

# Механизм поляризационного отклика в релаксорном состоянии монокристаллов скандотанталата свинца с разной степенью упорядочения ионов

© Л.С. Камзина, Н.Н. Крайник

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

(Поступила в Редакцию 13 ноября 2001 г.  
В окончательной редакции 20 марта 2002 г.)

Изучены диэлектрические свойства и оптическое пропускание стехиометрических монокристаллов скандотанталата свинца (PST) в сильных переменных полях выше температуры спонтанного сегнетоэлектрического фазового перехода ( $T_{sp}$ ). Показано, что только в переменных полях, больших 5 kV/cm, механизм поляризационного отклика непосредственно выше  $T_{sp}$  связан с индуцированными поляризационными эффектами и макрогистерезисным поведением. Анализ зависимостей обратной диэлектрической проницаемости в широком температурном интервале значительно выше температуры, при которой диэлектрическая проницаемость проходит через максимум, показал, что черты релаксорного поведения проявляются вплоть до 400°C даже для высокоупорядоченных кристаллов PST.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 01-02-17801).

Природа диэлектрического отклика неупорядоченных сред, к которым относятся и сегнетоэлектрические релаксоры, является одной из ключевых проблем физики сегнетоэлектричества в течение многих лет. Однако получить однозначный ответ на вопрос о том, какие „релаксирующие“ элементы ответственны за диэлектрический отклик в широком температурном интервале, очень трудно. Это связано с тем, что при низких температурах большую роль играют взаимодействия между „релаксирующими“ элементами, а с изменением температуры может меняться даже природа этих элементов: от индивидуальных диполей при высоких температурах до доменов и доменных стенок при низких. В то же время в области относительно слабых взаимодействий, существующей при высоких температурах в эргодической фазе релаксоров, можно получить достаточно определенный ответ на этот вопрос, что очень важно для понимания природы релаксоров.

Такие исследования проводились в классическом релаксоре — магнониобате свинца (PMN) [1,2]. С помощью экспериментальных данных было показано, что нелинейные диэлектрические свойства в эргодической фазе в интервале переменных электрических полей  $0 < E < 2$  kV/cm обусловлены только движением межфазных границ полярных областей, а не термически активированными ориентациями вектора локальной спонтанной поляризации в полярных областях.

Одной из особенностей релаксоров (PMN и ему подобные соединения) является то, что температурная зависимость диэлектрической проницаемости ( $\epsilon$ ) в эргодической фазе непосредственно выше температуры, при которой  $\epsilon$  проходит через максимум ( $T_{\max \epsilon}$ ), меняется по квадратичному закону [3,4], и только при высоких температурах в параэлектрической фазе эта зависимость подчиняется закону Кюри–Вейса, как для обычных сегнетоэлектриков.

Недостаточно исследованы механизм поляризационного отклика в переменных полях и температурная зависимость  $\epsilon$  в релаксорном состоянии в соединениях типа  $PbB'_{1/2}B''_{1/2}O_3$ , занимающих промежуточное положение между нормальными сегнетоэлектриками и типичными релаксорами. К таким веществам относятся и соединения скандотантала свинца  $PbSc_{1/2}Ta_{1/2}O_3$  (PST). Только в работе [5] изучалось влияние амплитуды переменного поля  $0 < E < 4$  kV/cm на диэлектрический отклик кристаллов PST вблизи температуры спонтанного фазового перехода ( $T_{sp}$ ). Было показано, что в полях до 4 kV/cm при температурах немного выше  $T_{sp}$  наблюдаемая нелинейность, скорее всего, связана с динамикой доменных и межфазных границ. В этих веществах помимо релаксорного состояния существует при температурах ниже температуры максимума  $\epsilon$  еще и спонтанный сегнетоэлектрический фазовый переход из релаксорного состояния в сегнетоэлектрическую фазу. Изменяя степень упорядочения ионов  $Sc^{3+}$  и  $Ta^{5+}$  ( $s$ ), можно менять не только температуру, но и характер перехода. По мере уменьшения  $s$  черты релаксорного поведения, присущие размытому сегнетоэлектрическому переходу, проявляются сильнее. Увеличение  $s$  ( $s \rightarrow 1$ ) приводит к ослаблению релаксорных свойств. В частично упорядоченных соединениях PST релаксорное состояние захватывает довольно большой интервал температур выше  $T_{sp}$  [6,7].

Целью данной работы было изучение механизма поляризационного отклика кристаллов PST в зависимости от амплитуды переменного поля и исследование влияния степени упорядочения ионов  $s$  на поведение диэлектрической проницаемости в температурной области выше  $T_{sp}$ .

Для исследований кроме классических диэлектрических методов применялся также оптический метод,

закрывающийся в измерении оптического пропускания (ОП), которое является более чувствительным к изменению размеров неоднородностей. Если при фазовом переходе меняется размер рассеивателей, то будет меняться не только рассеяние света, но и оптическое пропускание. Рассеяние зависит от отношения размера рассеивающей частицы к длине волны света. Если это отношение мало, то интенсивность рассеянного света невелика и образец будет практически прозрачным. В отсутствие электрического поля такое состояние характерно для релаксационной фазы. Как только размер частицы увеличивается, интенсивность рассеяния резко возрастает, особенно в направлениях, составляющих небольшие углы с вектором распространения падающего луча. Это приведет к уменьшению ОП. В предыдущих работах [8,9] мы показали, что спонтанный фазовый переход в стехиометрических кристаллах PST проходит по перколяционному типу. Если фазовый переход проходит по перколяционному типу, то средний размер кластера новой фазы на пороге протекания стремится к размеру образца, возникает крупномасштабная неоднородная структура (бесконечный „кластер“) и фазовый переход должен сопровождаться появлением аномально узких пиков интенсивности малоуглового рассеяния света и, следовательно, минимумом ОП.

## 1. Методика эксперимента и исследованные образцы

Исследовались стехиометрические кристаллы PST с разной степенью упорядочения ионов ( $0.3 < s < 0.98$ ). Диэлектрические и оптические измерения проводились на монокристаллах PST размером  $1 \times 2 \times 2$  mm, не подвергавшихся механической обработке. Электрическое поле прикладывалось вдоль кристаллографических направлений  $\langle 100 \rangle$ , свет распространялся вдоль  $\langle 001 \rangle$ . Диэлектрическая проницаемость  $\epsilon$  измерялась на частотах 1 kHz и 1.3 MHz при нагреве образца со скоростью  $2-4^\circ\text{C}/\text{min}$  в температурном интервале  $0-700^\circ\text{C}$ .

Для оптических измерений использовался He-Ne-лазер. Луч лазера небольшой мощности проходил через образец, расположенный в температурном криостате с апертурой  $\sim 1.5^\circ$ . Такая апертура позволила практически исключить из ОП вклад, обусловленный рэлеевским рассеянием от частиц, имеющих малые размеры. Прошедший через кристалл свет регистрировался фотодиодом, сигнал от которого поступал на синхронный детектор с постоянной времени 1 s. Частота модуляции лазерного излучения составляла 1 kHz. К образцу прикладывалось переменное электрическое поле амплитудой до  $8 \text{ kV/cm}$  на частоте 50 Hz. Измерялся усредненный по времени сигнал. Все оптические измерения проводились в интегральном режиме. После каждого приложения электрического поля образцы перед каждым новым измерением деполаризовались с помощью нагрева образца до температуры  $100^\circ\text{C}$ .

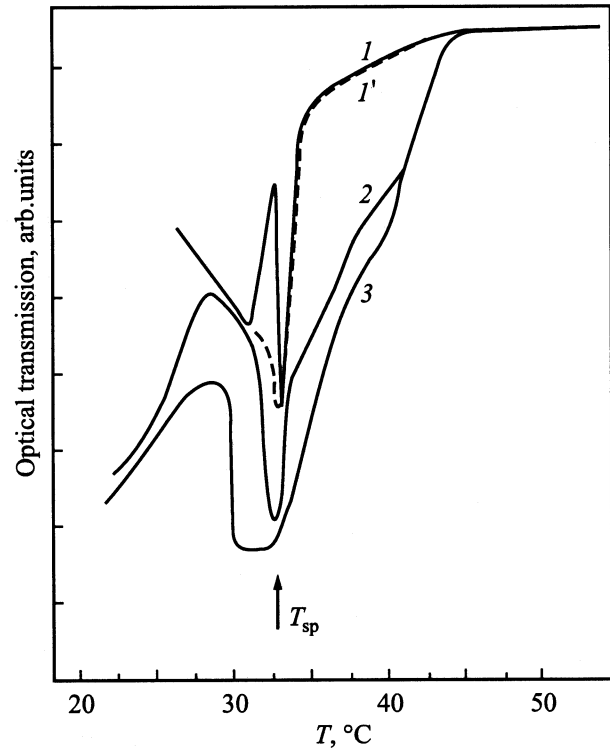


Рис. 1. Температурные зависимости оптического пропускания для кристаллов PST ( $s = 0.9$ ) при различных амплитудах переменного электрического поля.  $E, \text{kV/cm}$ : 1 — 0, 1' — 4, 2 — 6, 3 — 8.

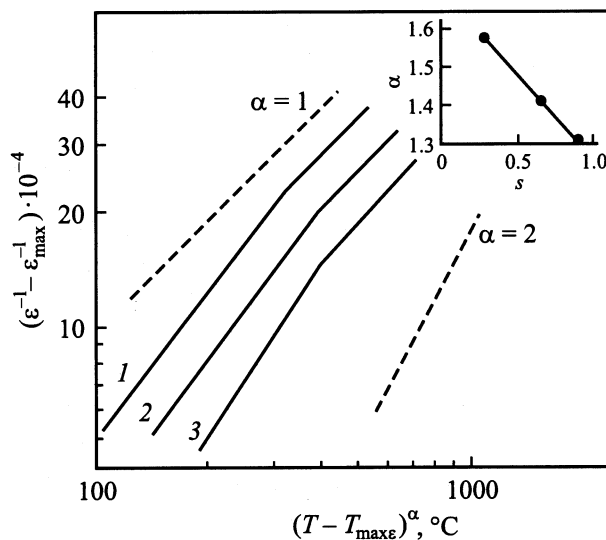
## 2. Экспериментальные результаты и обсуждение

На рис. 1 представлены температурные зависимости ОП при различных амплитудах переменного электрического поля. Положение минимумов на кривых ОП соответствует температуре спонтанного фазового перехода  $T_{sp}$ . Ширина минимума составляет  $\sim 1-2^\circ\text{C}$ . В этой области образуется крупномасштабная структура, резко возрастает малоугловое рассеяние и кристалл становится практически непрозрачным. Непосредственно выше  $T_{sp}$  (порог протекания) размер рассеивателей уменьшается и ОП возрастает. Увеличение амплитуды поля до  $4 \text{ kV/cm}$  (кривые 1, 1') практически не меняет величины ОП при температурах выше  $T_{sp}$ . Изменение формы кривой ОП в области ниже  $T_{sp}$  в поле  $4 \text{ kV/cm}$  связано с укрупнением доменной структуры. Подробно поведение ОП при температурах несколько ниже  $T_{sp}$  обсуждалось нами в работе [5]. В полях выше  $5 \text{ kV/cm}$  наблюдается существенное уменьшение ОП (кривые 2, 3) непосредственно выше  $T_{sp}$ . Увеличение размеров доменов и полярных областей, которое приводит к образованию макродоменного кластера, может быть причиной указанного уменьшения ОП. Это предположение подтверждают и двойные петли диэлектрического гистерезиса, наблюдаемые непосредственно выше  $T_{sp}$  в поликристаллических образцах PST [10]. Из работы [10]

следует, что сильная нелинейность и гистерезисные эффекты индуцируются только в полях, больших 5 kV/cm. Появляются двойные петли гистерезиса, увеличивается размер неоднородностей, возникает крупномасштабная макродоменная структура. Увеличение размеров неоднородностей приводит к возрастанию малоуглового рассеяния света и уменьшению ОП, что и наблюдается в эксперименте. Такая нелинейность связана с переключением индуцированной поляризации и ростом доменов.

В области малых полей (до 4 kV/cm), как следует из петель гистерезиса, зависимость  $P-E$  линейная, изменений размеров неоднородностей не происходит, и поэтому при температурах выше  $T_{sp}$  не наблюдается изменения ОП в пределах точности измерений (кривая  $I'$  на рис. 1). В то же время в работе [5] мы заметили незначительные изменения диэлектрической проницаемости в этом кристалле в полях до 600 V/cm, что, скорее всего, связано с изменением динамики доменных или межфазных состояний. Поляризация, индуцированная при низких температурах в сегнетоэлектрическом состоянии, уже в небольших полях  $\sim 4$  kV/cm при  $T > T_{sp}$  теряет выделенное направление и переориентируется.

Вопрос о верхней температурной границе существования промежуточного релаксорного состояния, выше которой кристалл переходит в параэлектрическое состояние, в кристаллах PST является дискуссионным. В [6] черты релаксорного поведения прослеживались до 170°C, в то время как в [7] параэлектрическая фаза возникала только при температурах выше 400°C. Ответ на этот вопрос могут дать исследование поведения диэлектрической проницаемости в широком температурном интервале, включающем релаксорное и параэлектрическое состояние, и изучение влияния степени упорядочения ионов  $s$  на характер этого поведения. Известно, что в соединениях с размытым фазовым переходом температурная зависимость обратной диэлектрической проницаемости выше  $T_{max\epsilon}$  описывается [11] выражением  $(\epsilon^{-1} - \epsilon_{max}^{-1}) = A(T - T_{max\epsilon})^\alpha$ , где  $\epsilon_{max}$  — величина  $\epsilon$  в максимуме;  $T_{max\epsilon}$  — температура максимума  $\epsilon$ ;  $\alpha$  — критический параметр, меняющийся между 1 и 2;  $A$  — константа. В типичных релаксорах, таких как PMN, в температурной области на  $\sim 200^\circ\text{C}$  выше  $T_{max\epsilon}$  диэлектрическая проницаемость обнаруживает квадратичную зависимость с  $\alpha = 2$ . И только при более высоких температурах (на 360–400°C выше  $T_{max\epsilon}$ ) выполняется закон Кюри–Вейса и параметр  $\alpha$  приближается к единице. В соединениях типа PST, в которых кроме релаксорного состояния существует еще и спонтанный фазовый переход, не обнаружено квадратичной зависимости  $\epsilon^{-1}$  от температуры [12]. На рис. 2 представлены зависимости обратной диэлектрической проницаемости от температуры в двойном логарифмическом масштабе для кристаллов PST с разной  $s$ . Из этого рисунка видно, что наклон прямых, соответствующий  $\alpha$ , в температурной области выше  $T_{max\epsilon}$  меняется в зависимости от  $s$ : чем больше степень упорядочения  $s$ , тем ближе параметр  $\alpha$  к единице ( $\alpha = 1.3$  для  $s = 0.9$ ) (кривая 1).



**Рис. 2.** Зависимость обратной диэлектрической проницаемости  $(\epsilon^{-1} - \epsilon_{max}^{-1})$  от  $(T - T_{max\epsilon})^\alpha$  в двойном логарифмическом масштабе для монокристаллов PST со степенью упорядочения  $s = 0.9$  (1),  $0.7$  (2) и  $0.3$  (3). Штриховые линии — расчетные кривые для  $\alpha = 1$  и 2. На вставке — зависимость параметра  $\alpha$  от  $s$ .

По мере уменьшения  $s$  параметр  $\alpha$  увеличивается и приближается к  $\alpha = 2$  ( $\alpha = 1.58$  для  $s = 0.3$ ) (кривая 3). Более отчетливо это видно из вставки к рис. 2. Зависимость обратной диэлектрической проницаемости от температуры с  $\alpha = 1$  для кристаллов с разной  $s$  наблюдается только при температурах выше 400°C, что свидетельствует о переходе в однородную параэлектрическую фазу. Таким образом, черты релаксорного поведения для кристаллов PST, исследованных в данной работе, проявляются вплоть до 400°C даже для высокоупорядоченных соединений.

На основании данных измерений диэлектрической проницаемости при разных напряженностях переменного электрического поля мы рассчитали коэффициент  $\alpha$  при температурах выше  $T_{sp}$ . Оказалось, что изменение напряженности поля от 1 до 600 V/cm практически не изменяет величину  $\alpha$ . Это может означать, что переменное поле напряженностью до 600 V/cm не индуцирует новых полярных кластеров и не увеличивает значительно размеров уже существующих. Это подтверждается и нашими оптическими измерениями в области полей до 4 kV/cm (кривая  $I'$  на рис. 1). В противном случае величина  $\alpha$  с ростом напряженности переменного поля должна была бы увеличиваться и приближаться к 2, как было обнаружено в работе [13] для сегнетокерамики на основе PZT.

Таким образом, проведенные в настоящей работе диэлектрические и оптические исследования стехиометрических неупорядоченных монокристаллов PST с разной  $s$  ясно указывают на то, что только в переменных полях выше 5 kV/cm механизм поляризационного отклика в релаксорном состоянии непосредственно выше  $T_{sp}$

связан с индуцированными поляризационными эффектами и макрогистерезисным поведением. Увеличение размеров доменов и полярных областей, которое приводит к образованию макродоменных кластеров выше  $T_{sp}$ , может быть причиной наблюдаемого уменьшения ОП.

Анализ зависимостей обратной диэлектрической проницаемости в широком температурном интервале значительно выше  $T_{max\epsilon}$  показал, что черты релаксорного поведения для кристаллов PST проявляются вплоть до  $400^\circ\text{C}$  даже для высокоупорядоченных соединений. Такое поведение  $\epsilon$  при высоких температурах для кристаллов с  $s \rightarrow 1$  представляется интересным и требует дальнейших исследований для понимания природы релаксорных явлений в неоднородных сегнетоэлектрических средах.

## Список литературы

- [1] A.K. Tagantsev, A.E. Glazounov. *Phys. Rev. B* **57**, 1, 18 (1998).
- [2] A.E. Glazounov, A.K. Tagantsev, A.J. Bell. *Phys. Rev. B* **53**, 17, 11 281 (1996).
- [3] G.A. Smolensky. *J. Phys. Soc. Jap.* **28**, Suppl., 26 (1970).
- [4] V.V. Kirillov, V.A. Isupov. *Ferroelectrics* **5**, 3 (1973).
- [5] Л.С. Камзина, Н.Н. Крайник. *ФТТ* **43**, 10, 151 (2001).
- [6] F. Chu, C.R. Fox, N. Setter. *J. Am. Ceram. Soc.* **81**, 6, 1577 (1998).
- [7] Л.С. Камзина, Н.Н. Крайник, Л.М. Сапожникова, И.С. Бараш, Н.В. Зайцева. *Письма в ЖТФ* **14**, 19, 1760 (1988).
- [8] Л.С. Камзина, А.Л. Корженевский. *Письма в ЖТЭФ* **50**, 3, 146 (1989).
- [9] Л.С. Камзина, Н.Н. Крайник. *ФТТ* **42**, 1, 136 (2000).
- [10] F. Chu, N. Setter, A.K. Tagantsev. *J. Appl. Phys.* **74**, 8, 5129 (1993).
- [11] R.L. Moreira, R.P.S.M. Lobo. *J. Phys. Soc. Jap.* **61**, 6, 1992 (1992).
- [12] A. Sternberg, L. Shebanovs, E. Birks, Y. Yamashita, M. Tyunina, V. Zauls. *Ferroelectrics* **217**, 307 (1998).
- [13] A.V. Shilnikov, I.V. Otsarev, A.I. Burkhanov, N.N. Nesterov, G.M. Akbaeva. *Ferroelectrics* **235**, 125 (1999).