 5. Зависимости диэлектрической нелинейности $\Delta \epsilon_2 / \epsilon_{\infty} E_{\infty}$ для кристаллов PMN при $T = 150$ (1), 170 (2), 200 (3), 250 (4) и 270 К (5).

Кюри, а максимум в области ~ 220 К — переходу в межкластерном пространстве и, следовательно, заполнению «стеклоподобными» скоплениями

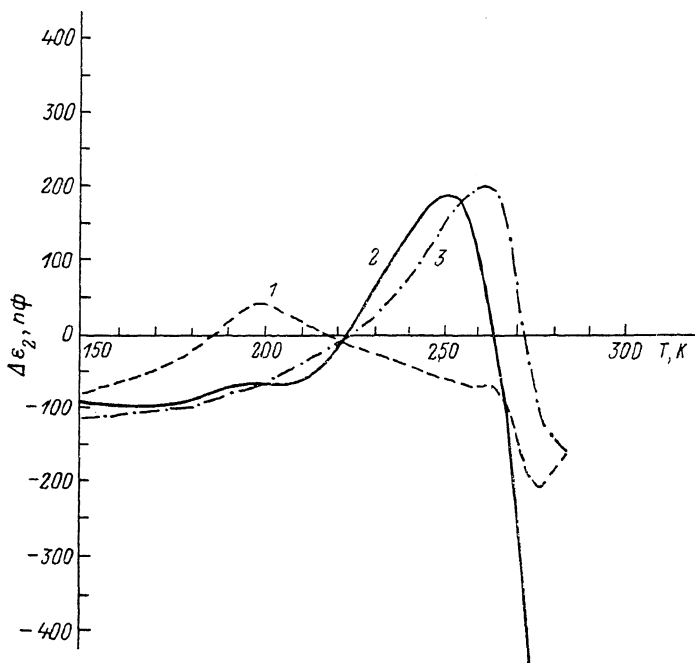


Рис. 6. Температурные зависимости $\Delta \epsilon_2$ при $E_{\infty} = 50$ (1), 300 (2) и 900 В/см (3).

полярных областей всего кристалла. Ближний порядок в ориентации полярных областей остается сегнетоэлектрическим. Предположение о фазовом переходе в «стеклоподобное» состояние в PMN коррелирует с предположением, высказанным в [18] о размытом антисегнето-

электрическом фазовом переходе при ~ 650 К, предшествующем так называемому размытому сегнетоэлектрическому фазовому переходу и приводящем к конкурирующим взаимодействиям, способствующим возникновению стеклоподобных состояний. В отсутствие электрического поля сегнетоэлектрический радиус корреляции не становится бесконечным даже ниже 220 К [19]. Однако известно [8], что в полях $E_{-} > 3$ кВ/см на кривых $\varepsilon(T)$ при $T > T_g$ появляется аномалия, температура которой повышается с увеличением напряженности поля; при этом был сделан вывод, что эта аномалия соответствует фазовому переходу в сегнетоэлектрическое состояние. Такое поведение в полях, превышающих поля, в которых исчезает аномалия диэлектрической нелинейности, может быть объяснено предположением о сосуществовании в объеме кристалла «стекловых» областей и микрообластей сегнетофазы. Увеличение поля сначала, по-видимому, размывает фазовый переход в стеклоподобное состояние и увеличивает размеры отдельных полярных областей, а при дальнейшем увеличении поля полярные области сливаются и все в большем объеме кристалла происходит сегнетоэлектрический фазовый переход.

Представляют интерес более подробные исследования индуцирования сегнетоэлектрического состояния в РМН в зависимости от величины и режима приложения электрического поля для развития представлений о свойствах стекловых состояний в различных электрических полях и выяснения возможности наблюдения фазовых переходов между стекловыми и сегнетоэлектрическими состояниями.

В заключение авторы благодарят С. Н. Дороговцева за полезное обсуждение результатов.

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.: Наука, 1985. С. 396.
- [2] Надолинская Е. Г., Крайник Н. Н., Шильников А. В., Смоленский Г. А., Вологирова Л. Х. // ФТТ. 1987. Т. 29. № 11. С. 3368—3374.
- [3] Юшин Н. К., Смирнова Е. П., Дороговцев С. Н., Смирнов С. И., Гулямов Г. // ФТТ. 1987. Т. 29. № 10. С. 2947—2952.
- [4] Мьяльникова И. Е., Боков В. А. Рост кристаллов. Т. 3. М., 1961. С. 438—446.
- [5] Дороговцев С. Н. // Изв. АН СССР, сер. физ. 1987. Т. 51. № 12. С. 2098—2102.
- [6] Бовтун В. П., Крайник Н. Н., Маркова Л. А., Поплавко Ю. М., Смоленский Г. А. // ФТТ. 1984. Т. 26. № 2. С. 378—381.
- [7] Поплавко Ю. М., Бовтун В. П., Крайник Н. Н., Смоленский Г. А. // ФТТ. 1985. Т. 27. № 10. С. 3161—3163.
- [8] Смоленский Г. А., Крайник Н. Н., Кузнецова Л. А., Камзина Л. С., Шмидт Г., Арндт Х. // ФТТ. 1981. Т. 23. № 5. С. 1341—1346.
- [9] Юшин Н. К., Дороговцев С. Н., Смирнов С. И. // Письма в ЖТФ. 1988. Т. 14. № 2. С. 125—129.
- [10] Stenger C. G. F., Burgraaf A. G. // Phys. St. Sol. (a). 1980. V. 61. P. 275—285, 653—664.
- [11] Раевский И. П., Андреев Е. И., Малицкая М. А., Панченко Е. М., Попов Ю. М., Загоруйко В. А. // ФТТ. 1984. Т. 26. № 2. С. 533—534.
- [12] Butcher S. J., Dafish M. // Ferroel. Lett. 1989. V. 10. P. 117—124.
- [13] Крайник Н. Н., Трепаков В. А. // ФТТ. 1982. Т. 24. № 11. С. 3419—3425.
- [14] Крайник Н. Н. // Изв. АН СССР, сер. физ. 1983. Т. 47. № 3. С. 566—572.
- [15] Кютт Р. Н., Аргунова Т. С. // ФТТ. 1989. Т. 31. № 1. С. 40—45.
- [16] Lyons K. B., Fleury P. A., Negram T. J., Carter H. L. // Phys. Rev. 1987. V. 36. N 4. P. 2465—2468.
- [17] Sherrington D., Kircpatrick. // Phys. Rev. Lett. 1975. V. 35. N 26. P. 1792—1796.
- [18] Krainik N. N., Markova L. A., Zhdanova V. V., Sapozhnikova L. M., Flerova S. A. // Ferroelectrics. 1989. V. 90. P. 119—124.
- [19] Вахрушев С. Б., Квятковский Б. Е., Окунева Н. М., Плаченова Э. Л. // Изв. АН СССР, сер. физ. 1987. Т. 51. № 12. С. 2142—2145.