

Изучение условий возникновения дальнего порядка в неупорядоченных релаксорах разного типа

© Л.С. Камзина, Е.В. Снеткова

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: kamzin@mail.ioffe.ru

С помощью оптических методов исследована возможность реализации устойчивого релаксорного поведения в соединениях $\text{PbSc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ (PSN), а также изучены условия возникновения фазы с дальним порядком в релаксорах $\text{PbZn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ (PZN). Обнаружено, что замена ионов Pb всего 6% ионов Bb (PBSN-6) „замораживает“ релаксорное состояние в соединениях PSN, а добавка уже 7% PbTiO_3 к релаксору PZN (PZN-7PT) реализует фазу с дальним порядком, причем фазовый переход при $T_{\max \epsilon}$ проходит по перколяционному типу. Выявлены общие закономерности возникновения и разрушения фазы с дальним порядком в различных типах релаксоров. Найдены различия, связанные с присутствием спонтанно поляризованных сегнетоэлектрических областей в кубической неполярной матрице в соединениях типа PSN.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 05-02-17835) и программы ОФН РАН.

PACS: 77.84.Dy, 77.90.+k

Изучение условий возникновения или разрушения однородного сегнетоэлектрического состояния с дальним порядком в широком классе сложных неупорядоченных соединений с общей формулой $(1-y)\text{Pb}B'_x B''_{1-x}\text{O}_3 - y\text{PbTiO}_3$ (где $x = 1/2$ или $1/3$, $0 \leq y \leq 0.5$, $B' = \text{Mg, Zn, Sc}$, $B'' = \text{Nb, Ta}$), а также физических явлений, связанных с этой перестройкой кристаллической структуры, привлекает все большее внимание исследователей. Это обусловлено, с одной стороны, экстремально высокими диэлектрическими, пьезоэлектрическими и другими характеристиками данных соединений, важными для практического применения, а с другой — возможностью получить систематическую информацию о соотношении между структурой, свойствами и микроскопическим механизмом спонтанной поляризации. Общей чертой всех этих веществ является наличие ионов разного сорта в одинаковых узлах кристаллической решетки, что приводит к размытию фазового перехода и релаксационному характеру диэлектрической проницаемости. Несмотря на то что определенная степень беспорядка характерна для всех релаксоров, природа беспорядка различается для разных групп релаксоров. Соединения с $x = 1/3$ ($\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ (PMN), $\text{PbZn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ (PZN)) являются типичными релаксорами, которые остаются в макроскопически кубической фазе вплоть до низких температур, и только приложение электрического поля индуцирует в них сегнетоэлектрический переход [1–4]. Возникновению структуры с полярным дальним порядком в этих веществах будет способствовать добавка соединения PbTiO_3 (PT), которое является нормальным сегнетоэлектриком с тетрагональной симметрией (PMN-yPT, PZN-yPT). Образующиеся твердые растворы имеют свойства как релаксора, так и нормального сегнетоэлектрика. В таких веществах уже при малых величинах $y \sim 5\text{--}10\%$ рентгенографически регистриру-

ются два фазовых перехода: переход из релаксорной макроскопически кубической фазы в тетрагональную сегнетоэлектрическую фазу при температуре Кюри ($T_{\max \epsilon}$) и из тетрагональной в ромбоэдрическую сегнетоэлектрическую фазу при температуре T_r [5,6]. Вещества с $x = 1/2$ ($\text{PbSc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ (PSN) и $\text{PbSc}_{1/2}\text{Ta}_{1/2}\text{O}_3$ (PST)) являются соединениями, в которых нормальное сегнетоэлектрическое и релаксорное состояния сосуществуют в отсутствие электрического поля, а получить устойчивое релаксорное поведение, подобное наблюдаемому в соединениях с $x = 1/3$, не удастся даже при полном беспорядке в расположении ионов B' и B'' [7]. Для реализации устойчивого релаксорного поведения необходимо дополнительное разупорядочение кристаллической решетки по Pb. Известно, что относительно небольшой дефицит PbO ($\sim 2.5\text{--}3 \text{ mol.}\%$) или замена ионов свинца ионами Ba ($\sim 6\text{--}7 \text{ mol.}\%$) „замораживает“ релаксорное состояние в соединениях PSN и PST [7–9].

Более чувствительными методами изучения процессов, происходящих при размытых фазовых переходах, являются оптические методы, а именно: оптическое пропускание, малоугловое рассеяние света (MPC) и двупреломление (Δn). Так, в стехиометрических кристаллах PST и PSN с разной степенью упорядочения ионов [10–12] на температурной зависимости интенсивности MPC в отсутствие электрического поля мы наблюдали узкий пик при температуре спонтанного сегнетоэлектрического фазового перехода (СФП) T_s , а в кристаллах PMN узкий пик MPC наблюдался только в присутствии электрического поля [4,13]. Появление пиков на кривой MPC свидетельствует о перколяционном характере перехода между релаксорным и сегнетоэлектрическим состояниями.

В настоящей работе исследована возможность реализации устойчивого релаксорного поведения в соединениях $\text{Pb}_{0.96}\text{Ba}_{0.04}\text{Sc}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ (PBSN-4) и

$\text{Pb}_{0.94}\text{Ba}_{0.06}\text{Sc}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ (PBSN-6), а также условия возникновения фазы с дальним порядком в типичных релаксорах (на примере PZN–PT) [14,15]. Эти исследования позволят составить общую картину процессов развития или разрушения фазы с дальним порядком в кубической неполярной матрице релаксоров разного типа.

1. Монокристаллы и методика эксперимента

Исследовались две группы монокристаллов.

1) С $x = 1/2$: упорядоченные соединения PSN ($T_{\max \epsilon} = 80^\circ\text{C}$, $T_s = 78^\circ\text{C}$); PBSN-4 ($T_{\max \epsilon} = 70^\circ\text{C}$, $T_s = 52^\circ\text{C}$); PBSN-6 ($T_{\max \epsilon} = 50^\circ\text{C}$).

2) С $x = 1/3$: PZN ($T_{\max \epsilon} \sim 135\text{--}140^\circ\text{C}$); PZN–7PT ($T_{\max \epsilon} \sim 179^\circ\text{C}$, $T_{\text{tr}} \sim 120^\circ\text{C}$); PZN–9PT ($T_{\max \epsilon} \sim 180^\circ\text{C}$, $T_{\text{tr}} \sim 60\text{--}70^\circ\text{C}$).

Монокристаллы выращивались методом массовой кристаллизации и методом Бриджмена [8,9,16]. Электрическое поле прикладывалось в направлении [001], свет распространялся в направлении [100]. Использовались разные режимы приложения электрического поля [12,17]. Для оптических измерений применялся He–Ne-лазер.

2. Экспериментальные результаты и обсуждение

2.1. Соединения с $x = 1/2$. На рис. 1 и 2 представлены температурные зависимости диэлектрической проницаемости ϵ , МРС и оптического пропускания, полученные в режиме нагрева и охлаждения для упорядоченных монокристаллов PSN (рис. 1, *a*), PBSN-4 (рис. 1, *b*) и PBSN-6 (рис. 2). При температуре T_s в кристаллах PSN и PBSN-4 (рис. 1, *a, b*) четко видны аномалии МРС и оптического пропускания, подтверждающие существование СФП перколяционного типа, в то время как для ϵ при этой температуре наблюдается только быстрое увеличение. В чистых кристаллах PSN (рис. 1, *a*) температура T_s всего на 2 градуса ниже температуры $T_{\max \epsilon}$. Это свидетельствует о том, что незначительная часть объема образца находится в разупорядоченной фазе. Введение всего 4% ионов Ва расширяет интервал существования релаксорного состояния до 20 градусов (рис. 1, *b*). Дальнейшее увеличение содержания Ва до 6% приводит к исчезновению СФП в этих соединениях и проявлению чисто релаксорных свойств (кривая 1 на рис. 2) [9,18]. Однако сегнетоэлектрическая фаза в этом соединении может быть индуцирована уже сравнительно небольшими электрическими полями $\sim 0.4\text{--}0.5\text{ kV/cm}$. На рис. 2 (кривая 2) приведены температурные зависимости МРС, измеренные в электрическом поле 1 kV/cm (режим: охлаждение без поля, нагрев в поле (FHaZFC)). Из кривой 2 видно, что при температуре T_{ph} , соответствующей возникновению поляризации, наблюдается только широкий максимум, связанный с появлением до-

статочно больших макромоментных областей, в то время как при температуре деполяризации T_d возникает узкий пик интенсивности МРС, свидетельствующий о перколяционной природе фазового перехода разрушения [19].

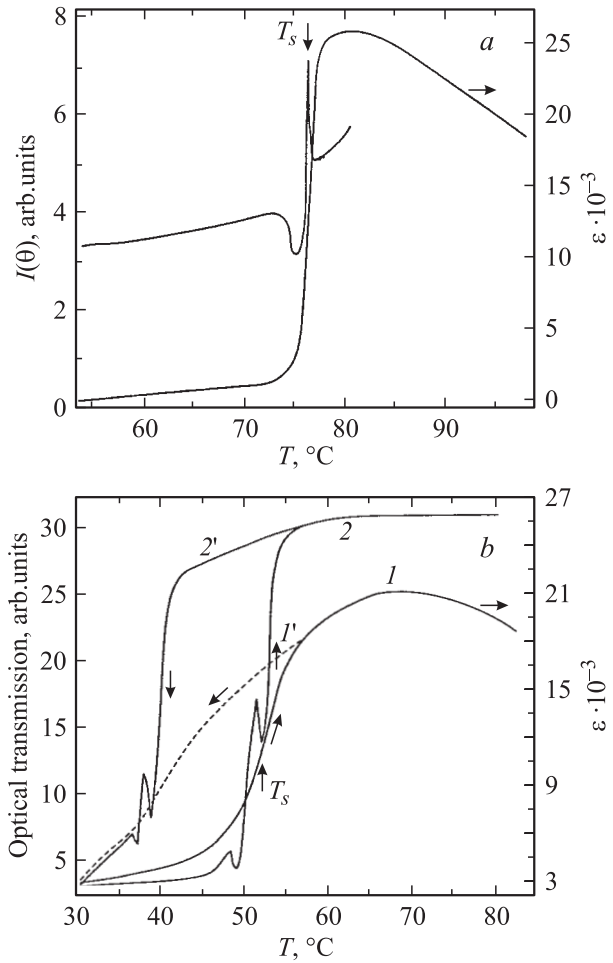


Рис. 1. Температурные зависимости интенсивности малоуглового рассеяния света (угол рассеяния 30°) и диэлектрической проницаемости для упорядоченного кристалла PSN (*a*) и оптического пропускания (2, 2') и диэлектрической проницаемости (1, 1') для монокристалла PBSN-4 (*b*).

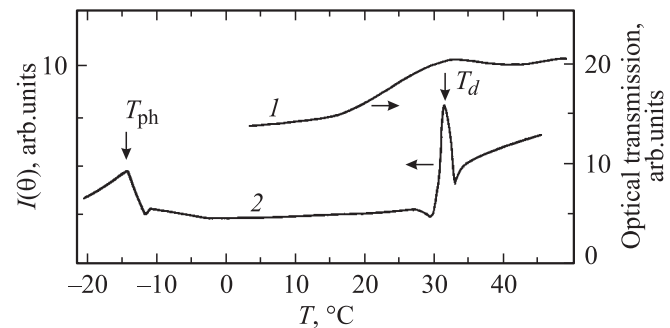


Рис. 2. Температурные зависимости оптического пропускания, измеренного в отсутствие электрического поля (1), и малоуглового рассеяния света, измеренного в режиме FHaZFC ($E = 1\text{ kV/cm}$) (2), для монокристалла PBSN-6. Угол рассеяния 30° .

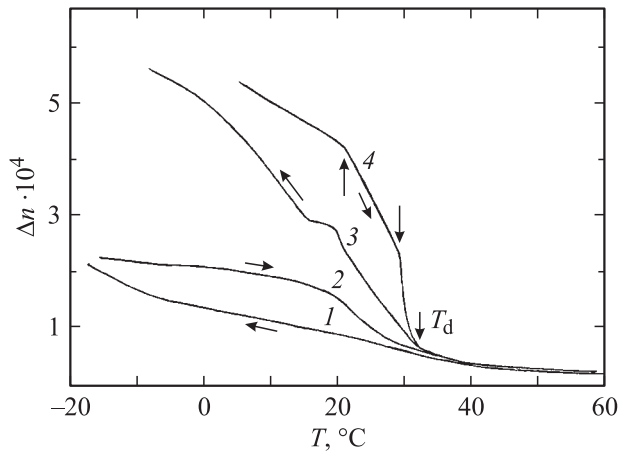


Рис. 3. Температурные зависимости дупреломления Δn , измеренные при разных режимах приложения электрического поля, для кристалла PBSN-6. 1 — ZFC, 2 — ZFH, 3 — FC, 4 — ZFHaFC ($E = 1 \text{ kV/cm}$).

Сосуществование фаз привело к ряду особенностей, не характерных ни для чисто релаксорного поведения, ни для нормального сегнетоэлектрика. Особенно наглядно это проявляется на температурной зависимости дупреломления (Δn). На рис. 3 представлены зависимости Δn для кристалла PBSN-6, измеренные в разных режимах приложения электрического поля. В отличие от релаксорных соединений типа PMN, у которых в отсутствие электрического поля Δn практически равно нулю вплоть до низких температур [2], Δn в PBSN-6 в режиме охлаждения без поля — ZFC (кривая 1) — увеличивается с уменьшением температуры. Это увеличение связано, скорее всего, с существованием в кубической неполярной матрице спонтанно поляризованных областей сегнетоэлектрической фазы, размеры и число которых растут с понижением температуры и переходом части областей в макродоменное сегнетоэлектрическое состояние. Размеры рассеивателей становятся сравнимыми с длиной волны света ($\sim 10^4 \text{ \AA}$). Поскольку объем областей с ромбоэдрической фазой невелик ($\sim 20\%$ при -30°C [19]), фазовый переход в макродоменное состояние не происходит одновременно во всем кристалле и Δn увеличивается с понижением температуры не скачком, а плавно по мере увеличения объема сегнетоэлектрической фазы. При нагреве образца без поля (ZFH) (кривая 2) Δn сначала слабо зависит от температуры, но в области температур $20\text{--}30^\circ\text{C}$ быстро уменьшается. Такое быстрое изменение Δn при нагреве может быть обусловлено коллективными процессами двух типов: 1) фазовым переходом из сегнетоэлектрической фазы в релаксорное состояние в тех областях, в которых происходит СФП; 2) деполяризацией макродоменной сегнетоэлектрической фазы в тех полярных областях, в которых внутренние поля смогли индуцировать при охлаждении СФП. Поскольку число полярных нанообластей с очень малой величиной критического

поля невелико, на зависимости $\Delta n(T)$ в режиме ZFH аномалии, соответствующей температуре деполяризации этих областей, не наблюдается.

Более отчетливо существование разного сорта областей в кубической матрице кристалла видно из кривых 3, 4, измеренных в присутствии электрического поля. Аномалия, наблюдаемая при охлаждении образца в поле (FC) в районе $15\text{--}19^\circ\text{C}$ (кривая 3), зависящая от напряженности электрического поля, соответствует фазовому переходу из релаксорной в сегнетоэлектрическую фазу в тех областях, в которых напряженности приложенного электрического поля достаточно для индуцирования этой фазы. Дальнейшее увеличение Δn связано с переходом в сегнетоэлектрическую фазу небольшой части областей с СФП. Две аномалии, отмеченные стрелками, на кривой дупреломления, измеренного в режиме нагрева без поля после охлаждения в поле (ZFHaFC) (кривая 4), соответствует температурам деполяризации областей с СФП и нанообластей, в которых при охлаждении в электрическом поле индуцировалась сегнетоэлектрическая фаза.

О неоднородности кубической неполярной матрицы кристаллов PBSN-6 свидетельствует и $E\text{--}T$ -фазовая диаграмма, полученная нами и представленная в работе [19]. Из нее следует, что при охлаждении образца в электрическом поле между эргодической релаксорной фазой и однородной макродоменной сегнетоэлектрической фазой существует промежуточная неоднородная макродоменная фаза, причем область существования этой фазы не уменьшается даже с увеличением напряженности электрического поля. Эта фаза практически отсутствует при нагреве образца в электрическом поле.

Таким образом, при частичном замещении ионов Pb изовалентными ионами Ba в соединениях PBSN обнаружено, что: 1) увеличение содержания Ba до 6% приводит к исчезновению СФП в этих соединениях и проявлению чисто релаксорных свойств; 2) кубическое неполярное релаксорное состояние в кристаллах PBSN-6 является очень неоднородным и отличается от релаксорного состояния в классическом релаксоре PMN присутствием как спонтанно поляризованных макродоменных областей, обладающих СФП, так и набора неполярных нанообластей с разными величинами критических полей, необходимых для индуцирования сегнетоэлектрической фазы.

2.2. Соединения с $x = 1/3$. Рассмотрим оптические свойства ряда соединений с $x = 1/3$ на примере монокристаллов PZN-yPT. Кристаллы PZN без добавок являются релаксорами с размытым фазовым переходом и $T_{\text{max}\epsilon} \sim 135\text{--}140^\circ\text{C}$. Настоящего фазового перехода в этих кристаллах не обнаружено ни рентгеновскими, ни оптическими методами. Добавка к чистому PZN уже нескольких процентов PbTiO₃, являющегося нормальным сегнетоэлектриком с тетрагональной симметрией, существенно меняет его свойства. Образующиеся твердые растворы в сегнетоэлектрической области в

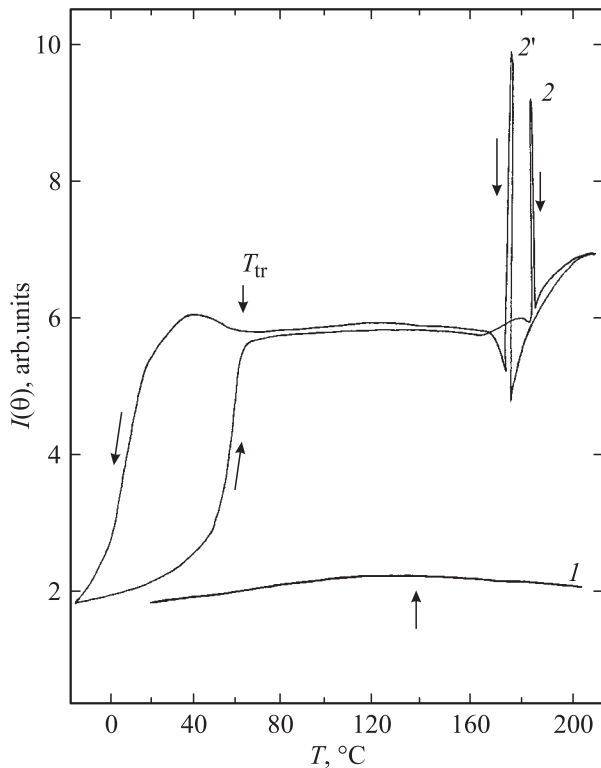


Рис. 4. Температурные зависимости интенсивности малоуглового рассеяния света для кристаллов PZN (1) и PZN-9PT (2 и 2'), измеренные в режиме охлаждения и нагревания. Угол рассеяния $30'$.

зависимости от содержания PbTiO_3 имеют ромбоэдрическую (R) или тетрагональную (T) симметрию. Они разделяются морфотропной фазовой границей (МФГ) при $y \sim 8-10\%$ и имеют свойства как релаксора, так и нормального сегнетоэлектрика [20]. Соединения PZN-7PT и PZN-9PT находятся вблизи МФГ, имеют при комнатной температуре ромбоэдрическую симметрию и помимо перехода в кубическую фазу при $T_{\max \epsilon}$ претерпевают также морфотропный фазовый переход между ромбоэдрической и тетрагональной фазами при T_{tr} .

На рис. 4 представлены температурные зависимости МРС в отсутствие электрического поля для кристаллов PZN и PZN-9PT, ориентированных в направлении $[001]$. Как и следовало ожидать, в чистом PZN на температурной зависимости МРС существенных изменений интенсивности не видно, что характерно для релаксорных соединений (кривая 1 на рис. 4).

Добавка 9% PbTiO_3 существенно меняет картину МРС. Даже в отсутствие электрического поля на температурной зависимости МРС в кристаллах PZN-9PT четко видны аномалии при обоих переходах. В случае высокотемпературного перехода наблюдаются узкие максимумы интенсивности МРС, свидетельствующие о перколяционном характере перехода и возникновении при этом переходе крупномасштабной неоднородной структуры. При низкотемпературном переходе из ром-

боэдрической в тетрагональную фазу (T_{tr}) аномального пика не наблюдается, а происходит только увеличение интенсивности МРС при нагреве образца, что указывает на увеличение размеров доменов в тетрагональной фазе по сравнению с ромбоэдрической. Оба перехода являются переходами первого рода, причем при высокотемпературном переходе гистерезис значительно меньше, чем при низкотемпературном (ширина гистерезиса при $T_{\max \epsilon}$ составляет $\sim 8-10^\circ\text{C}$, а при T_{tr} равна 40°C). Аналогичная зависимость интенсивности МРС наблюдается и для соединения PZN-7PT, т.е. добавка всего 7% PbTiO_3 к релаксору PZN приводит к возникновению структуры с полярным дальним порядком.

В электрическом поле в соединениях обоих составов при температурах, близких к температуре T_{tr} , индуцируются два новых фазовых перехода. Это отчетливо видно из температурных зависимостей оптического пропускания для PZN-9PT, измеренных при увеличении электрического поля при фиксированных температурах (рис. 5). В малых электрических полях оптическое пропускание для всех температур практически неизменно (кривые 1-4). Далее (при некотором пороговом поле) наблюдается резкое уменьшение пропускания, связанное с индуцированным фазовым переходом в другую фазу, по-видимому в фазу M_a . Обозначения фаз взяты из работы [15]. Поле, при котором индуцируется эта фаза, тем меньше, чем ближе температура измерения к температуре T_{tr} (кривые 1-3 на рис. 5). При дальнейшем увеличении поля наблюдается еще один индуцированный фазовый переход в новую фазу, по-видимому, в фазу M_c . Область существования фазы M_a тем больше, чем дальше температура измерения от T_{tr} . При тем-

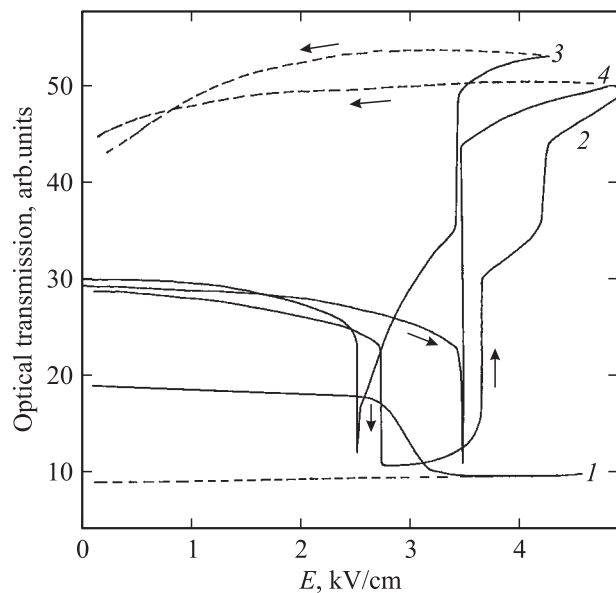


Рис. 5. Температурные зависимости оптического пропускания, измеренные при увеличении электрического поля при фиксированных температурах, для кристалла PZN-9PT. T , $^\circ\text{C}$: 1 — 16, 2 — 47, 3 — 59, 4 — 73.

пературах, далеких от T_{tr} (кривая 1), в исследуемых электрических полях мы не наблюдали индуцирования фазы M_c . При температурах измерения вблизи T_{tr} область существования фазы M_a схлопывается и кристалл из ромбоэдрической сразу переходит в фазу M_c (кривые 3, 4). При этом переходе наблюдаются резкий минимум оптического пропускания, свидетельствующий о перколяционном характере индуцированного полем перехода из ромбоэдрической фазы в моноклинную фазу, и возникновение крупномасштабной структуры. Фазы M_a и M_c , индуцированные полем в кристаллах PZN–9PT, остаются стабильными и после снятия поля (штриховые линии на кривых 1, 3, 4), т.е. кристалл остается в моноклинной фазе даже после снятия поля. Аналогичные зависимости были получены и в кристаллах PZN–7PT. Так же как и в PZN–9PT, в исследуемых электрических полях наблюдались два индуцированных фазовых перехода. Существенным отличием кристалла PZN–7PT является нестабильность фазы M_c при снятии электрического поля и переход системы в фазу M_a , что свидетельствует о том, что необратимый фазовый переход $R-M_c$ возможен только в составах с $y > 7\%$.

Таким образом, в настоящей работе исследована возможность реализации устойчивого релаксорного поведения в соединениях PZN, а также изучены условия возникновения фазы с дальним порядком в релаксорах $(1-y)$ PZN– y PT. Показано, что замена ионов Pb всего 6% ионов Ba (PBSN-6) „замораживает“ релаксорное состояние в соединениях PSN. Сосуществование разного сорта полярных областей в кубической неполярной матрице кристаллов PBSN-6 приводит к ряду особенностей, не характерных ни для чисто релаксорного поведения, ни для нормального сегнетоэлектрика. Обнаружено, что добавка уже 7% PbTiO₃ к релаксору PZN реализует фазу с дальним порядком, причем фазовый переход при $T_{max\epsilon}$ проходит по перколяционному типу.

Список литературы

- [1] E. Colla, N. Yushin, D. Viehland. *J. Appl. Phys.* **83**, 6, 3298 (1998).
- [2] K. Fujishiro, T. Iwase, Y. Uesu, Y. Yamada, B. Dkhil, J.-M. Kiat, S. Mori, N. Yamamoto. *J. Phys. Soc. Jap.* **69**, 7, 2331 (2000).
- [3] Z.-G. Ye, H. Schmid. *Ferroelectrics* **145**, 83 (1993).
- [4] Л.С. Камзина, Н.Н. Крайник, О.Ю. Коршунов. *ФТТ* **37**, 9, 2765 (1995).
- [5] Z.-G. Ye, Y. Bing, G. Gao, A.A. Bokov, P. Stephens, B. Noheda, G. Shirane. *Phys. Rev. B* **67**, 10, 104 104 (2003).
- [6] B. Dkhil, J.M. Kiat, G. Kalvarin, G. Baldinozzi, S.B. Vakhru-shev, S. Suard. *Phys. Rev. B* **65**, 2, 024 104 (2001).
- [7] F. Chu, I.M. Reaney, N. Setter. *Ferroelectrics* **151**, 1–4, 343 (1994).
- [8] I.P. Paevshii, V.G. Smotrakov, V.V. Eremkin, E.G. Gagarina, M.A. Malitskaya. *Ferroelectrics* **247**, 1–3, 27 (2000).
- [9] И.П. Раевский, В.В. Еремкин, В.Г. Смотраков, Е.С. Гагарина, М.А. Малицкая. *ФТТ* **42**, 1, 154 (2000).
- [10] Л.С. Камзина, Н.Н. Крайник. *ФТТ* **42**, 9, 1664 (2000).
- [11] Л.С. Камзина, А.Л. Корженевский. *ФТТ* **34**, 6, 1795 (1992); Письма в *ЖЭТФ* **50**, 3, 146 (1989).
- [12] L.S. Kamzina, N.N. Krainik. *Ferroelectrics* **223**, 27 (1999).
- [13] S.-E. Park, T.R. Shrout. *J. Appl. Phys.* **82**, 1804 (1997).
- [14] Л.С. Камзина, J. Xu, M. Shi, M. Wu. Письма в *ЖТФ* **30**, 23 (2004); Письма в *ЖЭТФ* **81**, 712 (2005).
- [15] B. Noheda, D.E. Cox, G. Shirane et al. *Phys. Rev. Lett.* **86**, 3891 (2001).
- [16] J. Xu, J. Tong, M. Shi et al. *J. Cryst. Growth.* **253**, 274 (2003).
- [17] M. Yoshida, S. Mori, N. Yamamoto, Y. Uesu, J.-M. Kiat. *Ferroelectrics* **217**, 327 (1998).
- [18] Л.С. Камзина, И.П. Раевский, В.В. Еремкин, В.Г. Смотраков. *ФТТ* **44**, 9, 1676 (2002).
- [19] Л.С. Камзина, И.П. Раевский, В.В. Еремкин, В.Г. Смотраков, Е.В. Сахар. *ФТТ* **45**, 6, 1061 (2003).
- [20] J. Kuwata, K. Ushino, S. Nomura. *Ferroelectrics* **37**, 579 (1981).