

Оптические исследования долговременной релаксации в твердых растворах $\text{Pb}_{0.94}\text{Ba}_{0.06}\text{Sc}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ (PBSN-6)

© Л.С. Камзина*, И.П. Раевский

*Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия
Научно-исследовательский институт физики Южного федерального университета,
344090 Ростов-на-Дону, Россия
E-mail: kamzin@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 4 июня 2007 г.)

В монокристаллах релаксора $\text{Pb}_{0.94}\text{Ba}_{0.06}\text{Sc}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ (PBSN-6) в гетерофазной области сосуществования разных фаз исследованы температурные зависимости диэлектрической проницаемости, двупреломления, оптического пропускания и малоуглового рассеяния света (МРС) и их изменения со временем. Показано, что в электрическом поле происходит индуцированный фазовый переход в сегнетоэлектрическое состояние, который проявляется через некоторое время (время задержки τ) после приложения к кристаллу электрического поля. Обнаруженная зависимость температуры этого перехода от скорости нагрева образца, а также изменения двупреломления и интенсивности МРС со временем подтверждают кинетический характер индуцированного перехода. Построены температурные зависимости времени задержки τ при разных электрических полях. Обнаружено, что при низких температурах величина τ уменьшается с повышением температуры, что согласуется с поведением τ в классических релаксорах. Однако в области температуры Фогеля–Фулчера наблюдается изменение знака $d\tau/dT$ и увеличение τ с дальнейшим повышением температуры. Такое anomalous поведение τ в гетерофазной области объясняется сосуществованием кубической релаксорной и ромбоэдрической макродоменной фаз.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 05-02-17835 и 05-02-90568 ННС) и Программы ОФН РАН.

PACS: 77.84.Dy, 77.22.Gn, 77.90.+k

1. Введение

Твердые растворы скандониобата свинца $\text{PbSc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ (PSN), допированные Ва, занимают особое место среди неупорядоченных сегнетоэлектриков. В недопированных кристаллах PSN в отсутствие электрического поля существует спонтанный фазовый переход (СФП) из релаксорного в сегнетоэлектрическое состояние, сопровождаемый аномалиями ряда физических свойств. Варьируя содержание ионов Ва, можно в широких пределах менять свойства этих веществ от свойств нормального сегнетоэлектрика до релаксорных [1,2]. Соединения с содержанием Ва 6 at.% находятся на границе между этими сегнетоэлектриками. В работах [1,3,4] было показано, что увеличение содержания бария до 6 at.% привело к исчезновению СФП в этих соединениях и „замораживанию“ релаксорного состояния. При температурах на 40–50 К ниже температуры максимума диэлектрической проницаемости $\epsilon(T_m)$ в отсутствие электрического поля на температурных зависимостях ϵ и оптического пропускания уже не было обнаружено аномалий [3], сопутствующих СФП, но макродоменная сегнетоэлектрическая фаза в этих соединениях может быть индуцирована сравнительно небольшими электрическими полями. На основании проведенных диэлектрических и оптических исследований авторы работ [4,5] пришли к выводу, что эта область концентраций ионов Ва является фактически морфотропной областью,

где сосуществуют кубическая релаксорная и ромбоэдрическая макродоменная сегнетоэлектрическая фазы.

Известно, что характерной чертой релаксоров является изменение с течением времени при постоянной температуре ряда физических параметров, например поляризации, диэлектрической проницаемости и т.д. Электрическое поле индуцирует в релаксорах фазовый переход из неэргодической релаксорной фазы в сегнетоэлектрическую фазу, причем этот переход является кинетическим и проявляется через некоторое время (время задержки τ) после приложения к кристаллу электрического поля [1–6]. Время τ сильно зависит как от температуры, так и от величины приложенного электрического поля. Так, в классическом релаксоре магнониобате свинца (PMN), ориентированном вдоль направления [111], при исследовании временных зависимостей ϵ и тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg } \delta$ [6,7] отмечалось нарушение монотонного спада ϵ и $\text{tg } \delta$ по истечении некоторого времени τ .

В работах [3–5] было показано, что сосуществование фаз в $\text{Pb}_{0.94}\text{Ba}_{0.06}\text{Sc}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ (PBSN-6) привело к ряду особенностей, не характерных ни для чисто релаксорного поведения, ни для нормального сегнетоэлектрика. Во-первых, в отсутствие электрического поля при температурах ниже максимума $\epsilon(T)$ в кубической неполярной матрице кристалла обнаружены спонтанно-поляризованные области сегнетоэлектрической фазы, размеры которых сравнимы с длиной волны света (не

менее $\sim 10^3$ nm), причем размеры и число этих нанообластей растет с уменьшением температуры. Это отличает релаксорное состояние в PBSN-6 от классического релаксорного состояния, в котором размеры нанообластей существенно не увеличиваются и дупреломление не возникает вплоть до температур жидкого азота. Как сообщалось в нашей работе [4], объем областей ромбоэдрической фазы в PBSN-6 невелик (при температуре -20°C он составлял $\sim 30\%$).

Другой особенностью кристаллов PBSN-6 является наличие в релаксорной фазе помимо спонтанно-поляризованных областей, обладающих СФП, еще таких неполярных областей, в которых критическое поле, необходимое для индуцирования сегнетоэлектрической фазы, очень мало и даже небольшие внутренние электрические поля могут при охлаждении кристалла индуцировать сегнетоэлектрический фазовый переход в этих областях. Эти особенности, по-видимому, будут накладывать свой отпечаток и на кинетический характер индуцированного фазового перехода.

В литературе имеется всего две работы, в которых изучено изменение со временем диэлектрических свойств при индуцированном фазовом переходе в кристаллах PBSN-6 [11,12]. В работе [12] авторы показали, что кинетический фазовый переход из релаксорного в полярное состояние, наблюдаемый в PBSN-6, по своей природе схож с подобным переходом в PMN, т.е. в области температур существенно ниже температуры деполяризации T_d время задержки τ уменьшается с повышением температуры. Но в отличие от PMN при температурах вблизи T_d меняется знак $d\tau/dT$ и τ начинает увеличиваться с повышением T . В работе [11] исследовалась релаксация величины ϵ кристаллов PBSN-6 как в отсутствие поля, так и после приложения постоянного электрического поля. Было установлено, что параметры релаксации существенно зависят как от напряженности поля, так и от времени выдержки кристалла при температуре старения перед приложением поля. Следует отметить, что изменение ϵ , обусловленное индуцированием сегнетоэлектрической фазы в кристаллах, исследовавшихся в работе [11], было значительно меньше, чем в кристалле, исследовавшемся в работе [12].

Эти немногочисленные экспериментальные работы касались в основном исследования диэлектрических свойств PBSN-6. Однако наблюдаемые диэлектрические аномалии были не всегда четко выражены, что представляло определенные трудности для их обнаружения. Более чувствительными, особенно для изучения процессов, связанных с изменением размеров неоднородностей, являются оптические методы исследования кристаллов (оптическое пропускание (ОП), малоугловое рассеяние света (МРС), дупреломление (Δn)). Оптические методы были успешно применены для изучения фазовых переходов в ряде релаксоров [10,13]. Рассеяние зависит от отношения размера рассеивающей частицы к длине

волны света. Если это отношение мало, то интенсивность рассеянного света невелика, образец практически прозрачен и Δn мало. При фазовом переходе или при приложении электрического поля увеличиваются размеры рассеивателей и возникает Δn . Если размер рассеивателей становится сравнимым с размерами образца (образуется бесконечный кластер), то фазовый переход проходит по перколяционному типу. Данный переход сопровождается острым пиком интенсивности МРС.

Для лучшего понимания процессов, происходящих при приложении электрического поля в гетерофазной области сосуществования разных фаз и их влияния на характер кинетического фазового перехода, в настоящей работе изучалось температурное поведение диэлектрической проницаемости ϵ , дупреломления, ОП и МРС при разных режимах приложения электрического поля.

2. Выращивание монокристаллов и методика эксперимента

Монокристаллы PBSN-6 были выращены методом массовой кристаллизации. Методика выращивания, а также рентгеновские и диэлектрические исследования этих кристаллов описаны в работах [1,2]. Выращенные кристаллы были однородными по составу и имели форму пластин с гранями типа $\{100\}$. Чтобы не вносить дополнительных напряжений, все измерения проводились на образцах, не подвергавшихся механической обработке. В большинстве случаев кристалл, предварительно отожженный при $T > T_m$, охлаждался без поля до нужной температуры, которая стабилизировалась, прикладывалось электрическое поле и проводились измерения оптических свойств в зависимости от времени. Для получения воспроизводимых результатов и с целью исключения эффекта диэлектрического старения, который сильно выражен в кристаллах PBSN-6 [2], оптические измерения проводились непосредственно после отжига образцов. Электрическое поле прикладывалось в направлении $[100]$, свет распространялся в направлении $[001]$. Скорость изменения температуры образца варьировалась от 2 до 10 K/min.

Для оптических измерений использовался He-Ne-лазер. МРС измерялось в геометрии пропускания [14].

3. Экспериментальные результаты и обсуждение

Подтверждением кинетической природы индуцированного полем фазового перехода являются температурные зависимости интенсивности МРС, измеренные в режиме нагрева в поле после охлаждения в отсутствии поля (FNaZFC), при разных скоростях нагрева образца. Эти зависимости приведены на рис. 1. Видно, что при температуре T_{ph} , соответствующей температуре индуцирования сегнетоэлектрического состояния, наблюдается максимум интенсивности МРС. Эта температура зависит

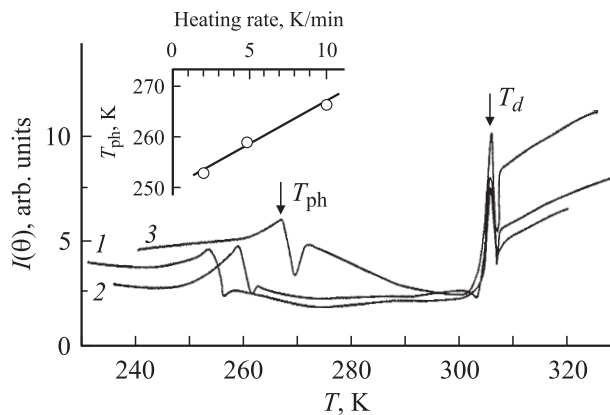


Рис. 1. Температурные зависимости интенсивности малоуглового рассеяния света, измеренные в режиме нагрева в поле после охлаждения без поля ($E = 1 \text{ kV/cm}$) для монокристалла PBSN-6 при различных скоростях нагрева образца. $V, \text{ K/min}$: 1 — 2, 2 — 5, 3 — 10. На вставке — зависимость температуры индуцирования кинетического фазового перехода от скорости нагрева образца. Угол рассеяния 30° .

от скорости нагрева образца: она повышается линейно с увеличением скорости нагрева (см. вставку у рис. 1).

Обнаруженная зависимость температуры T_{ph} от скорости нагрева образца свидетельствует о том, что переключение полярных нанобластей под действием электрического поля зависит от времени, а сам переход индуцирования сегнетофазы является кинетическим. Процесс индуцирования сегнетосостояния из стеклоподобного состояния требует значительного времени, чтобы образовались области с размерами, достаточными для прохождения фазового перехода. Фазовый переход разрушения индуцированного сегнетосостояния при температуре деполяризации T_d проходит по перколяционному типу, о чем свидетельствует узкий пик интенсивности МРС, наблюдаемый при этой температуре. Этот переход не является кинетическим, так как его температура не зависит от скорости нагрева (кривые 1–3). В классическом релаксоре PMN наблюдается противоположная ситуация: фазовый переход индуцированного состояния проходит по перколяционному типу, а разрушение этого состояния происходит постепенно [15]. Одной из возможных причин наблюдаемого различия является разная природа релаксорного неэргодического стеклоподобного состояния в этих кристаллах. В PBSN-6 оно более неоднородное [16], и поэтому в сравнительно небольших электрических полях, которые использовались на рис. 1, при индуцировании сегнетоэлектрической фазы не удастся получить бесконечный кластер, необходимый для прохождения перколяционного фазового перехода. Можно предполагать, что с увеличением концентрации Ва в составах PBSN и с повышением однородности релаксорного стеклоподобного состояния фазовый переход индуцирования сегнетофазы будет проходить по перколяционному типу.

Неоднородный состав неэргодической релаксорной фазы в PBSN-6 проявляется и во временных зависимостях ϵ в электрическом поле, измеренных нами в настоящей статье и одним из авторов в работе [12] (рис. 2). Как видно из рисунка, после начала приложения электрического поля вплоть до некоторого времени τ (время задержки) наблюдается только незначительное уменьшение ϵ . По истечении времени τ происходит изменение наклона зависимости $\epsilon = f(t)$ и более резкое уменьшение ϵ , что связано с индуцированным фазовым переходом. Здесь необходимо отметить, что изменение ϵ в PBSN-6 при этом переходе не такое резкое, как в классическом релаксоре PMN [7], где неэргодическая фаза более однородна. Заметим, что в кристалле PBSN-6, который исследовался в работе [12], изменения ϵ при индуцированном переходе были более резкими, чем в кристалле, исследуемом в настоящей работе, а величина ступеньки больше, т.е. релаксорное состояние более однородно. На рис. 2 штриховой линией показана временная зависимость ϵ из работы [12]. Более однородным релаксорным состоянием кристалла по-видимому, объясняются и несколько большие, по сравнению с определенными в настоящей работе, величины τ , полученные в работе [12].

Наличие в кубической релаксорной фазе PBSN-6 спонтанно-поляризованных областей, размеры которых растут с понижением температуры, приводит к особенностям в поведении временных зависимостей не только ϵ , но и оптических свойств. Более наглядно присутствие двух сортов областей (спонтанно-поляризованных со СФП и неполярных областей, в которых небольшое электрическое поле индуцирует сегнетоэлектрический фазовый переход) проявляется во временных зависимостях Δn и МРС (рис. 3, 4).

На рис. 3 представлены временные зависимости Δn в гетерофазной области при приложении электрического поля 1 kV/cm при разных температурах. Кристалл охлаждался без поля до нужной температуры в гетерофазной

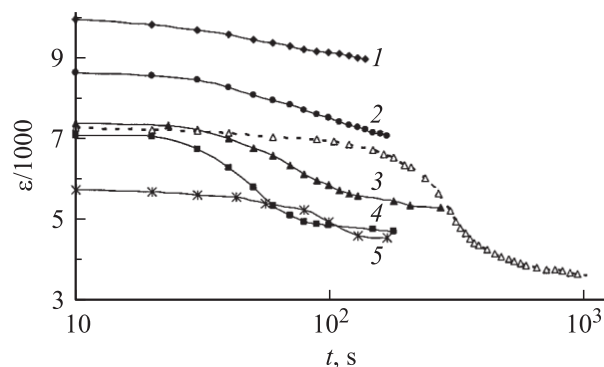


Рис. 2. Временные зависимости диэлектрической проницаемости кристалла PBSN-6, измеренные в поле 0.7 kV/cm , при различных температурах. $T, \text{ K}$: 1 — 293, 2 — 289, 3 — 286, 4 — 281, 5 — 274. Штриховая линия — зависимость ϵ от времени для кристалла PBSN-6 при температуре 286 K (данные работы [12]).

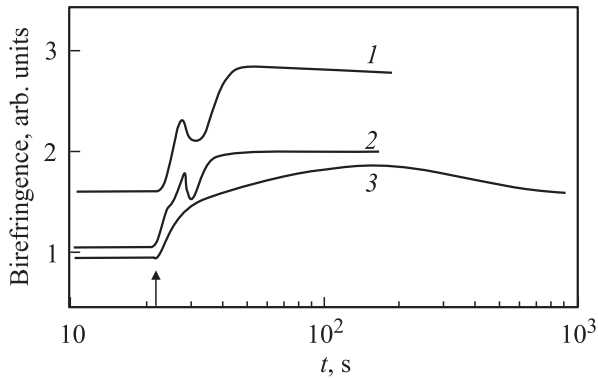


Рис. 3. Временные зависимости двуупреломления Δn для монокристалла PBSN-6, измеренные в электрическом поле 1 kV/cm , при различных температурах. T, K : 1 — 273, 2 — 284, 3 — 292. Стрелкой показан момент включения электрического поля.

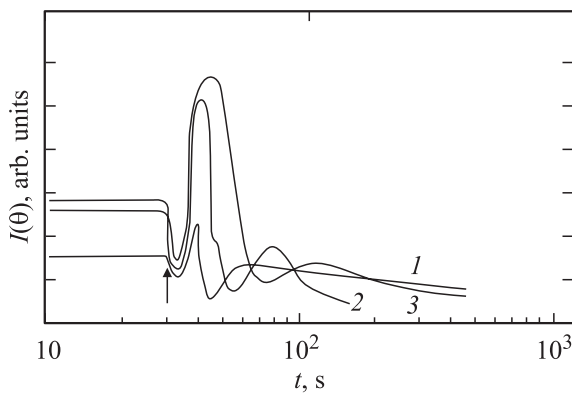


Рис. 4. Временные зависимости интенсивности малоуглового рассеяния света для монокристалла PBSN-6, измеренные в электрическом поле 0.7 kV/cm , при различных температурах. T, K : 1 — 276, 2 — 284, 3 — 289. Стрелкой показан момент включения электрического поля.

области, прикладывалось электрическое поле и проводились измерения. Поле включалось спустя 10 s после начала измерений. Момент включения поля показан на рисунке стрелкой. Для всех температур Δn возрастает скачком сразу после включения электрического поля. С дальнейшим увеличением времени Δn возрастает постепенно, и при достижении времени $t = \tau$ наклон зависимости $\Delta n = f(t)$ меняется и Δn практически насыщается. Время изменения наклона Δn зависит от температуры измерения. Как видно из рис. 2 и 3, в исследуемом в работе кристалле изменения ϵ и Δn при индуцированном переходе не резкие, и поэтому определить время τ из этих зависимостей достаточно трудно. Более четко время задержки τ можно определить из изменений временных зависимостей интенсивности МРС при разных температурах (рис. 4). На рисунке четко видны два максимума, причем первый максимум появляется сразу после включения поля (время включения поля показано стрелкой) и его положение не зависит от температу-

ры. Положение второго максимума МРС меняется со временем в зависимости от температуры. По-видимому, первый максимум МРС и скачок Δn связаны с фазовым переходом в сегнетоэлектрическое состояние областей со спонтанным фазовым переходом, который не зависит от времени, а второй максимум интенсивности МРС — с кинетическим индуцированным фазовым переходом в сегнетоэлектрическое состояние в большей части полярных нанобластей. Время задержки τ мы определяли по положению второго максимума. Аналогичные измерения были проведены для разных электрических полей и температур.

Используя данные рис. 3 и 4 и подобные измерения при других температурах, мы построили температурную зависимость времени задержки τ , которая показана на рис. 5. Со стороны низких температур величина τ уменьшается с повышением температуры. Такое же поведение τ наблюдалось и в классическом релаксоре PMN [7]. При температурах немного ниже температуры СФП в части полярных областей ($T_{sp} \sim 283\text{--}288 \text{ K}$ в электрическом поле 1 kV/cm), температуры Фогеля–Фулчера ($T_f \sim 293\text{--}296 \text{ K}$) и температуры разрушения индуцированного полем сегнетоэлектрического состояния ($T_d \sim 303\text{--}305 \text{ K}$) наблюдается изменение знака $d\tau/dT$ и τ начинает увеличиваться с повышением температуры. Подобная температурная зависимость τ ,

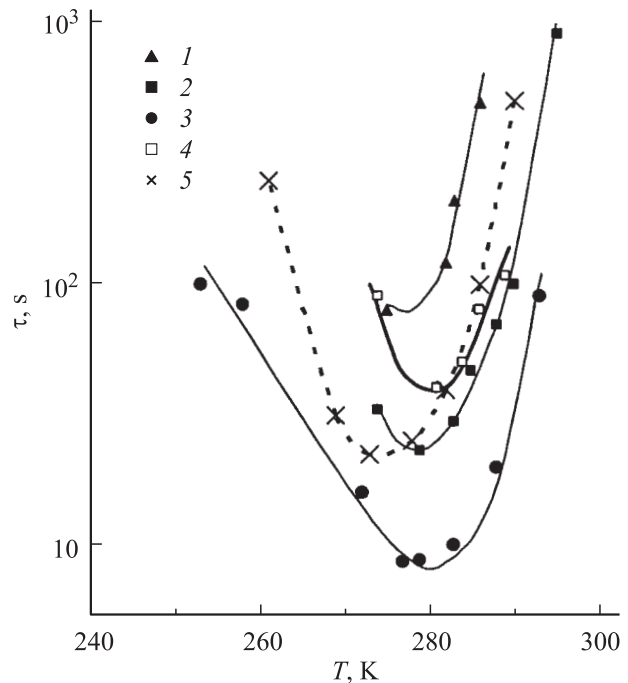


Рис. 5. Температурные зависимости времени задержки τ индуцированного фазового перехода из релаксорного в сегнетоэлектрическое состояние для кристалла PBSN-6, определенные по данным оптических (1–3) и диэлектрических (4) измерений при различной напряженности электрического поля. $E, \text{kV/cm}$: 1 — 0.4, 2, 4 — 0.7, 3 — 1. 5 — зависимость $\tau(T)$ из работы [12], определенная по данным диэлектрических измерений при $E = 0.8 \text{ kV/cm}$.

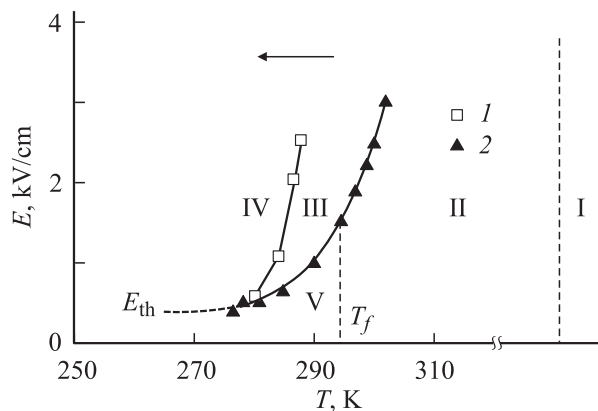


Рис. 6. Фазовая $E-T$ -диаграмма в режиме охлаждения кристалла PBSN-6, построенная по данным оптических (1) и диэлектрических (2) исследований. Скорость изменения температуры образца 2 K/min. I — параэлектрическая фаза, II — эргодическая релаксорная фаза, III — неоднородная сегнетоэлектрическая (макродоменная фаза), IV — однородная макродоменная сегнетоэлектрическая фаза, V — неэргодическая релаксорная фаза. T_f — температура Фогеля–Фулчера, взятая из работы [2]. Штриховая линия при T_f — граница между эргодической и неэргодической релаксорными фазами.

полученная одним из авторов данной работы ранее из диэлектрических измерений [12], приведена для сравнения на том же рисунке.

Как было замечено в работе [12], изменения τ при высоких температурах коррелируют с температурной зависимостью порогового поля E_{th} , характерной для PMN [6] и PLZT [7]. Эту корреляцию авторы объясняют тем, что E_{th} есть средняя величина поля, которую нужно превысить, чтобы наблюдать кинетический фазовый переход в экспериментально доступное время.

Нам представляется, что наблюдаемое anomalous поведение τ с температурой связано с гетерофазностью исследуемых кристаллов. Обратимся к фазовой диаграмме поле–температура для этого кристалла, полученной в режиме охлаждения, впервые построенной нами и приведенной в работе [4] (рис. 6). При низких температурах (левая часть зависимости на рис. 5) кристалл охлаждался без поля до температур, находящихся в неэргодической релаксорной фазе (V), т.е. ниже температуры Фогеля–Фулчера и средней температуры СФП. Затем к кристаллу прикладывалось электрическое поле и проводились временные измерения. При низких температурах уже все спонтанно-поляризованные области перешли в сегнетоэлектрическое состояние, а в оставшейся части неполярных областей происходил индуцированный кинетический фазовый переход, и образец переходил в однородную макродоменную фазу. Аналогичное поведение наблюдалось и для релаксоров PMN [6,7].

Более сложная картина наблюдается при охлаждении кристалла в отсутствие электрического поля до температур, находящихся вблизи и немного ниже температуры T_f (рис. 6). При приложении к кристаллу при

этой температуре электрического поля выше порогового кристалл переходит, согласно фазовой диаграмме рис. 6, из неоднородной релаксорной фазы V в неоднородную макродоменную сегнетоэлектрическую фазу III. В этой фазе, как видно из рисунка, еще не все спонтанно-поляризованные области перешли в сегнетоэлектрическое состояние в данном электрическом поле, а время задержки τ индуцированного кинетического фазового перехода, происходящего в небольшой части неполярных областей, невелико и уменьшается по мере приближения к T_f . Таким образом, в этой температурной области в поле 1 kV/cm помимо индуцированного фазового перехода наблюдается еще фазовый переход в сегнетоэлектрическое состояние спонтанно-поляризованных областей, который не зависит от времени. В результате, как видно из рис. 5, существует область температур, где τ практически не зависит от температуры.

При температурах выше температуры СФП и непосредственно выше температуры T_f (рис. 6) кристалл находится в эргодической релаксорной фазе. Число областей, в которых электрическое поле 1 kV/cm может индуцировать кинетический фазовый переход, невелико, и чтобы он произошел за время проведения эксперимента, требуются большие времена. Поэтому чем выше температура, тем меньше число областей и тем большие времена требуются для возникновения индуцированного фазового перехода. При температурах выше температуры деполяризации T_d времена задержки резко возрастут и зависимость τ на рис. 5 будет представлять собой прямую, практически параллельную оси ординат.

4. Заключение

Таким образом, проведенные оптические исследования индуцированного фазового перехода в монокристаллах твердых растворов PBSN-6, в которых сосуществуют кубическая релаксорная и ромбоэдрическая макродоменная фазы, подтвердили его кинетический характер, характерный для классических релаксоров типа PMN и PLZT и обнаруженный ранее из диэлектрических измерений [12] в данном кристалле. Наличие областей разного сорта в кубической параэлектрической релаксорной фазе в этих кристаллах приводит к особенностям в температурной зависимости времени задержки τ .

Список литературы

- [1] И.П. Раевский, В.Г. Смотраков, В.В. Еремкин, Е.Г. Гагарина, М.А. Малицкая. *Ferroelectrics* **247**, 27 (2000).
- [2] И.П. Раевский, В.В. Еремкин, В.Г. Смотраков, Е.С. Гагарина, М.А. Малицкая. *ФТТ* **42**, 154 (2000).
- [3] Л.С. Камзина, И.П. Раевский, В.В. Еремкин, В.Г. Смотраков. *ФТТ* **44**, 1676 (2002).
- [4] Л.С. Камзина, И.П. Раевский, В.В. Еремкин, В.Г. Смотраков, Е.В. Сахар. *ФТТ* **45**, 1061 (2003).

- [5] Л.С. Камзина, Е.И. Снеткова. ФТТ **48**, 1059 (2006).
- [6] E.V. Colla, E.Yu. Koroleva, N.M. Okuneva, S.B. Vakhrushev. Phys. Rev. Lett. **74**, 1681 (1995).
- [7] E.V. Colla, E.Yu. Koroleva, N.M. Okuneva, S.V. Vakhrushev. Ferroelectrics **184**, 209 (1996).
- [8] V. Bobnar, Z. Kutnjak, R. Pirc, A. Levstik. Phys. Rev. B **60**, 6420 (1999).
- [9] H. Dammak, A. Lebon, G. Galvarin. Ferroelectrics **235**, 151 (1999).
- [10] L.S. Kamzina, N.N. Krainik. Ferroelectrics **223**, 27 (1999).
- [11] А.И. Бурханов, С.В. Кравченко, А.В. Шильников, И.П. Раевский, Е.П. Сахненко. ФТТ **47**, 2207 (2005).
- [12] I.P. Raevski, M.A. Malitskaya, E.S. Gagaruna, V.G. Smotrakov, E.V. Sahkar, S.I. Raevskaya, V.V. Eremkin. Ferroelectrics **299**, 115 (2004).
- [13] Л.С. Камзина, А.Л. Корженевский. Письма в ЖЭТФ **50**, 146 (1989).
- [14] Л.С. Камзина, А.Л. Корженевский, О.Ю. Коршунов. ФТТ **36**, 2479 (1994).
- [15] Л.С. Камзина, Н.Н. Крайник. ФТТ **40**, 527 (1998).
- [16] Л.С. Камзина, И.П. Раевский. ФТТ **47**, 1105 (2005).