

Исследование локальных полярных неоднородностей в $\text{Pb}_3(\text{MgNb}_2)\text{O}_9$ методом генерации второй гармоники

© А.М. Пугачев¹, В.И. Ковалевский¹, В.К. Малиновский¹, М.А. Малицкая²,
С.И. Раевская², И.П. Раевский², Н.В. Суровцев¹

¹ Институт автоматики и электрометрии СО РАН,
Новосибирск, Россия

² Институт физики и физический факультет Южного федерального университета,
Ростов-на-Дону, Россия

E-mail: apg@iae.nsk.su, igorraevsky@gmail.com

Исследована температурная зависимость генерации второй гармоники в кристалле магнониобата свинца ($\text{Pb}_3(\text{MgNb}_2)\text{O}_9$). Показано, что в кристалле генерация второй гармоники происходит в локальных нецентросимметричных областях в объеме образца, тогда как аналогичный отклик с мелкодисперсного порошка обусловлен эффектами, связанными с уменьшением размеров зерен. Максимальные изменения поляризации в локальных областях происходят вблизи температуры Фогеля–Фулчера в интервале 200–270 К. В этом же температурном диапазоне по литературным данным предполагается постепенное замораживание полярных областей и формирование из них бесконечного кластера.

Работа осуществлялась при частичной финансовой поддержке грантов РФФИ 12-08-00887_а и 14-02-00189 и проекта Минобрнауки РФ 2132 (задание № 2014/174).

1. Введение

В настоящее время установлено, что уникальные свойства релаксоров обусловлены возникновением, ростом и трансформацией полярных областей нанометрового масштаба (polar nanoregions, PNR) [1]. В типичном релаксоре $\text{Pb}_3(\text{MgNb}_2)\text{O}_9$ (PMN) появление дипольных моментов в локальных областях при температурах T_d , значительно превышающих температуру максимума диэлектрической проницаемости T_m , обуславливает аномальную температурную зависимость показателя преломления [2], обратной диэлектрической проницаемости [3], упругого модуля [4,5], а также появление особенностей в акустической эмиссии [6], рассеянии нейтронов [7,8] и в спектрах комбинационного рассеяния света [9]. С помощью методики просвечивающей электронной микроскопии были реализованы непосредственные наблюдения PNR на поверхности образца [10].

Нарушение симметрии и появление дипольных моментов в локальных областях в объеме кристалла может быть исследовано методами нелинейной оптики, в частности генерацией второй оптической гармоники (ГВГ). В многочисленных обзорах и монографиях (например [11–13]) показано, что ГВГ эффективно применяется при изучении электродипольного, магнитного и квадрупольного упорядочения в твердом теле. При наличии только электродипольного упорядочения, с которым можно связать появление PNR, сигнал ВГ регистрируется лишь при отсутствии центра инверсии и равен нулю в центросимметричной среде [11].

Как правило, методика ГВГ применяется при изучении температурной зависимости макроскопической спонтанной поляризации P_s [13–17]. Для этого измеряется нелинейная восприимчивость $\chi_{\text{NL}}^2 \propto I_{2\omega}$ и используется экспериментальный факт, что для ряда сегнетоэлек-

триков [17,18]

$$I_{2\omega} \propto \chi_{\text{NL}}^2 \propto \langle P_s \rangle^2. \quad (1)$$

Однако обнаружение относительно малого количества нецентросимметричных областей в центросимметричной фазе кристалла из-за малости полезного сигнала является значительно более сложной задачей. Поэтому вплоть до настоящего времени подобные измерения в релаксорах немногочисленны и фрагментарны. По данным работы [19] сигнал ГВГ в релаксоре PMN, обусловленный PNR, пренебрежимо мал по сравнению с сигналом, обусловленным наличием макроскопической поляризации, которая возникает при охлаждении кристаллического образца в электрическом поле. В работе [20] измерена температурная зависимость сигнала ГВГ в температурном интервале 100–300 К, но измерения были проведены не в кристалле, а на керамическом образце.

Следует отметить, что возникновение полярных неоднородностей нанометрового масштаба в параэлектрической фазе и влияние их на свойства кристалла характерно не только для релаксоров, но и для более широкого класса сегнетоэлектрических кристаллов. Это было продемонстрировано при изучении температурной зависимости показателя преломления [21], дупреломления [22], рассеяния Манделъштама–Бриллюэна [23] и акустической эмиссии [24] в „классическом“ сегнетоэлектрике — кристалле титаната бария (BaTiO_3). В этом кристалле нарушение симметрии, приводящее к появлению сигнала ГВГ в параэлектрической фазе, впервые наблюдалось в [25–27]. В недавней работе [28] было показано, что температурная зависимость сигнала ГВГ выше температуры Бернса $T_d \approx 580$ К может быть интерпретирована как рассеяние света на полярных фонах, а ниже этой температуры — как рассеяние на локальных полярных областях нанометрового масштаба.

В отличие от кристаллов с сегнетоэлектрическим фазовым переходом, где при $T < T_m$ ГВГ обусловлена макроскопическим изменением симметрии и возникновением спонтанной поляризации, в РМН при охлаждении без электрического поля макроскопического нарушения симметрии не возникает. Это дает уникальную возможность изучить температурную зависимость величины поляризации в локальных областях (P_{loc}) не только выше, но и ниже температуры T_m . В настоящей работе мы применили методику прецизионного измерения генерации второй гармоники, описанную в [28,29], для исследования температурной зависимости полярных областей нанометрового масштаба в типичном релаксоре, каким является магнониобат свинца.

2. Эксперимент

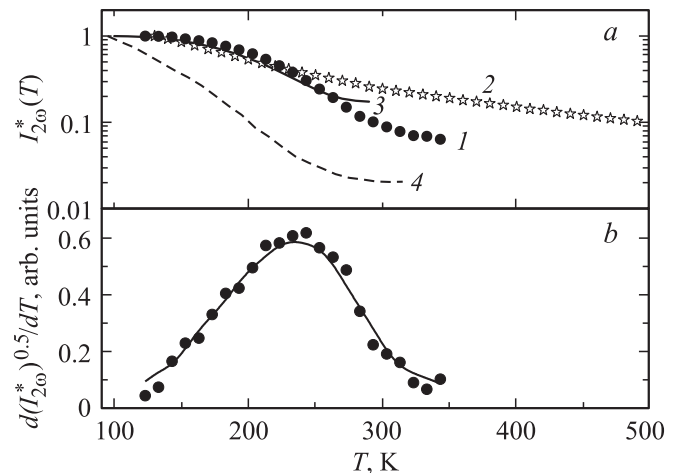
Прозрачные кристаллы $Pb_3(MgNb_2)O_9$ желтого цвета в виде кубов с ребром до 6 мм, с огранкой по плоскостям (001) перовскитового базиса, были получены методом спонтанной кристаллизации из раствора в расплаве с использованием в качестве растворителя смеси $PbO-V_2O_5$ [30]. Образцы для исследований в виде пластинок толщиной 3 мм вырезались параллельно естественным граням кристалла (001) и полировались.

Для минимизации влияния когерентного взаимодействия световых волн один из кристаллов РМН был размельчен на гранулы размером около $100 \mu m$ (образец 1). Эксперименты проводились также на более мелкодисперсном промышленно выпускаемом порошке РМН (свинец-магний ниобиевокислый для конденсаторов марки „ч“ ТУ 6-09-01-321-76), имевшем, по данным электронной микроскопии, большой разброс размера частиц от 1–2 до $30 \mu m$ (образец 2).

Для исследования температурной зависимости ГВГ в температурном диапазоне 120–350 К образец помещался в азотный криостат, а для измерений выше 350 К — в термостат. В обоих случаях температура поддерживалась с точностью ± 1 К. В качестве источника излучения использовался импульсный лазер с частотой следования импульсов 1 kHz. Длина волны лазерного излучения 1064 nm, длительность импульса 0.6 ns, средняя мощность 100 mW. Рассеянный назад сигнал второй гармоники через коллиматор попадал на щель монохроматора, регистрировался ФЭУ и накапливался на компьютере в течение времени, необходимого для достижения требуемой точности измерений.

3. Результаты и обсуждение

Сигнал второй гармоники при охлаждении образца 1 без электрического поля, нормированный на максимальное значение сигнала ВГ ($I_{2\omega}^*$), представлен на рисунке, а (кривая 1). Аналогичная температурная зависимость наблюдается и в процессе нагрева. Зависимости $I_{2\omega}^*(T)$ для монокристаллической пластинки и



а) Температурная зависимость сигнала ГВГ для размельченного кристалла РМН с размером зерен более $100 \mu m$ (1) и порошка с размером зерен от 1–2 до $30 \mu m$ (2); сплошная линия 3 и прерывистая кривая 4 — температурные зависимости $I_{2\omega}^*$ в неполяризованной керамике из работы [20] и в поляризованном кристалле из [19] соответственно. б) Температурная зависимость величины $d\sqrt{I_{2\omega}^*}/dT$ для образца 1.

образца 1 в интервале температур 120–350 К полностью идентичны, причём амплитуда сигнала ВГ в образце 1 существенно превышает соответствующую амплитуду в кристалле. При $T > 350$ К сигнал от кристаллической пластинки находится за пределами чувствительности нашей установки, а на образце 1 однозначного результата получить не удалось из-за того, что в нем сигнал ВГ существенно зависит от ряда факторов (например, температурной предыстории). Указанные выше данные существенно отличаются от соответствующих результатов в мелкодисперсном порошке с большим разбросом размеров гранул (образец 2), — результаты изображены в виде кривой 2 на рисунке, а. Экспериментальная зависимость $I_{2\omega}^*(T)$ в неполяризованном образце РМН (кривая 1 на рисунке, а) практически совпадает с соответствующей зависимостью в керамике РМН (сплошная линия 3 на рис. 1, а, полученная усреднением данных [20]), но отличается от формы кривой, измеренной в поляризованном кристалле РМН в [19] (кривая 4 на рис. 1, а). В этой работе поляризация образца осуществлялась охлаждением его в электрическом поле.

Из экспериментальных данных следует, что зерна размолотого до величины $100 \mu m$ монокристалла РМН сохраняют основные свойства кристалла. Увеличение сигнала в порошке по сравнению с объемным образцом обусловлено тем, что деструктивная интерференция световых волн первой и второй гармоники, происходящая в прозрачном кристалле, практически отсутствует в диффузно рассеивающем порошке [31]. При этом величина сигнала генерации второй гармоники от размельченного кристалла определяется суммой откликов от каждой гранулы. Отличие экспериментальной температурной зависимости $I_{2\omega}^*(T)$ для крупно- и мелкозернистого

порошков PMN (кривые 1 и 2) соответствует широко распространенным представлениям о том, что при уменьшении размера гранул существенно увеличивается роль поверхностных эффектов на их границах [32,33]. Эти эффекты приводят, в частности, к уширению температурной зависимости диэлектрической проницаемости ϵ и зависимости ее от размера зерна [32–35].

Недавно проведенные эксперименты по генерации второй гармоники в $BaTiO_3$ показали [28], что в монокристалле сигнал ВГ, обусловленный спонтанной поляризацией (см. (1)), резко уменьшается при переходе из сегнетоэлектрической в параэлектрическую фазу и при дальнейшем увеличении температуры определяется усредненной величиной поляризации в локальных областях $\langle P_{loc}^2 \rangle$ в объеме кристалла. При этом в мелкодисперсном порошке и керамике наблюдается значительно более плавное уменьшение P_s и появление относительно большой по сравнению с кристаллом величины поляризации локальных областей $\langle P_{loc}^2 \rangle$, которая, скорее всего, обусловлена упомянутыми выше эффектами на границах зерен. В [36] показано, что в порошке PMN–PT уменьшение размера зерна с $4 \mu m$ до $150 nm$ также приводит к существенному „размыванию“ температурной зависимости ГВГ подобно тому, что продемонстрировано на рисунке *a*. Из приведенных экспериментальных данных следует, что представленная на рисунке, *a* температурная зависимость сигнала ВГ в крупнозернистом порошке и кристалле PMN обусловлена появлением нецентросимметричных областей в объеме кристалла и описывает температурную эволюцию PNR, в то время как аналогичная зависимость для мелкодисперсного порошка определяется эффектами, обусловленными малым размером гранул. Иная картина наблюдается при нагреве без электрического поля изначально поляризованного кристалла PMN (кривая 3 на рис. 1, *a* из работы [19]). Температурная зависимость $I_{2\omega}^*(T)$ в этом случае определяется релаксацией макроскопической поляризации в объеме кристалла, причем сама величина $I_{2\omega}^*$ в поляризованном кристалле существенно больше, чем в неполяризованном. Отличие температурной зависимости статической поляризации и поляризации, обусловленной локальными полями $\langle P_{loc}^2 \rangle$ отмечалось ранее в [3,37]. При этом величина $\langle P_{loc}^2 \rangle$ определялась из отклонения температурной зависимости диэлектрической проницаемости от закона Кюри–Вейсса: $\frac{1}{\epsilon} = \frac{T-\Theta}{C} + 3b\langle P_{loc}^2 \rangle$, где Θ и C — соответственно температура и постоянная Кюри–Вейсса, b — константа.

Предполагая, что нелинейная поляризуемость связана с линейной согласно (1), можно связать величину $\langle P_{loc}^2 \rangle$ с сигналом ГВГ: $I_{2\omega} \propto \chi_{NL}^2 \propto \langle P_{loc}^2 \rangle$. В этом случае производная, $d\sqrt{I_{2\omega}}/dT$, представленная на рисунке, *b*, отражает изменение поляризации локальных полярных областей в объеме образца под действием температуры. Из данных, приведенных на рисунке, *a*, следует, что максимальные изменения P_{loc} происходят в интервале

температур 200–270 К. В этом же температурном диапазоне в PMN происходит постепенное замораживание полярных областей, и согласно [38], вблизи температуры Фогеля–Фулчера (≈ 200 К), происходит размытый переход в фазу смешанного сегнетоэлектрического стекла. Этот переход сопровождается существенными особенностями в двупреломлении при нагреве кристалла в электрическом поле [17], а также изменениями в спектральной форме центрального пика, которые авторы интерпретировали как формирование бесконечного кластера из полярных локальных областей [39].

Список литературы

- [1] A.A. Bokov, Z.-G. Ye. J. Mater. Sci. **41**, 31 (2006).
- [2] G. Burns, B.A. Scott. Solid State Commun. **13**, 423 (1973).
- [3] D. Viehland, S.J. Jang, L.E. Cross, M. Wuttig. Phys. Rev. B **46**, 8003 (1992).
- [4] S.G. Lushnikov, A.I. Fedoseev, S.N. Gvasaliya, Seiji Kojima. Phys. Rev. B **77**, 104 122 (2008).
- [5] Г.А. Смоленский, Н.К. Юшин, С.И. Смирнов. ФТТ **27**, 801 (1985).
- [6] E. Dulkin, И.П. Раевский, С.М. Емельянов. ФТТ **151** (2003).
- [7] S. Wakimoto, C. Stock, R.J. Birgeneau, Z.-G. Ye, W. Chen, W.J.L. Buyers, P.M. Gehring, G. Shirane. Phys. Rev. B **65**, 172 105 (2002).
- [8] G. Xu, G. Shirane, J.R.D. Copley, P.M. Gehring. Phys. Rev. B **69**, 064 112 (2004).
- [9] O. Svitelskiy, J. Toulouse, G. Yong, Z.-G. Ye. Phys. Rev. B **68**, 104 107 (2003).
- [10] M. Yoshida, S. Mori, N. Yamamoto, Y. Uesu, J.M. Kiat. Ferroelectrics **217**, 327 (1998).
- [11] И.П. Шен. Принципы нелинейной оптики. Наука, М. (1989). 560 с.
- [12] M. Fiebig, V.V. Pavlov, R.V. Pisarev. J. Opt. Soc. Am. B **22**, 96 (2005).
- [13] S.A. Denev, T.T.A. Lummen, E. Barnes, A. Kumar, V. Gopalan. J. Am. Ceram. Soc. **94**, 9, 2699 (2011).
- [14] H. Vogt. Appl. Phys. **5**, 85 (1974).
- [15] J. Kaneshiro, Y. Uesu. Phys. Rev. B **82**, 184 116 (2010).
- [16] H. Yokota, Y. Uesu. Phys. Rev. B **82**, 184 116 (2010).
- [17] M. Vallade. Phys. Rev. B **12**, 3755 (1975).
- [18] М.Е. Лайнс, А.М. Гласс. Сегнетоэлектрики и родственные им материалы. Мир, М. (1981). С. 736.
- [19] G.V. Liberts. Phys. Stat. Solidi A **61**, K43 (1980).
- [20] K. Fujishiro, Y. Uesu, Y. Yamada, B. Dkhil, J.M. Kiat, Y.J. Yamashita. Korean Phys. Soc. **32**, S964 (1998).
- [21] G. Burns, F.G. Dacol. Solid State Commun. **42**, 9 (1982).
- [22] M. Takagi, T. Ishidate. Solid State Commun. **113**, 423 (2000).
- [23] S. Tsukada, Y. Hiraki, Y. Akishige, S. Kojima. Phys. Rev. B **80**, 012 102 (2009).
- [24] E. Dul'kin, J. Petzelt, S. Kamba, E. Mojaev, M. Roth. Appl. Phys. Lett. **97**, 032 903 (2010).
- [25] G.V. Liberts, V.Ya. Fritsberg. Phys. Status Solidi A **67**, 1, K81 (1981).
- [26] G.R. Fox, J.K. Jamamoto, D.V. Miller, L.E. Cross, S.K. Kurtz. Mater. Lett. **9**, 284 (1990).
- [27] В.С. Горелик, О.П. Максимов, Г.Г. Митин, М.М. Сушинский. ФТТ **15**, 1688 (1973).

- [28] A.M. Pugachev, V.I. Kovalevskii, N.V. Surovtsev, S. Kojima, S.A. Prosandeev, I.P. Raevski, S.I. Raevskaya. *Phys. Rev. Lett.* **108**, 247 601 (2012).
- [29] В.И. Ковалевский, В.К. Малиновский, А.М. Пугачев, И.П. Раевский, С.И. Раевская, П.Д. Рудыч, Н.В. Суровцев. *ФТТ* **54**, 867 (2012).
- [30] A.S. Emelyanov, S.I. Raevskaya, F.I. Savenko, V.Yu. Topolov, I.P. Raevski, A.V. Turik, A.L. Kholkin. *Solid State Commun.* **143**, 188 (2007).
- [31] S.K. Kurts, T.T. Perry. *Journ. Appl. Phys.* **39**, 3798 (1968).
- [32] M.H. Frey, Z. Xu, P. Han, D.A. Payne. *Ferroelectrics* **206**, 337 (1998).
- [33] M.T. Buscaglia, M. Viviani, V. Buscaglia, L. Mitoseriu, A. Testino, P. Nanni, Z. Zhao, M. Nygren, C. Harnagea, D. Piazza, C. Galassi. *Phys. Rev. B* **73**, 064 114 (2006).
- [34] T. Hoshina, T. Furuta, Y. Kigoshi, S. Hatta, N. Horiuchi, H. Takeda, T. Tsurumi. *Jpn. J. Appl. Phys.* **49**, 09MC02 (2010).
- [35] Y. Shiratori, C. Pithan, J. Dornseiffer, R. Waser. *J. Raman Spectrosc.* **38**, 1300 (2007).
- [36] V. Bovtun, S. Kamba, S. Veljko, D. Nuzhnyy, J. Kroupa, M. Savinov, P. Vaněk, J. Petzelt, J. Holc, M. Kosec, H. Amorín, M. Alguero. *Phys. Rev. B* **79**, 104 111 (2009).
- [37] B. Kirsh, H. Schmitt, H. Muser. *Ferroelectrics* **68**, 275 (1986).
- [38] S. Prosandeev, I.P. Raevski, M.A. Malitskaya, S.I. Raevskaya, H. Chen, C.-C. Chou, B. Dkhil. *J. Appl. Phys.* **114**, 124 103 (2013).
- [39] A. Koreeda, H. Taniguchi, S. Saikan, M. Itoh. *Phys. Rev Lett.* **109**, 197 601 (2012).