

© 1992

## ИЗМЕНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ ПОЛЯРИЗАЦИИ В МАГНОНИОБАТЕ СВИНЦА ПО ДАННЫМ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЙ И СПЕКТРОВ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА

Н. Н. Крайник, Л. А. Маркова, А. А. Карамян

Изучались температурные зависимости дифференциальной диэлектрической нелинейности и интенсивности низкочастотных полос комбинационного рассеяния света (КРС) в кристаллах магнониобата свинца при различных режимах приложения постоянного смещающего поля  $E_0$ . В небольшом поле обнаружены два минимума в температурной зависимости дифференциальной нелинейности  $\beta = \partial^2 \epsilon(E_0) / \partial E_0^2$ . Один из минимумов при  $T = 180$  К сопровождался также изменением характера температурной зависимости интенсивности полос КРС и соответствовал, по-видимому, фазовому переходу в кластерное дипольное стеклоподобное состояние. В слабых полях обнаружены отклонения от квадратичной зависимости диэлектрической проницаемости от поля  $E_0$ , при увеличении поля квадратичность начинает соблюдаться. Обнаружены возрастание интенсивности КРС в макродоменном состоянии, создаваемом электрическим полем, и уменьшение интенсивности при разрушении этого состояния.

В модельном сегнетоэлектрике с размытым фазовым переходом (РФП) магнониобате свинца  $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$  (PMN) наблюдаются свойства, типичные для стеклоподобного состояния: характерное поведение диэлектрических [1] и акустических [2] свойств, широкий набор времен диэлектрической релаксации и неэргодичность [2-5], поведение радиуса сегнетоэлектрической корреляции при понижении температуры [6] и т. д. Однако проблема последовательных изменений состояния поляризации в PMN в зависимости от температуры не решена. Нуждается в дальнейшем исследовании фаза, возникающая выше так называемой средней температуры Кюри  $T_c^0 \approx 270$  К [1]. Обнаруженные при  $T \sim 650$  К аномалии ряда физических свойств интерпретируются либо как результат возникновения поляризации в локальных объемах кристалла (верхняя граница РФП) [7, 8], либо как результат структурного, возможно, антисегнетоэлектрического фазового перехода [9]. На основании данных о температурной зависимости диэлектрической нелинейности ниже  $T_c^0$  было высказано предположение о наличии в PMN фазового перехода в стеклоподобное состояние [5]. Однако необходимы дальнейшие исследования стеклоподобных свойств для доказательства существования такого термодинамического фазового перехода.

В работе проводились исследования температурных зависимостей диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  в постоянном электрическом поле  $E_0$  и диэлектрической нелинейности [5, 10], а также комбинационного рассеяния света (КРС) в PMN [11] (о КРС в PMN см. также [7, 12-14]). Использовались кристаллы PMN, выращенные модифицированным методом спонтанной кристаллизации из раствора в расплаве [15]. Известно [16], что вторая производная восприимчивости по полю связана с параметром порядка спинового стекла и должна обнаруживать аномалию при фазовом переходе в стекольное состояние. Поэтому представляло интерес исследовать температурные зависимости дифференциальной нелинейности PMN.

Измерялись температурные зависимости  $\varepsilon(T)$  в слабом переменном поле ( $E_- = 0.2$  В/см) в процессе нагрева образца на частоте  $f = 50$  кГц в разных режимах приложения постоянного смещающего поля  $E_-$  и без него: 1) охлаждение  $E_- = 0$ , нагрев  $E_- = 0$ ,  $\varepsilon_0(T)$ ; 2) охлаждение  $E_- = 0$ , нагрев  $E_- \neq 0$ ,  $\varepsilon_1(T)$ ; 3) охлаждение  $E_- = 0$ , нагрев  $E_- \neq 0$ ,  $\varepsilon_2(T)$ ;  $50$  В/см  $< E_- < 900$  В/см.

Дифференциальная нелинейность определялась графическим дифференцированием кривых  $\varepsilon_{1,2} = f(E_-)$ , построенных для фиксированных температур. При наличии центра симметрии должно выполняться соотношение вида [17]

$$\varepsilon_\varepsilon(E, T) = \varepsilon_\varepsilon(0, T) - \varepsilon_{\text{нел}}(T) E^2 + O(E^4) + \dots$$

Дифференциальная нелинейность

$$\beta_{1,2} = \frac{\partial^2 \varepsilon_{1,2}(E_-)}{\partial E_-^2} = -2\varepsilon_{\text{нел}}$$

или

$$\beta_{1,2}^* = \frac{\partial \varepsilon(E_-^2)}{\partial (E_-^2)} = -\varepsilon_{\text{нел}}$$

В области малых полей зависимости  $\varepsilon(E_-)$  отличались от квадратичных и только в полях  $E > 500$  В/см выполнялась квадратичная зависимость  $\varepsilon(E_-)$  (рис. 1).

В температурной зависимости дифференциальной нелинейности  $\beta_{1,2}$  при напряженностях поля  $E_- < 500$  В/см ниже  $T^{\text{ср}}$  в интервале температур 150—270 К на общем фоне возрастания  $\beta_1$  и  $\beta_2$  при приближении к  $T^{\text{ср}}$  наблюдаются два минимума в области  $\sim 180$  и  $\sim 250$  К. В полях  $500 < E_- < 1000$  В/см низкотемпературный минимум очень сильно размыт и практически не проявляется. Абсолютные величины  $\beta_1$  и  $\beta_2$  и глубина их минимумов при напряженностях поля  $E_- < 500$  В/см (т. е. в области, где не соблюдается квадратичная зависимость  $\varepsilon(E_-)$ ) значительно уменьшаются с увеличением поля, причем спад нелинейности наблюдается с минимальных полей ( $E_- = 50$  В/см), использованных в работе (рис. 2, 3).

Хотя характер температурных зависимостей  $\beta_{1,2}(T)$  при разных режимах приложения поля сохраняется, величины  $\beta_1$  и  $\beta_2$  отличаются друг от друга во всем интервале температур 150—300 К, что свидетельствует о неэрогичности кристалла и большей чувствительности дифференциальной нелинейности к режимам приложения полей, чем упругой нелинейности [4] и диэлектрической нелинейности, характеризуемой разностью  $\varepsilon_{1,2} - \varepsilon_0$  [5], которые не обнаруживали неэрогичности в части данного температурного интервала. Увеличение нелинейности и несоблюдение квадратичности  $\varepsilon(E_-)$  в слабых полях свидетельствуют о неаналитичности поляризации в зависимости от поля в таких полях (ср. с [18]), что, по-видимому, закономерно для кластерного дипольного стеклоподобного состояния [2].

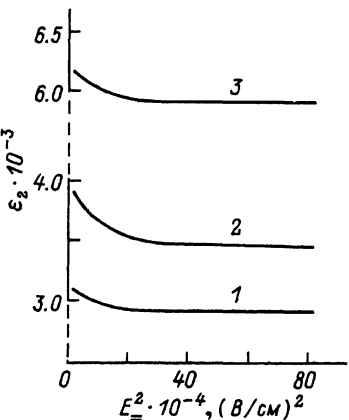


Рис. 1. Полевые зависимости диэлектрической проницаемости  $\varepsilon_2 = f \times (E_-^2)$  при разных температурах.

$T, \text{ К: } 1 - 193, 2 - 203, 3 - 223.$

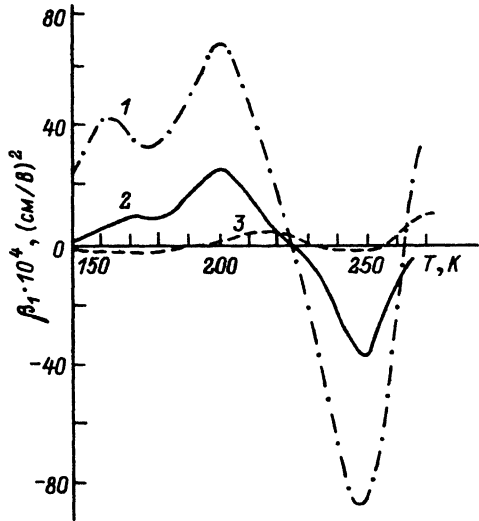
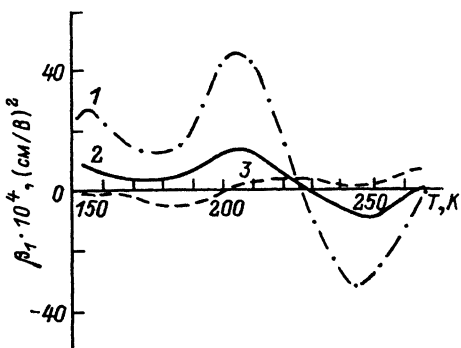


Рис. 2. Температурные зависимости дифференциальной диэлектрической нелинейности  $\beta_1$  при разных напряженностях постоянного смещающего поля.

$E_-, \text{ В/см: } 1 - 100, 2 - 250, 3 - 500.$

Рис. 3. Температурные зависимости дифференциальной диэлектрической нелинейности  $\beta_2$  при разных напряженностях постоянного смещающего поля.

$E_-, \text{ В/см: } 1 - 100, 2 - 250, 3 - 500.$

Возможность возрастания  $\epsilon$  с увеличением поля для системы с крупномасштабными неоднородностями была теоретически показана [19] для различных функций распределения случайного поля. Экспериментально такое возрастание в подобных системах наблюдалось ранее во многих работах [20, 21]. Возрастание  $\epsilon$  с увеличением  $E_-$  в небольших полях обычно связывается с освобождением полей слабо закрепленных доменных границ или границ областей полярной фазы, число которых в PMN должно возрастать при приближении к  $T_c^p$ .

Обнаруженные минимумы дифференциальной нелинейности в слабых полях свидетельствуют о наличии фазовых переходов в стеклоподобное состояние.

Такой вывод о наличии ФП основывается также на наблюдениях других стеклоподобных свойств PMN при этих температурах [2-6]. Следует отметить также сходство поведения дифференциальной диэлектрической нелинейности с критическим поведением дифференциальной восприимчивости в модели Шеррингтона и Киркпатрика [22] и с экспериментальными данными о поведении диэлектрической нелинейности других сегнетоэлектрических стеклоподобных систем (см., например, [17]). Наличие двух аномалий нелинейности в слабых полях в PMN не вполне понятно. Возможно, оно связано с сосуществованием в кристалле скоплений областей с различной степенью упорядочения октаэдрических ионов (см., например, [5]) и, следовательно, с различными (в данном случае, двумя) средними температурами Кюри и двумя температурами деполяризации  $T_d$ , которым соответствуют обнаруженные в [23, 24] две аномалии пиротока. Стеклоподобное состояние во всем объеме кристалла, по-видимому, возникает ниже температуры  $T_g \approx 180 \text{ К}$ . Вопрос о деполяризации кристалла PMN и зависимости ее температуры  $T_d$  от величины полей, в которых кристалл нагревался, нуждается в дальнейших исследованиях. Обычно считается, что  $T_d$  PMN лежит в области  $\sim 200 \text{ К}$  [1].

Измерения комбинационного рассеяния света (КРС) проводились на спектрометре фирмы «Codelerg» ( $\lambda = 6328 \text{ \AA}$ ) и на спектрометре фирмы «Srex» ( $4579 < \lambda < 5145$ )  $\text{\AA}$ . Исследовались кристаллы PMN, вырезанные в виде параллель-

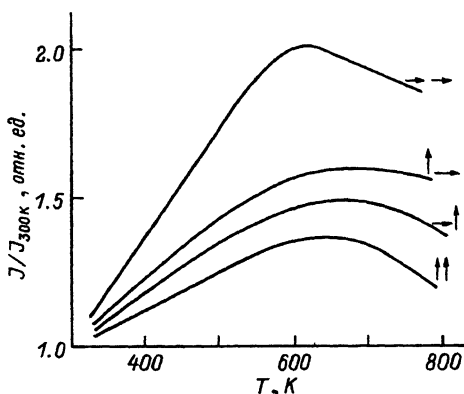


Рис. 4. Температурные зависимости интегральной интенсивности полосы КРС вблизи  $50 \text{ см}^{-1}$

Падающий и рассеянный лучи направлены вдоль  $[100]$ , стрелками обозначены поляризации падающего и рассеянного света.

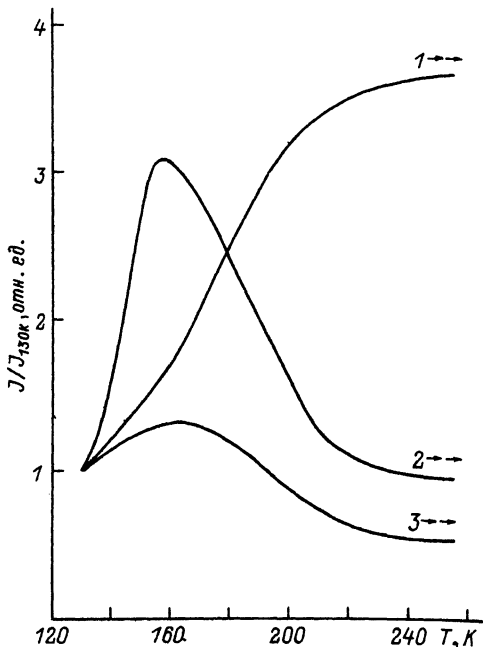


Рис. 5. Температурные зависимости интегральной интенсивности полосы КРС вблизи  $50 \text{ см}^{-1}$ .

1 — в отсутствие смещающего поля  $E=$ ; 2 — при приложении поля  $E = 18 \text{ кВ/см}$  вдоль направления  $[111]$  при  $T=120 \text{ К}$  и нагреве в этом поле; 3 — при нагреве без поля  $E=$  после предварительного охлаждения в поле, приложенном при комнатной температуре. Падающий луч направлен вдоль  $[1\bar{1}0]$ , рассеянный — вдоль  $[11\bar{2}]$ , стрелками обозначены поляризации падающего и рассеянного света относительно этих направлений.

лепидов с гранями, ориентированными перпендикулярно направлениям  $[100]$ , а также с одной из пар граней, представляющих собой плоскости  $(111)$ , и двумя другими парами плоскостей  $(1\bar{1}0)$  и  $(11\bar{2})$ . Наблюдался спектр КРС 1-го порядка. Наряду с известными полосами рассеяния  $[7, 11]$  в работе был обнаружен ряд слабых, ранее не наблюдавшихся полос около  $345, 430$  и  $530 \text{ см}^{-1}$ . Исследовалась температурная зависимость интенсивности спектра КРС. При этом наиболее характерным является поведение низкочастотного поперечного оптического колебания с частотой около  $50 \text{ см}^{-1}$ . На рис. 4 показана температурная зависимость интегральной интенсивности полосы  $50 \text{ см}^{-1}$  для различных поляризаций падающего и рассеянного света. С увеличением температуры выше  $T_C^{\text{оп}}$  интенсивность этой полосы  $J_{50}$  увеличивается, проходит через максимум в области  $650 \text{ К}$ , а затем падает, но не обращается в нуль. Наблюдаемый рост удовлетворительно описывается выражением вида  $J \sim 1/e^{-E/kT}$  до температуры  $\sim 600 \text{ К}$ . Одно из возможных объяснений появления спектра 1-го порядка при  $T < 650 \text{ К}$  и падения интенсивности выше  $650 \text{ К}$  может быть связано с предположением о размытом структурном, возможно антисегнетоэлектрическом, фазовом переходе при температуре  $\sim 650 \text{ К}$   $[9]$ . Такое предположение согласуется с обнаруженным в  $[25]$  возникновением при этой температуре значительных локальных разупорядоченных смещений Nb из кубических положений. Выше  $650 \text{ К}$  спектр 1-го порядка не исчезает по нескольким причинам: наличия некоторого упорядочения в распределении ионов  $\text{Mg}^{2+}$  и  $\text{Nb}^{5+}$ , что в дальнейшем приводило бы, например, к пространственной группе  $O_h^5$ , допускающей спектр 1-го порядка (см., например,

пространственной группе  $O_h^5$ , допускающей спектр 1-го порядка (см., например, [12]); нарушений трансляционной симметрии, а также сохранения разупорядоченных смещений Pb из кубических положений до температур  $\sim 900$  К [25].

При повышении температуры полуширина полосы  $\sim 50$  см $^{-1}$  проходит через широкий максимум в области  $T_g^p$ , а затем уменьшается. По-видимому, эта полоса образована наложением двух линий, интенсивности которых перераспределяются при изменении температуры. Если высокотемпературная фаза действительно характеризуется антисегнетоэлектрическим, а низкотемпературная — сегнетоэлектрическим ближним порядком, то это способствует возникновению стеклоподобного состояния из-за конструирующихся взаимодействий. Рассмотрим результаты исследования КРС в области температур, включающих температуру ФП в стеклоподобное состояние. На рис. 5 показаны температурные зависимости интенсивности  $J_{50}$  в отсутствие поля и при приложении поля  $E_{\parallel} = 18$  кВ/см, вызывающего возникновение макродоменного сегнетоэлектрического состояния. Температурные зависимости  $J_{50}$  в отсутствие поля  $E_{\parallel}$  и при приложении  $E_{\parallel}$  [111] в различных режимах отличаются друг от друга. В отсутствие поля  $E_{\parallel}$  при возрастании температуры выше 120 К (рис. 5, кривая 1) наблюдается монотонная зависимость  $J_{50}(T)$ : сначала рост, затем при температурах  $T > T_g$  уменьшение скорости роста. При приложении поля параллельно [111] при 120 К и нагреве в этом поле наблюдается значительный рост интенсивности полос 50, 270 и 500 см $^{-1}$ . Интенсивность  $J_{50}$  при фиксированном  $E_{\parallel}$  проходит через максимум при  $T \leq T_g$  (рис. 5, кривая 2). После предварительного охлаждения кристалла в поле, параллельном [111], приложенном при комнатной температуре и нагреве без поля, обнаружены сначала небольшой рост  $J_{50}$ , а затем падение вблизи температуры дполяризации, после этого, как и при  $E_{\parallel} = 0$ , наблюдается область слабого роста при  $T_d < T < T_g^p$  (рис. 5, кривая 3). Возможно, область более слабого роста  $J_{50}$  при нагреве в отсутствие поля  $E_{\parallel}$  связана с размораживанием кристалла при этих температурах.

Известно, что в результате приложения поля  $E_{\parallel}$  наблюдается возникновение макродоменного состояния, которому соответствует возникновение однородного сегнетоэлектрического искажения решетки [26, 27]. Таким образом, обнаруженный в работе рост  $J_{50}$  в поле  $E_{\parallel}$  соответствует возникновению макродоменного сегнетоэлектрического состояния в поле  $E_{\parallel}$ . Последующее падение  $J_{50}$  вблизи  $T_d$  при повышении температуры, по-видимому, объясняется разрушением макродоменного состояния при приближении к  $T_d$ . Рост интенсивности низкочастотных колебаний КРС в электрическом поле, увеличивающем однородное искажение решетки в дальнейшем порядке, наблюдался ранее в кристаллах К (Ta, Nb) O $_3$  вблизи  $T_g$  при  $T > T_g$  [28].

В заключение отметим, что полученные результаты свидетельствуют в пользу структурного ФП в области 650 К и ФП в стеклоподобное состояние в PMN при  $T_g \sim 180$  К, который сопровождается аномалией в температурной зависимости дифференциальной диэлектрической нелинейности и изменением характера температурной зависимости КРС.

Модельные представления о микроскопической природе «замерзающих» движений поляризации в PMN и других сегнетоэлектриках с РФП нуждаются в дальнейшем развитии с учетом представлений о флуктуациях поляризации, о движениях границ полярных областей и о микродоменной структуре в присутствии случайных полей при неполном упорядочении разновалентных ионов в решетке (см., например, [21, 29]).

Вопрос о границе между термодинамически стабильным макродоменным сегнетоэлектрическим состоянием и областью его метастабильности, как и вопрос о границе между макродоменной сегнетоэлектрической фазой и фазой кластерного дипольного стекла в зависимости от величины внешнего поля в сегнетоэлектриках с РФП, остается пока нерешенным.

Список литературы

- [1] Смоленский Г. А., Боков В. А., Исупов В. А., Крайник Н. Н., Пасынков Р. А., Соколов А. И., Юшин Н. К. // Физика сегнетоэлектрических явлений. Л.: Наука, 1985. С. 396.
- [2] Dorogovtsev S. N., Yushin N. K. // *Ferroelectrics*. 1990. V. 112. P. 27—44.
- [3] Надольнская Е. Г., Крайник Н. Н., Шильников А. В., Смоленский Г. А., Вологирова Л. Х. // ФТТ. 1987. Т. 29. № 11. С. 3368—3374.
- [4] Юшин Н. К., Смирнова Е. П., Дороговцев С. Н., Смирнов С. И., Гулямов Г. // ФТТ. 1987. Т. 29. № 10. С. 2947—2952.
- [5] Маркова Л. А., Крайник Н. Н., Кютт Р. Н. // ФТТ. 1991. Т. 33. № 1. С. 35—40.
- [6] Вахрушев С. Б., Квятковский Б. Е., Окунева Н. М., Плаченова Э. Л. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1987. Т. 51. № 12. С. 2142—2145.
- [7] Burns G. S., Scott B. A. // *Sol. St. Comm.* 1973. V. 13. N 3. P. 423—426.
- [8] Коршунов О. Ю., Марковин П. А., Писарев Р. В. // ФТТ. 1983. Т. 25. № 7. С. 2134—2140.
- [9] Krainik N. N., Markova L. A., Zhdanova V. V., Sapozhnikova L. M., Flerova S. A. // *Ferroelectrics*. 1989. V. 90. P. 119—124.
- [10] Смоленский Г. А., Крайник Н. Н., Кузнецова Л. А., Камзина Л. С., Шмидт Г., Арндт Х. // ФТТ. 1981. Т. 23. № 5. С. 1341—1346.
- [11] Карамян А. Л., Крайник Н. Н. // ФТТ. 1973. Т. 15. № 8. С. 2534—2537.
- [12] Синий И. Г., Смирнова Т. А. // ФТТ. 1988. Т. 30. № 3. С. 823—826.
- [13] Prokhorova S. D., Lushnikov S. G. // *Ferroelectrics*. 1989. V. 90. P. 187—190.
- [14] Husson E., Abello L., Morell A. // *Mat. Res. Bull.* 1990. V. 25. P. 539—545.
- [15] Мыльникова И. Е., Боков В. А. // Рост кристаллов. 1961. Т. 3. С. 438—446.
- [16] Chalupa J. // *Solid St. Comm.* 1977. V. 22. N 5. P. 315—317.
- [17] Maglione M., Hochli V. T., Joffrin J. // *Phys. Rev. Lett.* 1986. V. 57. N 4. P. 436—439.
- [18] Lyons K. B., Fleury P. A., Negrán T. J., Carter H. L. // *Phys. Rev. B*. 1987. V. 36. P. 2465—2468.
- [19] Дороговцев С. Н. // ФТТ. 1982. Т. 24. № 6. С. 1661—1664.
- [20] Yacoby Y., Agranat A., Ohana J. // *Solid St. Comm.* 1983. V. 45. N 8. P. 757—761.
- [21] Надольнская Е. Г., Крайник Н. Н., Шильников А. В., Смоленский Г. А. // ФТТ. 1988. Т. 30. № 1. С. 149—154.
- [22] Sherrington D., Kircpatrick S. // *Phys. Rev. Lett.* 1975. V. 35. N 26. P. 1792—1796.
- [23] Раевский И. Т., Андреев Е. И., Малицкая М. А., Панченко Е. Е., Попов Ю. М., Загоруйко В. А. // ФТТ. 1984. Т. 26. № 2. С. 533—534.
- [24] Butcher S. J., Dafish M. // *Ferroelectrics Lett.* 1989. V. 10. P. 117—124.
- [25] Bonneau P., Carnier P., Husson E., Morell A. // *Mat. Res. Bull.* 1989. V. 24. N 2. P. 201—204.
- [26] Shebanov L. A., Kapostins P. P., Zvirgds J. A. // *Ferroelectrics*. 1984. V. 56. N 1/2. P. 1057—1060.
- [27] Сизых В. И., Исупов В. А., Кириллов В. В. // ФТТ. 1987. Т. 29. № 3. С. 783—786.
- [28] Lyons K. B., Fleury P. A., Rytz D. // *Phys. Rev. Lett.* 1986. V. 57. N 17. P. 2207—2210.
- [29] Villain J. // *J. Physique*. 1985. V. 46. N 1. P. 1843—1852.