

УДК 537.226.4

РЕВЕРСИВНЫЕ ЗАВИСИМОСТИ ПАРАМЕТРОВ ИНФРА- И НИЗКОЧАСТОТНОЙ ДИСПЕРСИИ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ МАГНИОИБАТА СВИНЦА

Е. Г. Надолинская, Н. Н. Крайник, А. В. Шильников, Г. А. Смоленский

Исследованы реверсивные зависимости от постоянного смещающего электрического поля диэлектрической проницаемости ϵ' (E) и параметров низко- (НЧ) и инфранизкочастотной (ИНЧ) дисперсии ϵ^* в монокристаллах магнитоибата свинца (PMN) при температурах, соответствующих завершающему этапу размытого фазового перехода в сегнетоэлектрическое состояние. Полученные данные свидетельствуют, что при температурах выше ИНЧ максимума ϵ' (T) релаксационные механизмы поляризации могут быть связаны с тепловыми флуктуациями спонтанной поляризации $+P_s \rightarrow -P_s$ сегнетокластеров в неполярной матрице и с осцилляциями как межфазных границ, так и доменных стенок, возникающих внутри сегнетокластеров, растущих при понижении температуры и при приложении поля E_- . При температурах ниже максимума ϵ' (T) НЧ и ИНЧ дисперсия обусловлена динамикой доменных стенок различной ориентации.

Исследование медленных процессов диэлектрической релаксации в модельном сегнетоэлектрике с размытым фазовым переходом (РФП) — магнитоибате свинца (PMN) — имеет существенный интерес, так как позволяет идентифицировать механизмы, ответственные за поляризацию на разных стадиях протекания РФП.

В [1] на основании анализа температурного поведения низко- (НЧ) и инфранизкочастотных (ИНЧ) спектров начальной комплексной диэлектрической проницаемости ϵ_0^* была дана классификация механизмов поляризации на завершающих стадиях РФП. Известно [2], что существенную информацию о механизмах диэлектрической релаксации может дать изучение эволюции параметров спектров, характеризующих дисперсию ϵ_0^* , при наложении на сегнетоэлектрический кристалл постоянного смещающего поля (реверсивные зависимости параметров дисперсии ϵ_0^*); это также имеет важное значение для развития представлений о природе большого электрооптического эффекта, гигантской электрострикции и других полевых эффектов в кристаллах PMN, находящих технические применения, и, вероятно, позволит оптимизировать эти применения. Кроме того, в случае сегнетоэлектриков с РФП полевые зависимости параметров дисперсии ϵ_0^* могут дать существенную информацию об эволюции микродоменной структуры первоначально оптически изотропного кристалла и возникновении в нем макроскопических доменов.

В настоящей работе с целью уточнения природы явлений, ответственных за релаксационную диэлектрическую поляризацию кристаллов PMN на низких и инфранизких частотах, были проведены исследования реверсивных зависимостей параметров НЧ и ИНЧ дисперсии ϵ_0^* .

Изучался характер эволюции параметров дисперсии ϵ_0^* , определяемых, как и в [1], с помощью диаграмм Коула—Коула [3] при воздействии на кристалл постоянных смещающих полей E_- . Были определены реверсивные зависимости наиболее вероятной частоты релаксации поляризации

(ν_p), параметра распределения частот релаксации (σ) и глубины дисперсии ($\Delta\varepsilon = \varepsilon_s - \varepsilon_\infty$) при некоторых фиксированных температурах.

Подготовка образцов и методики исследования (определение зависимости ε_0^* от частоты измерительного поля, обработка спектров ε_0^* , способы

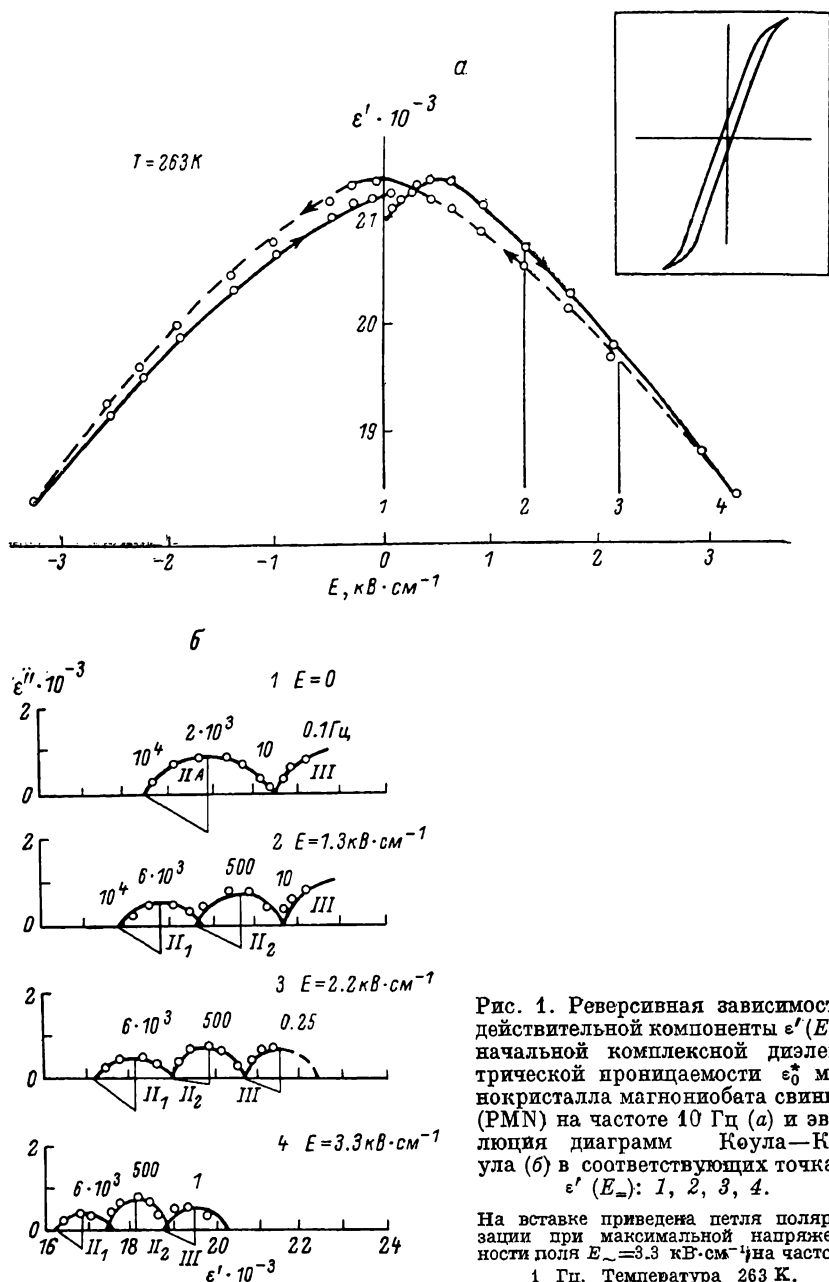


Рис. 1. Реверсивная зависимость действительной компоненты ε' (E_+) начальной комплексной диэлектрической проницаемости ε_0^* монокристалла магнетита свинца (PMN) на частоте 10 Гц (а) и эволюция диаграмм Коула—Коула (б) в соответствующих точках ε' (E_-): 1, 2, 3, 4.

На вставке приведена петля поляризации при максимальной напряженности поля $E_- = 3.3 \text{ кВ} \cdot \text{см}^{-1}$ на частоте 1 Гц. Температура 263 К.

термостатирования и термометрирования и др.) не отличались от описанных в [1]. Постоянное смещающее поле (так же как и измерительное) подавалось на образец в кристаллографическом направлении [100] и изменялось по величине от 0 до $E_{\text{max}} = \pm 3.3 \text{ кВ} \cdot \text{см}^{-1}$ ступенями через 10–50 $\text{в} \cdot \text{см}^{-1}$ (с более мелким шагом вблизи значений, равных коэрцитивным полям).

Для примера на рис. 1 и 2 представлены графики реверсивных зависимостей действительной составляющей ε_0^* комплексной диэлектрической

проницаемости ϵ_0^* (E_*) при температурах $T \approx 263$ К и $T \approx 233$ К соответственно. Эти температуры являются характерными при прохождении РФП в кристаллах РМН, так как при них наблюдаются три из четырех предполагаемых в [1] механизма релаксационной дисперсии ϵ_0^* . В интер-

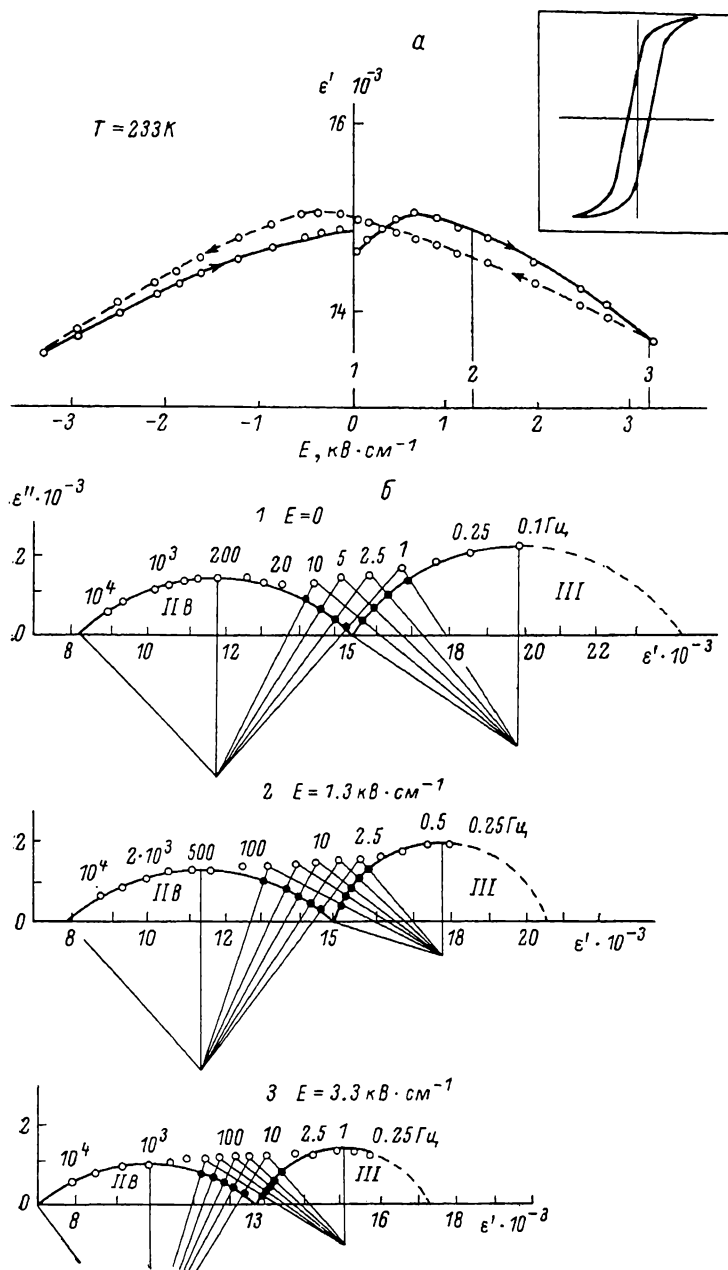


Рис. 2. То же, что на рис. 1 при 233 К.

вале температур от ~ 383 до ~ 290 К наблюдается область дисперсии I, связываемая с термически активируемыми осцилляциями поляризации слабозаимодействующих полярных областей, возникающих в неполярной матрице. В интервале от ~ 262 до ~ 233 К — область IIА, связываемая нами с осцилляциями межфазных границ и границ не 180° -доменов, на которые разбиваются возникающие бесконечные полярные кластеры. В интервале от ~ 233 до ~ 161.5 К — область IIВ, обусловленная, по-

видимому, осцилляциями не 180° , а в интервале от ~ 251.5 до ~ 225.6 К — область III, обусловленная осцилляциями 180° доменных стенок. На этих же рисунках приведена эволюция спектров ϵ_0^* , представленных в виде диаграмм Коула-Коула, в зависимости от величины смещающего поля E_{\perp} . Эволюция соответствующих параметров ($\nu_p, \alpha, \Delta\epsilon$) дисперсий ϵ_0^* в зависимости от E_{\perp} показаны на рис. 3.

На рис. 1, 1 при $E_{\perp}=0$, так же как в [1], на диаграмме Коула—Коула видна НЧ дисперсия ϵ_0^* с ν_p около 10^3 Гц. Эта дисперсия в [1] была отнесена к области IIА. На этом же рисунке, как и в [1], видна «высокочастотная»

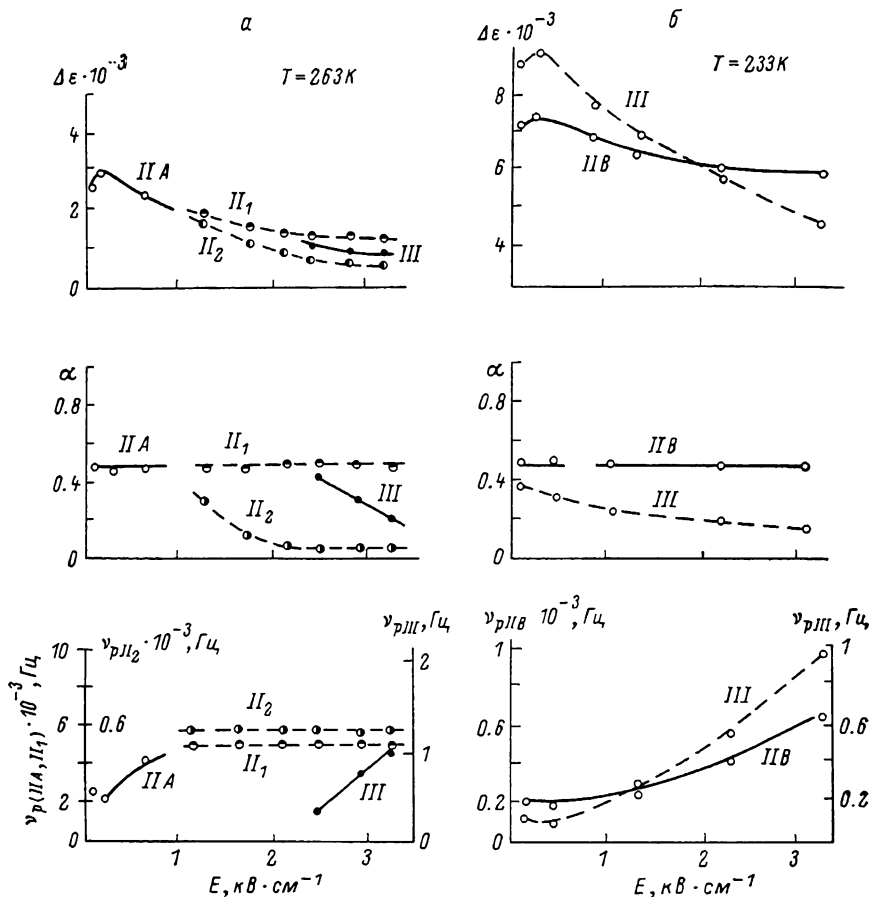


Рис. 3. Зависимости параметров НЧ и ИНЧ дисперсии ϵ_0^* в кристаллах PMN.

Глубина дисперсии $\Delta\epsilon_i = \epsilon_{si} - \epsilon_{\infty i}$, параметр распределения по частотам релаксации α_i , частота релаксации поляризации ν_{pi} от напряженности внешнего смещающего поля E_{\perp} при температурах К: а — 263, б — 233.

часть другой дуги диаграммы Коула—Коула, отражающая ИНЧ дисперсию ϵ_0^* с $\nu_p < 0.1$ Гц. Эта дисперсия ϵ_0^* была в [1] классифицирована как область III.

При подаче на образец поля $E_{\perp}=1.3$ кВ·см $^{-1}$ (рис. 1, 2) дуга окружности, соответствующая области IIА, разбивается на две, одна из которых имеет среднюю частоту около $6 \cdot 10^3$ Гц (область II $_1$), а другая — около 500 Гц (область II $_2$). Более подробно всю полевую эволюцию параметров дисперсий ($\nu_p, \alpha, \Delta\epsilon$) областей IIА и III можно проследить на рис. 3, а. Из этого рисунка видно, что $\Delta\epsilon$ области IIА до разбиения на две (II $_1$ и II $_2$) с ростом E_{\perp} сначала проходит через небольшой максимум, а затем монотонно уменьшается. Уменьшаются с дальнейшим ростом E_{\perp} и $\Delta\epsilon$ областей II $_1$, II $_2$ и III. Если учесть, что $\Delta\epsilon$ пропорционально концентрации релаксаторов [1, 2], то становится ясно, что с ростом E_{\perp} (за исключением

начальной участка для области ПА) их число в образце для областей IIA^* II_1 , II_2 и III монотонно уменьшается. Если считать [1], что дисперсия ϵ_0^* в области ПА связана с осцилляциями межфазных границ и не 180° -стенок доменов, то можно сделать вывод, что на первоначальном этапе переполаризации кристалла в поле E_- в нем несколько увеличивается число не 180° -доменов (и, естественно, доменных стенок), что согласуется с данными по доменной структуре ромбоэдрической фазы сегнетоэлектриков со структурой перовскита при приложении поля вдоль [100] [4].

Этот вывод основывается на совместном анализе зависимостей $\Delta\epsilon$ (E_-), α (E_-) и ν_p (E_-), представленных на рис. 3, а. Так как не 180° -домены в ромбоэдрической фазе [4] образуют 70° - и 109° -доменные стенки [5], то благодаря внутренним напряжениям, обусловленным спонтанным сдвигом [6], последние будут образовывать сравнительно устойчивый спектр частот релаксации, характеризуемый параметром α (рис. 3, а). Новые доменные стенки, образовавшиеся на первоначальном этапе переполаризации, будут сравнительно «мягкими», так как не закреплены «ловушками» [7] и поэтому имеют сравнительно низкие собственные частоты релаксации, что приводит к общему уменьшению ν_p (рис. 3, а). Заметим при этом, что при обработке экспериментальных результатов такой параметр дисперсии ϵ_0^* , как ν_p , является более чувствительным к появлению новых релаксаторов, чем α , если последний ≥ 0.5 . Этим и объясняется практическое постоянство величины α для области ПА на участке, где имеет место некоторое изменение значений ν_p (сначала спад, затем рост, рис. 3, а).

Рост ν_p (рис. 3, а) с ростом E_- до $1.3 \text{ кВ} \cdot \text{см}^{-1}$, до того как область ПА разбивается на две (II_1 и II_2), может быть связан как с ростом не 180° -доменов (с уменьшением общей площади доменных границ), так и с одновременным ростом (при слиянии) кластеров (с уменьшением общей площади межфазных границ), в результате чего в кристалле остаются все более и более «жесткие» доменные и фазовые границы, находящиеся в глубоких ловушках. При этом уменьшение концентрации доменных и фазовых границ (уменьшение числа релаксаторов), а также рост их «жесткости» отражается на значении глубины дисперсии $\Delta\epsilon$, которая, как отмечено выше, монотонно падает с ростом E_- (рис. 3, а). Дальнейший рост поля ($E_- \geq 1.3 \text{ кВ} \cdot \text{см}^{-1}$) приводит к разделению областей дисперсии ϵ_0^* , вызванных осцилляциями не 180° -доменных стенок (область II_1) и осцилляциями межфазных границ (область II_2), а также к более четкому проявлению (за счет роста ν_p) области III (рис. 1, 3, а). Заметим, что классификация областей II_1 и II_2 проводится на том основании, что при прочих равных условиях большей частоте релаксации поляризации ν_p соответствует меньшая энергия активации U , которая характерна для не 180° -доменных границ [1], вследствие их значительной ширины [8], связанной с наличием спонтанного сдвига в кристаллической решетке [9]. В пользу приведенной классификации говорит и дальнейшая полевая эволюция параметров этих дисперсий. Если с ростом E_- характер поведения $\Delta\epsilon$ и ν_p для обеих областей дисперсии одинаков (рис. 3, а), то для областей $IIA-II_1$ $\alpha \approx \text{const}$, а для области II_2 α сначала резко уменьшается практически до 0, после чего не меняется. Поведение α (E_-) для не 180° -доменов рассмотрено и объяснено выше. Объяснение поведения α (E_-) для межфазных границ находится в естественном предположении, что с ростом объема кластеров фазовые границы, отделяющие их от неполярных областей кристалла, становятся все менее различимы по своим физическим свойствам (спектр их ν_p резко сужается). При этом понятно, что если $\alpha \approx \text{const}$, то и $\nu_p \approx \text{const}$ как для области II_1 , так и для II_2 (рис. 3, а). Уменьшение $\Delta\epsilon$ с ростом E_- (при ν_p (E_-) $\approx \text{const}$) объясняется уменьшением общей площади соответствующих границ в кристалле (ростом объемов доменов и кластеров).

Относительно полевых зависимостей параметров дисперсии ϵ_0^* области III следует сказать, что они являются характерными для случая 180° -х доменных стенок [3, 10, 11]. Действительно, под действием смещающего

поля уменьшается концентрация последних, растет «жесткость» оставшихся в кристалле доменных стенок, сужается спектр их частот релаксации. Это соответственно приводит к уменьшению $\Delta\epsilon$, росту ν_p и снижению α (рис. 3, а).

При температуре ~ 233 К, согласно [1], в основном заканчивается процесс заполнения объема кристалла РМН полярной фазой и соответственно практически исчезают межфазные границы. Поэтому следует ожидать, что ни при каком значении смещающего поля область IIВ не разделится на две, как это было с областью IIА при $T \approx 263$ К (рис. 1). На рис. 2 представлена эволюция спектров ϵ_0^* при различных смещающих полях. Как видно из рис. 2 и 3, б, эволюция параметров дисперсии ϵ_0^* и для области II (IIВ), и для области III характерна для случаев не 180° - и 180° -доменных стенок соответственно, обсуждавшихся выше.

Заметим, что приложение поля в исследованном температурном интервале усиливает доменный характер дисперсии ϵ_0^* . Это проявляется в уменьшении ν_p и росте $\Delta\epsilon$ на начальном участке увеличения E_+ , что говорит о появлении новых доменов с «мягкими» доменными стенками. Дальнейший рост E_+ , приводящий к уменьшению $\Delta\epsilon$ и увеличению ν_p , вызывает укрупнение доменов и бесконечных кластеров, границы которых дают вклад в ϵ_0^* .

Таким образом, анализ характера эволюции параметров НЧ и ИНЧ дисперсий ϵ_0^* при воздействии постоянных смещающих полей дает полное согласие с высказанной в [1] точкой зрения о механизмах НЧ и ИНЧ релаксационной диэлектрической поляризации.

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

Л и т е р а т у р а

- [1] *Надолинская Е. Г., Крайник Н. Н., Шильников А. В., Смоленский Г. А., Вологирова Л. Х.* В кн.: Тезисы XI Всесоюзной конф. по физике сегнетоэлектриков. Киев: Институт физики АН УССР, 1986, с. 266.
- [2] *Шильников А. В., Попов Э. С., Надолинская Е. Г., Шагина Н. М.* Кристаллография, 1985, т. 30, № 4, с. 729—733.
- [3] *Браун В.* Диэлектрики. Пер. с англ. М.: ИЛ, 1961. 326 с.
- [4] *Setter N. S., Cross L. E.* Ferroelectrics, 1981, vol. 37, p. 551—554.
- [5] *Желудев И. С.* Физика кристаллических диэлектриков. М.: Наука, 1968. 463 с.
- [6] *Шувалов Л. А.* Кристаллография, 1963, т. 8, № 4, с. 617—624.
- [7] *Барфут Дж.* Введение в физику сегнетоэлектрических явлений. Пер. с англ. М.: Мир, 1970. 352 с.
- [8] *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. 396 с.
- [9] *Лайнс М., Гласс А.* Сегнетоэлектрики и родственные им материалы. Пер. с англ. М.: Мир, 1981, 736 с.
- [10] *Шильников А. В., Попов Э. С., Шувалов Л. А.* и др. В кн.: Физика диэлектриков и полупроводников. Волгоград: ВПИ, 1978, с. 7—18.
- [11] *Галиярова А. М., Горин С. В., Шильников А. В.* В кн.: Физика диэлектриков и полупроводников (по материалам выездной сессии Научного совета АН СССР по физике сегнетоэлектриков и диэлектриков). Волгоград: ВПИ, 1986, с. 140—167.

Физико-технический институт
им. А. Ф. Иоффе АН СССР
Ленинград

Поступило в Редакцию
15 июля 1987 г.

Волгоградский инженерно-строительный институт
Волгоград