

Оптическое изучение спонтанного сегнетоэлектрического перехода в монокристаллах скандониобата свинца

© Л.С. Камзина, Н.Н. Крайник

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

(Поступила в Редакцию 3 февраля 2000 г.)

Изучено оптическое пропускание и малоугловое рассеяние света (МРС) в упорядоченных и разупорядоченных стехиометрических монокристаллах скандониобата свинца-PSN в отсутствие и при приложении постоянного электрического поля. Показано, что спонтанный фазовый переход, имеющий место в обоих кристаллах, сопровождается острым пиком интенсивности МРС, свидетельствующим о перколяционной природе этого перехода. Построена фазовая диаграмма (поле–температура) для исследуемых в работе монокристаллов PSN.

Среди большого класса релаксорных материалов особое место занимают соединения скандотантала — $\text{PbSc}_{1/2}\text{Ta}_{1/2}\text{O}_3$ (PST) и скандониобата свинца — $\text{PbSc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ (PSN). В отличие от классического релаксора магрониобата свинца-PMN и ему подобных сегнетоэлектрических релаксоров, которые не обнаруживают сегнетоэлектрического поведения в отсутствие электрического поля, эти соединения даже в отсутствие поля, помимо возникновения в некотором интервале температур релаксорных свойств, обнаруживают спонтанный фазовый переход в сегнетоэлектрическую фазу [1–3]. Эти материалы являются прекрасным объектом не только для изучения спонтанного сегнетоэлектрического перехода, но и для изучения релаксорных свойств. Наличие в них высокотемпературного перехода порядок–беспорядок в распределении различных ионов в однопериодных кристаллографических положениях [4] приводит к тому, что порядок (или беспорядок) в расположении V' и V'' катионов может быть разным в зависимости от термообработки образцов. Меняя степень упорядочения ионов и контролируя ее рентгенографически, можно изменять релаксорные свойства материала и исследовать взаимосвязь между релаксорным и нормальным сегнетоэлектрическим поведением в одном и том же материале. До открытия этих материалов связь между сегнетоэлектрическими и релаксорными свойствами на экспериментальном уровне можно было изучать только на разных образцах.

Несмотря на присутствие ряда общих черт в поведении соединений PST и PSN, имеется существенная разница между ними. Дело в том, что температура сегнетоэлектрического фазового перехода упорядоченных кристаллов PST ($T \sim 40^\circ\text{C}$) выше, чем разупорядоченных ($T \sim 0^\circ\text{C}$), в то время как в кристаллах PSN наблюдается противоположная ситуация. Изменение объема элементарной ячейки при сегнетоэлектрическом параэлектрическом фазовом переходе в этих соединениях также имеет противоположные знаки. Причины этих различий в настоящее время неясны. Одной из возможных причин, по-видимому, могут быть разные температуры перехода порядок–беспорядок (T_{ord}). В кристаллах

PST эта величина выше ($T_{\text{ord}} \sim 1450^\circ\text{C}$), чем для PSN ($T_{\text{ord}} \sim 1280^\circ\text{C}$). А температура спекания керамических образцов и роста монокристаллов PST всегда ниже, чем T_{ord} , поэтому степень упорядочения соединений PST после синтеза близка к единице. Температура синтеза керамики и монокристаллов PSN $\sim 1100\text{--}1300^\circ\text{C}$, т. е. вблизи или выше T_{ord} , и степень упорядочения после синтеза, как правило, близка к нулю. В работах [5,6] было высказано предположение, что природа различного соотношения температур сегнетоэлектрического фазового перехода в упорядоченных и разупорядоченных образцах PST и PSN может быть связана с большей нелинейностью Nb–O октаэдров, чем Ta–O, и с меньшими размерами упорядоченных областей в PSN по сравнению с PST. Было показано, что эти эффекты сдвигают температуру максимума ϵ к более высоким температурам в разупорядоченных образцах PSN.

Тепловая обработка, которая обычно используется для изменения степени упорядочения образцов [7], для соединений PST приводит к понижению степени упорядочения ионов (s), в то время как для PSN — к ее повышению. Однако и в том и другом случае температура сегнетоэлектрического фазового перехода понижается. Но отжиг образцов может приводить не только к изменению степени упорядочения ионов, но также и к потерям свинца. Из работ [3,8–10] известно, что большая потеря свинца сдвигает температуру сегнетоэлектрического фазового перехода в сторону низких температур и препятствует прохождению спонтанного сегнетоэлектрического перехода, и материал становится обычным релаксором. В то же время один только беспорядок в расположении ионов не является существенным препятствием для спонтанного сегнетоэлектрического перехода в этих материалах. Таким образом, простое сравнение физических свойств соединений PST и PSN невозможно из-за разных начальных условий упорядочения.

Приложение постоянного электрического поля будет по-разному влиять на релаксорные свойства и на характер спонтанного сегнетоэлектрического перехода. Влияние внешнего поля на диэлектрические свойства керамики PST с разной степенью упорядочения ионов

интенсивно изучалось в работе [2]. Однако более чувствительными методами для изучения изменений размеров неоднородностей при фазовых переходах являются оптические методы, а именно оптическое пропускание и малоугловое рассеяние света (МРС) [11,12]. Если фазовый переход проходит по перколяционному типу, то средний размер кластера новой фазы на пороге протекания стремится к размеру образца, образуется крупномасштабная неоднородная структура, и фазовый переход должен сопровождаться появлением аномально узких пиков интенсивности МРС и, следовательно, минимумом оптического пропускания. Используя метод МРС, мы показали, что в монокристаллах PST с разной степенью упорядочения ионов спонтанный фазовый переход является переходом первого рода, имеет перколяционную природу и сопровождается появлением аномально узкого пика интенсивности МРС [12–15]. Внешнее электрическое поле уменьшает область существования релаксорной фазы, увеличивает стабильность сегнетоэлектрической фазы.

В кристаллах PSN до постановки данной работы влияние электрического поля на поведение релаксорного и нормального сегнетоэлектрического состояний не исследовалось. Это представляет собой самостоятельную задачу, так как прямое сравнение влияния электрического поля на диэлектрические и оптические свойства кристаллов PST и PSN невозможно из-за разных начальных условий упорядочения.

Таким образом, цель работы — изучение влияния электрического поля на спонтанный и релаксорный фазовый переходы в упорядоченных и разупорядоченных стехиометрических монокристаллах PSN с помощью оптических и диэлектрических измерений.

1. Выращивание монокристаллов и методика эксперимента

До постановки данной работы в литературе практически отсутствовали сведения о свойствах стехиометрически упорядоченных соединений, PSN, за исключением структурных исследований [10] и наших работ [12–15]. С использованием метода, предложенного в [16], нам удалось вырастить как разупорядоченные, так и упорядоченные стехиометрические монокристаллы PSN. Разная степень упорядочения достигалась изменением температуры синтеза образцов, так как применяемая обычно для этой цели термообработка приводит к потерям свинца и оптической порче образцов. Выращенные упорядоченные кристаллы имели размеры $3 \times 2 \times 2$ mm и были практически бесцветными, разупорядоченные имели слегка коричневатую окраску и размеры $2 \times 1 \times 1$ mm. Температура максимума ε упорядоченных образцов была 80°C , а разупорядоченных — $+112^\circ\text{C}$, что согласуется с [4].

Исследовалось оптическое пропускание и МРС, измеренное в геометрии пропускания [17]. Для оптических измерений использовался He–Ne лазер. Электрическое

поле прикладывалось вдоль направления [001] при комнатной температуре, свет распространялся вдоль направления [100]. Диэлектрические измерения проводились на частоте 1 kHz. Скорость изменения температуры образца варьировалась от 1.5 до $4.5^\circ\text{C}/\text{min}$. После приложения электрического поля образцы перед каждым новым измерением деполяризовались с помощью нагрева до температур выше $T_{\text{max } \varepsilon}$.

2. Экспериментальные результаты и обсуждение

На рис. 1 представлены температурные зависимости интенсивности МРС, снятые в режиме нагревания, в отсутствие (1) и при приложении постоянного электрического поля (2), а также диэлектрической проницаемости (3) для упорядоченного кристалла PSN. При температуре T_d четко виден пик МРС, подтверждающий существование спонтанного перехода перколяционного типа, в то время как на кривой ε при этой температуре наблюдается только быстрое увеличение ε . Нерелаксационный характер этого спонтанного перехода подтверждается совпадением температур пика интенсивности МРС, снятой на нулевой частоте поля, и аномалией на кривой диэлектрической проницаемости, снятой на частоте 1 kHz. Максимум ε находится \sim на 2° выше, чем температура перехода T_d , что свидетельствует о том, что незначительная часть объема образца находится в разупорядоченной фазе. С увеличением электрического поля увеличивается и температура T_d .

На рис. 2 представлены температурные зависимости диэлектрической проницаемости (1) и оптического пропускания, снятые в режиме нагревания (2) и охлаждения (3) для разупорядоченного кристалла PSN. Наблюдаемый при $\sim 100^\circ\text{C}$ минимум на кривой оптического пропускания согласуется с положением максимума интенсивности МРС (вставка на рис. 2) и совпадает с температурой T_d , определенной из кривой 1. Из кривых пропускания, снятых при нагреве и охлаждении образца (2, 3), видно, что разница в положении минимумов оптического пропускания составляет $\sim 13^\circ$. Наличие температурного гистерезиса является одной из основных черт фазового перехода первого рода. Приложение электрического поля к неупорядоченному образцу сдвигает температуру спонтанного сегнетоэлектрического перехода в сторону высоких температур (рис. 3), так же как и для упорядоченного образца (кривая 2 на рис. 1).

На основании измерений интенсивности МРС и оптического пропускания при приложении постоянных электрических полей для упорядоченных и разупорядоченных кристаллов PSN были построены зависимости температуры спонтанного сегнетоэлектрического перехода от электрического поля (кривые 1, 2 на рис. 4). В практически упорядоченном кристалле температуры T_d линейно зависят от электрического поля, что типично для фазового перехода первого рода (кривая 1 на

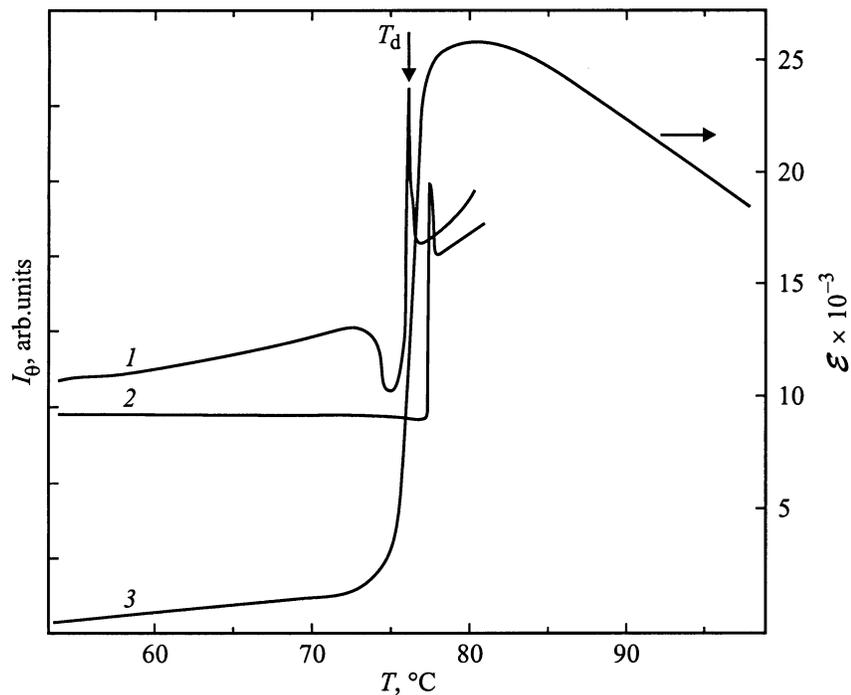


Рис. 1. Температурные зависимости интенсивности МРС в отсутствие (1) и при приложении электрического поля 3 kV/cm (2) и диэлектрической проницаемости (3) для упорядоченного кристалла PSN.

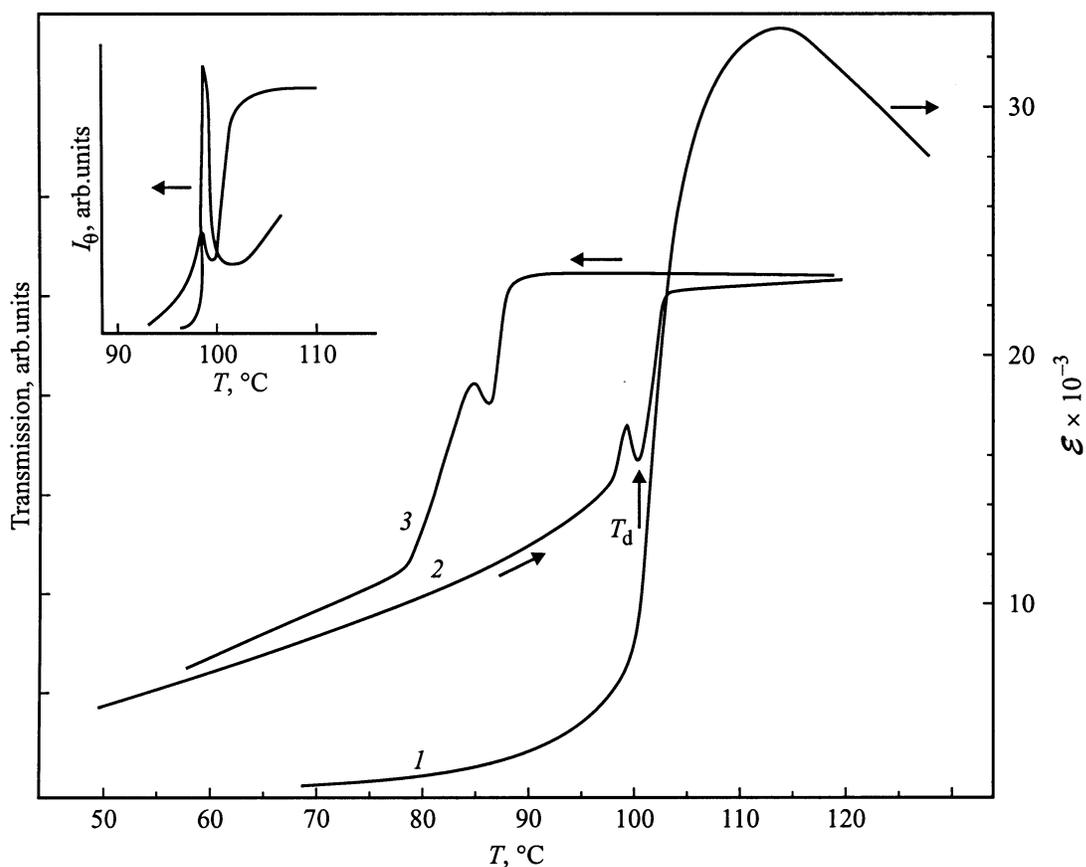


Рис. 2. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости (1) и оптического пропускания, снятые в режиме нагревания (2) и охлаждения (3), для разупорядоченного кристалла PSN. На вставке — интенсивность МРС (I_θ) и оптическое пропускание при температуре T_d .

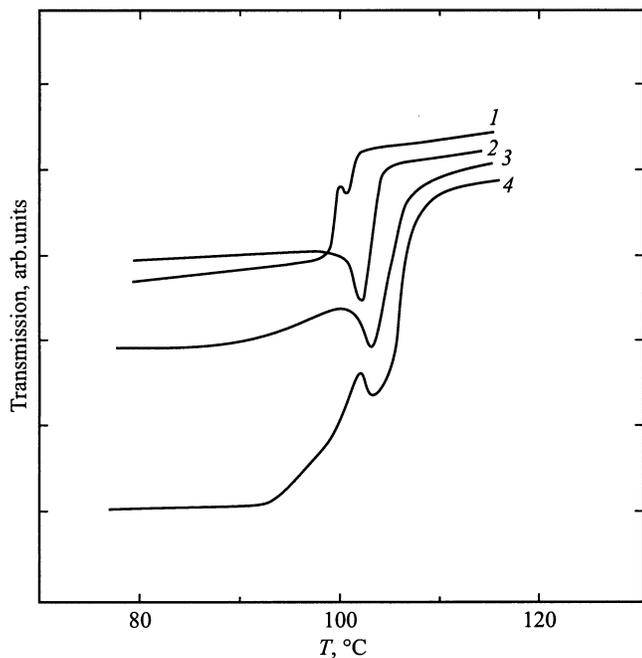


Рис. 3. Зависимость оптического пропускания от температуры для разупорядоченного кристалла PSN при разных электрических полях E , kV/cm: 1 — 0, 2 — 1, 3 — 2, 4 — 4.

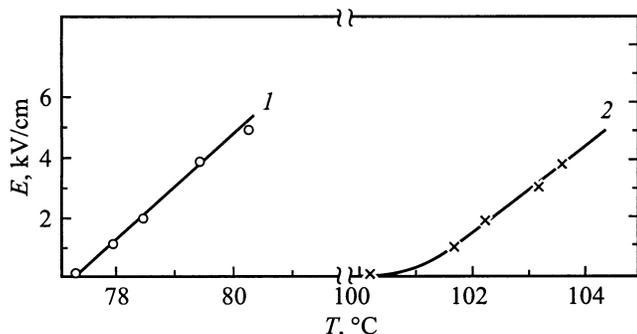


Рис. 4. Зависимость температуры спонтанного сегнетоэлектрического фазового перехода от величины электрического поля для упорядоченного (1) и разупорядоченного (2) кристаллов PSN.

рис. 4). В разупорядоченном кристалле эта зависимость несколько отличается от линейной (кривая 2 на рис. 4), хотя наличие пика МРС и наблюдаемый температурный гистерезис указывают на фазовый переход первого рода. Это может быть связано с существованием локально поляризованных объемов образца в разупорядоченном кристалле в температурной области выше T_d .

Данные по влиянию электрического поля на поведение спонтанного сегнетоэлектрического перехода в разупорядоченных и упорядоченных кристаллах PSN согласуются с результатами работы [2] для керамических соединений PST и с нашими данными по монокристаллам PST [14].

Таким образом, в результате проведенных исследований удалось вырастить как упорядоченные, так и разупорядоченные стехиометрические монокристаллы PSN. Показано, что, несмотря на разные начальные условия упорядочения кристаллов PSN и PST, электрическое поле оказывает одинаковое воздействие на спонтанный фазовый переход в обоих кристаллах: температура перехода линейно повышается с увеличением поля в упорядоченных кристаллах, в неупорядоченных — отклоняется от линейной. Так же как и в PST кристаллах, спонтанный фазовый переход в упорядоченных и разупорядоченных стехиометрических кристаллах PSN является переходом первого рода, имеет перколяционную природу и сопровождается появлением anomalно узкого пика интенсивности МРС. Электрическое поле, приложенное к образцу, уменьшает температурный интервал существования релаксационной фазы.

Список литературы

- [1] F. Chu, N. Setter, A.K. Tagantsev. *J. Appl. Phys.* **74**, 8, 5129 (1993).
- [2] F. Chu, G.R. Fox, N. Setter. *J. Am. Ceram. Soc.* **81**, 6, 1577 (1998).
- [3] F. Chu, I.M. Reaney, N. Setter. *J. Appl. Phys.* **77**, 4, 1671 (1995).
- [4] C.G. Stenger, A.J. Burggraaf. *Phys. Stat. Sol.* **A61**, 1, 275 (1980).
- [5] M. Glinchuk, R. Farhi. *J. Phys. Cond. Matt.* **8**, 6985 (1996).
- [6] C. Caranoni, N. Menguy, B. Hilczer, M. Glinchuk, V. Stephanovich. *Abstracts of 9th European Meeting on Ferroelectricity. Praha (1999)*. P. 219.
- [7] N. Setter, L.E. Cross. *J. Appl. Phys.* **51**, 8, 4356 (1980).
- [8] F. Chu, I.M. Reaney, N. Setter. *J. Am. Ceram. Soc.* **78**, 7, 1947 (1995).
- [9] A. Sternberg, L. Shebanovs, E. Birks, Y. Yamashita, M. Tyunina, V. Zauls. *Ferroelectrics* **217**, 307 (1998).
- [10] C. Malibert, B. Dkhil, J.M. Kiat, D. Durand, J.F. Berar, A. Spasojevic-de Bire. *J. Phys. Condens. Matter* **9**, 7485 (1997).
- [11] A. Krumins, T. Shiosaki, S. Koizumi. *Jpn. J. Appl. Phys.* **33**, part 1, 9A, 4946 (1994).
- [12] Л.С. Камзина, А.Л. Корженевский. *Письма в ЖЭТФ* **50**, 3, 146 (1989).
- [13] Л.С. Камзина, А.Л. Корженевский. *ФТТ* **34**, 6, 1795 (1992).
- [14] Л.С. Камзина, Н.Н. Крайник. *ФТТ* **42**, 1, 136 (2000).
- [15] L.S. Kamzina, A.L. Korzhenevskii. *Ferroelectrics* **131**, 91 (1992).
- [16] В.Г. Смотряков, И.П. Раевский, М.А. Малицкая, С.М. Зайцев, Ю.М. Попов, Н.А. Стрекнева. *Изв. АН СССР. Неорг. материалы* **19**, 1, 123 (1983).
- [17] Л.С. Камзина, А.Л. Корженевский, О.Ю. Коршунов. *ФТТ* **36**, 2, 479 (1994).