

Индукцированный электрическим полем фазовый переход в монокристаллах цинкониобата свинца

© Л.С. Камзина, Н.Н. Крайник

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

(Поступила в Редакцию 8 июля 1997 г.)

В окончательной редакции 16 сентября 1997 г.)

С помощью диэлектрических измерений, а также измерений оптического пропускания и малоуглового рассеяния света исследовалось поведение релаксорного сегнетоэлектрика цинкониобата свинца в электрических полях. Обнаружено существование индуцированного полем фазового перехода из усредненной кубической фазы в макродоменную сегнетоэлектрическую фазу. Проведено сравнение со свойствами индуцированной фазы в классическом релаксоре — магнониобате свинца.

Кристаллы цинкониобата свинца $\text{PbZn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ (PZN) принадлежат к классу релаксорных сегнетоэлектриков со всеми присущими этому классу особенностями: наличие широкого максимума в температурной зависимости диэлектрической проницаемости $\varepsilon(T)$ и зависимость температуры этого максимума и максимальной величины ε от частоты, наличие петель диэлектрического гистерезиса выше максимума ε , отсутствие спонтанного дупреломления вплоть до температур жидкого азота и ряд других свойств.

Хотя изучение физических свойств релаксорных сегнетоэлектриков длится уже более сорока лет, однако однозначной интерпретации природы возникающих низкотемпературных фаз нет до настоящего времени. Многочисленные эксперименты по изучению диэлектрических, оптических и других свойств возникающих фаз (ниже T_{max}) были проведены в основном на типичном представителе релаксорных соединений — магнониобате свинца $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ (PMN) [1–5]. В отсутствие электрического поля в PMN не обнаружено фазового перехода из релаксорного состояния в сегнетоэлектрическую фазу, сопровождающегося изменением симметрии и возникновением сегнетоэлектрических доменов. Приложение в кристаллу PMN небольшого постоянного электрического поля ($E_{\text{cr}} > 1.7 \text{ kV/cm}$) вдоль направления $\langle 111 \rangle$ вызывает индуцированный фазовый переход в сегнетоэлектрическую фазу, сопровождающийся появлением дополнительных аномалий в температурной зависимости диэлектрической проницаемости и некоторых оптических свойствах, причем характер обнаруженных аномалий принципиально зависит как от величины и направления электрического поля, так и от режима его приложения [4,6–8].

В работе [9] в экспериментах по малоугловому рассеянию света (МРС) в кристаллах PMN нами были обнаружены узкие пики интенсивности МРС, свидетельствующие о перколяционной природе индуцированного полем фазового перехода из релаксорного состояния в сегнетоэлектрическую фазу. Было показано, что возникающая в области этого перехода крупномасштабная пространственно-неоднородная структура является фрактальным объектом.

Все вышеописанные явления достаточно хорошо изучены в кристаллах PMN, в то время как для кристаллов PZN сведения об индуцированном электрическим полем фазовом переходе в литературе практически отсутствуют. Впервые об индуцированном сегнетоэлектрическом фазовом переходе в кристаллах PZN с температурой максимума $T_{\text{max}} \cong 400 \text{ K}$ упоминалось в работе [10]. При охлаждении кристалла в сильном электрическом поле, большем некоторого критического значения ($E_{\text{cr}} \geq 20 \text{ kV/cm}$), и последующем нагреве в меньшем поле при $\sim 375 \text{ K}$ наблюдался максимум интенсивности МРС. Авторы объясняли это тем, что при охлаждении кристалла в поле возникает однородное макродоменное сегнетоэлектрическое состояние, разрушение которого при нагреве образца проходит по типу протекательно-го фазового перехода с образованием "бесконечного" кластера. В работе [11] при исследовании доменной структуры и дупреломления в аналогичном кристалле PZN, вырезанном вдоль направления $\langle 111 \rangle$, обнаружено существование четырех фазовых областей: параэлектрической фазы, сегнетоэлектрической микродоменной фазы, сегнетоэлектрической макродоменной фазы и сегнетоэлектрической "замерзшей" макродоменной фазы. Диэлектрические измерения, проведенные в этой работе, подтвердили существование фазового перехода с температурой, не зависящей от частоты, из микродоменной фазы в макродоменную в полях выше 15 kV/cm .

Все эти немногочисленные работы касались индуцированного фазового перехода в кристаллах PZN с температурой максимума $\varepsilon(T) \sim 400\text{--}410 \text{ K}$. В работах [12,13] исследования проводились на кристаллах PZN, у которых максимум $\varepsilon(T)$ наблюдался в районе $\sim 323 \text{ K}$. В работе [12] на основании оптических и диэлектрических измерений был сделан вывод о том, что причиной различий температур максимума $\varepsilon(T)$ является разная степень упорядочения ионов Zr и Nb. Кристаллы PZN с более высокой температурой максимума $\varepsilon(T)$ имеют более четкий фазовый переход, чем кристаллы с более низкой температурой максимума. Индуцированные полем фазовые переходы в кристаллах с более низкой T_{max} совсем не изучались.

Целью данной работы являлось исследование возможности существования индуцированного электриче-

ским полем сегнетоэлектрического фазового перехода в кристаллах PZN с $T_{\max} = 323$ К (PZN I) с помощью диэлектрических и оптических методов и сравнение полученных результатов с результатами исследований кристаллов PZN с $T_{\max} \sim 400$ К (PZN II) и классического релаксора PMN для выявления общих закономерностей возникновения и свойств индуцированной низкотемпературной сегнетоэлектрической фазы, наблюдаемой в сегнетоэлектриках с размытым фазовым переходом. Диэлектрические измерения, а также измерения оптического пропускания и рассеяния света на малые углы могут дать важную информацию о процессах зарождения и разрушения кластеров возникающей фазы в процессе прохождения фазового перехода.

1. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Нами проведено исследование диэлектрических свойств, оптического пропускания и MPC в кристаллах PZN I при приложении постоянных внешних смещающих полей напряженностью до 15 kV/cm . Монокристаллы выращивались методом спонтанной кристаллизации из раствора в расплаве PbO с добавлением 3% тетраборнокислого натрия [13]. Измерения проводились на образцах, представляющих собой параллелепипед с размером $2 \times 1.5 \times 1 \text{ mm}$, вырезанный из монокристалла. Серебряные электроды наносились на плоскость, ориентированную перпендикулярно оси $\langle 111 \rangle$. Свет распространялся вдоль направления $\langle 1\bar{1}0 \rangle$. Схема установки для измерения температурных и полевых зависимостей интенсивности MPC описана в [14]. Диэлектрические измерения проводились в частотном диапазоне $30\text{--}500 \text{ kHz}$. Использовались различные режимы приложения электрического поля: 1) охлаждение в поле (FC); 2) нагрев без поля после охлаждения в поле (ZFNaFC); 3) нагрев в поле после охлаждения без поля (FNaZFC); 4) нагрев в поле после охлаждения в поле (FNaFC). Для устранения остаточных эффектов образец перед каждым измерением отжигался при 450 K . Электрическое поле прикладывалось к образцу при 100 или 450 K в зависимости от режима измерения.

На рис. 1 приведены результаты измерений температурной зависимости интенсивности MPC (угол рассеяния 20°) для двух режимов приложения поля: FNaZFC и ZFNaFC. В полях до 2.8 kV/cm никаких существенных изменений интенсивности MPC при изменении температуры не обнаружено при любом способе приложения поля (кривая 1). В полях, больших 3 kV/cm , заметно изменение интенсивности MPC в определенном температурном интервале. Так, на кривой 2, соответствующей режиму приложения поля ZFNaFC (10 kV/cm), четко видно резкое уменьшение интенсивности MPC, происходящее в интервале температур от 180 K вплоть до температуры $T_{d0} \approx 230 \text{ K}$, выше которой интенсивность рассеяния практически не меняется. Эта температура

соответствует температуре деполяризации образца. Этот результат свидетельствует о том, что при охлаждении кристалла в поле, величина которого выше некоторого порогового значения, индуцируется полярная макродоменная фаза, которая остается в замерзшем состоянии после снятия поля при 100 K . При нагревании кристалла в таком полярном состоянии в нулевом поле в области температур $T_{d0} \sim 230 \text{ K}$ происходит тепловая деполяризация образца. Эта температура не зависит от величины электрического поля, приложенного при охлаждении образца, и совпадает с температурой, определенной нами из температурной зависимости оптического пропускания предварительно заполяризованного образца, снятой в скрещенных николях.

Кривыми 3 и 4 представлены температурные зависимости интенсивности MPC, соответствующие режиму FNaZFC. Видно, что приложение электрического поля 5 kV/cm и более при 100 K и последующий нагрев в поле не вызывают изменений интенсивности MPC вплоть до температуры T_{ph} (кривая 3). При этой температуре, зависящей от величины приложенного поля, наблюдается увеличение рассеяния света, связанное, по-видимому, с возникновением неоднородного макродоменного полярного состояния. Интервал существования этого макродоменного состояния зависит от величины электрического поля: чем больше поле, тем больше температурная область существования этой фазы (кривая 4). Наблюдаемое изменение интенсивности MPC в определенном температурном интервале свидетельствует об индуцировании сегнетоэлектрической фазы с достаточно крупными макродоменными областями. При температуре T_d это состояние разрушается, что приводит к уменьшению рассеяния. Вопрос о природе фазы, воз-

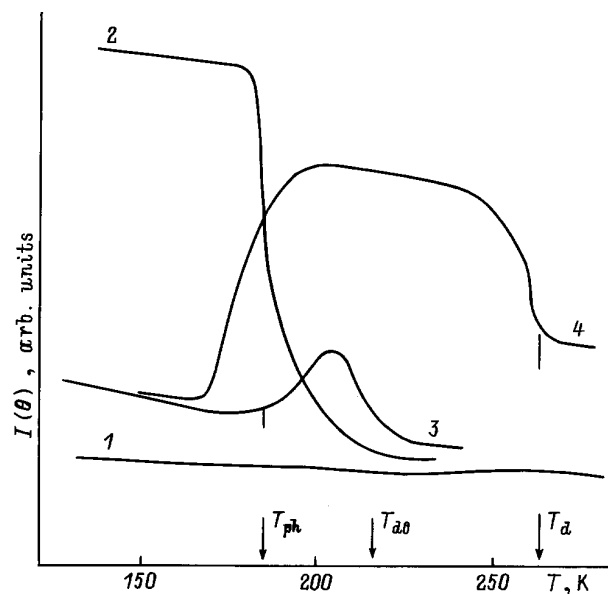


Рис. 1. Температурные зависимости интенсивности малоуглового рассеяния света (угол рассеяния 20°) в кристалле PZN I в разных электрических полях для двух режимов приложения электрического поля в направлении $[111]$. 1, 2 — ZFNaFC, 3, 4 — FNaZFC. E (kV/cm): 1 — 2.5, 2, 4 — 10, 3 — 5.

никающей выше T_d , остается неясным. Это может быть или параэлектрическая фаза, или, как предполагалось в работе [11] для кристалла PZN II, сегнетоэлектрическая микродоменная фаза.

Обнаруженные по светорассеянию температуры аномалий подтверждаются данными диэлектрических измерений. На рис. 2 показаны типичные температурные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь для кристалла PZNI в разных электрических полях (режим ZFNaFC) на частотах 50 и 450 kHz. В отсутствие электрического поля (кривая 1) никаких дополнительных аномалий кроме основного максимума не обнаружено. При нагревании кристалла в отсутствие поля после охлаждения в поле на кривых 2-4 четко видна при температуре $T_{d0} \sim 230$ К дополнительная аномалия, не зависящая от величины поля. При этой температуре происходит термическая деполяризация образца. Эта температура также не зависит от частоты измерительного поля (кривая 4).

Сравним полученные результаты по рассеянию света для кристалла PZNI с данными для кристалла PMN и PZN II, полученными нами ранее [9,10]. На рис. 3 приведена температурная зависимость MPC для кристалла PMN в поле 3 kV/cm (режим FHaZFC), угол рассеяния 30'. В отличие от PZN в кристалле PMN при температуре возникновения сегнетоэлектрической фазы четко виден узкий пик интенсивности MPC, свидетельствующий о перколяционной природе возникновения сегнетоэлектрической фазы. Из рис. 3 видно, что процесс разрушения индуцированного сегнетоэлектрического состояния происходит более плавно. В исследованном нами кристалле PZNI (рис. 1) картина зарождения и разрушения сегнетоэлектрического состояния более симметрична: узких пиков не обнаружено ни при каком режиме приложения электрического поля с

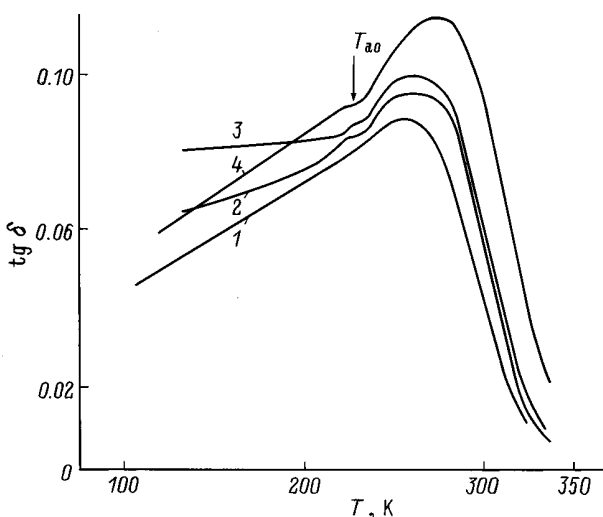


Рис. 2. Температурные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь для кристалла PZNI на частоте 50 (1-3) и 450 kHz (4) в разных электрических полях E в направлении [111] для режима ZFNaFC. E (kV/cm): 1 — 0, 2, 4 — 12, 3 — 14.

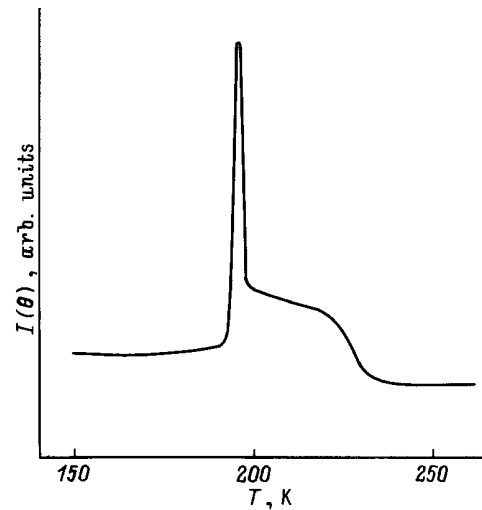


Рис. 3. Температурная зависимость интенсивности MPC для кристалла PMN в электрическом поле 3 kV/cm вдоль [111] (угол рассеяния 30', режим FHaZFC).

напряженностью до 10 kV/cm. Одной из предполагаемых причин такого различия в поведении MPC в кристаллах PMN и PZN может быть следующая: в кристаллах PZN структура индуцируемой сегнетоэлектрической фазы менее однородна. Размеры макродоменных областей этой сегнетофазы, образовавшихся в электрическом поле до 10 kV/cm, еще недостаточны для создания "бесконечного" макродоменного кластера, который привел бы к появлению пиков интенсивности MPC в гетерофазной области. Можно предположить, что с увеличением напряженности электрического поля в кристаллах PZNI может возникнуть однородное макродоменное состояние и процесс образования и (или) разрушения этого состояния будет проходить по типу протекательного фазового перехода с образованием "бесконечного" кластера. Действительно, такая картина наблюдалась нами в кристаллах PZN II. На рис. 4 приведены температурные зависимости интенсивности MPC для кристалла PZN II в разных электрических полях, приложенных в направлении [100]: режим ZFNaFC (кривая 1) и FHaZFC (кривые 2,3). После охлаждения кристалла в полях ~ 20 kV/cm в температурной зависимости интенсивности MPC, снятой при нагреве, наблюдается пик. С увеличением напряженности электрического поля, приложенного к образцу при нагревании, интенсивность MPC в максимуме увеличивается, а сам максимум размывается.

Кристаллы PZNI, исследованные в данной работе, являются более разупорядоченными и характеризуются большим различием между температурами максимумов $\epsilon(T)$ и температурами деполяризации T_{d0} , чем кристаллы PZN II [11,12]. Поэтому есть все основания предполагать, что для создания "бесконечного" макродоменного кластера потребуются электрические поля, большие полей, использованных в данной работе, достигавших 15 kV/cm и приложенных в направлении [111]. Использование таких больших полей затруднено с экспериментальной точки зрения. Кроме того, большие поля

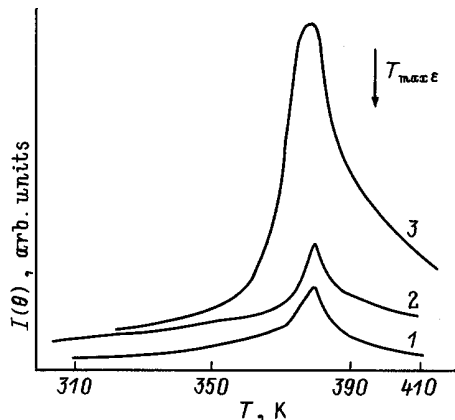


Рис. 4. Температурные зависимости интенсивности МРС в кристалле PZN II в разных электрических полях E (направление [100]). 1 — режим ZFNaFC, 2, 3 — FNaFC. Кристалл предварительно охлаждался в поле 20 kV/cm: $E = 0$ (1), 2 (2), 10 kV/cm (3). Угол рассеяния 30° .

размывают фазовый переход и, по-видимому, трудно ожидать появления узких пиков интенсивности МРС.

Таким образом, проведенные измерения в кристаллах PZN I свидетельствуют об индуцировании в электрическом поле выше некоторого критического значения фазового перехода в сегнетоэлектрическую фазу. Область существования этой фазы зависит от режима и величины приложения поля. Это индуцированное состояние является, по-видимому, неоднородным макромолекулярным. Увеличение интенсивности МРС в этой фазе свидетельствует о возникновении достаточно крупных макромолекулярных областей, разделенных, возможно, прослойками микромолекулярной сегнетоэлектрической фазы. Природа высокотемпературной фазы, возникающей при разрушении макромолекулярной фазы, неясна и нуждается в дальнейшем исследовании. Можно предполагать, что эта фаза является микромолекулярной сегнетофазой.

На основании проведенных нами за последние годы многочисленных исследований МРС в широком классе разупорядоченных сегнетоэлектриков можно выделить три варианта прохождения фазового перехода в макромолекулярное сегнетоэлектрическое состояние в этих соединениях.

1) В кристаллах типа $\text{PbV}'_{1/2}\text{V}''_{1/2}\text{O}_3$ с небольшой степенью разупорядочения ионов V' и V'' (степень упорядочения $s > 0.7$) фазовый переход в сегнетоэлектрическое состояние происходит по перколяционному типу и сопровождается появлением аномально узких пиков интенсивности МРС без приложения внешнего электрического поля.

2) В более разупорядоченных кристаллах PMN фазовый переход перколяционного типа в макромолекулярное сегнетоэлектрическое состояние наблюдается только в присутствии электрического поля выше некоторого порогового значения, равного 2–2.5 kV/cm.

3) В кристаллах PZN условия возникновения перколяционного сегнетоэлектрического фазового перехода

отличаются от PMN. В более упорядоченных кристаллах PZN II с более высокими температурами максимумов $\varepsilon(T)$ при нагреве кристалла (после предварительного охлаждения в электрическом поле вдоль [100] с напряженностью выше 20 kV/cm) удалось наблюдать перколяционный фазовый переход разрушения макромолекулярного сегнетосостояния. В кристаллах PZN I с меньшей степенью упорядочения и более низкими температурами максимумов $\varepsilon(T)$ приложение электрических полей до 15 kV/cm даже в направлении спонтанной поляризации [111] не приводит в процессе фазового перехода в макромолекулярное сегнетоэлектрическое состояние к возникновению "бесконечного" кластера и как следствие к перколяционному фазовому переходу.

Одной из возможных причин различия условий возникновения перколяционного фазового перехода в кристаллах PMN и PZN может быть различная природа высокотемпературной фазы: в PMN имеются данные о возникновении областей антисегнетоэлектрической фазы [15], в то время как в PZN предполагается возникновение микромолекулярной сегнетоэлектрической фазы.

По-видимому, причину наблюдаемого многообразия способов прохождения сегнетоэлектрического фазового перехода в неупорядоченных сегнетоэлектриках следует искать в упругой подсистеме конкретных реальных кристаллов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты 96-02-16958 и 96-02-16893) и МНТК "Лазеры. Оптика".

Список литературы

- [1] В.А. Боков, И.Е. Мильникова. ФТТ **3**, 3, 841 (1961).
- [2] S.N. Dorogovtsev, N.K. Yushin. Ferroelectrics **112**, 27 (1990).
- [3] Л.А. Маркова, Н.Н. Крайник, Р.Н. Кютт. ФТТ **33**, 1, 35 (1991).
- [4] Е.В. Колла, С.Б. Вахрушев, Е.Ю. Королева, Н.М. Окунева. ФТТ **38**, 7, 2183 (1996).
- [5] V. Westphal, W. Kleemann, M.D. Glinchuk. Phys. Rev. Lett. **68**, 847 (1992).
- [6] Z.-G. Ye, H. Schmid. Ferroelectrics **145**, 83 (1993).
- [7] H. Arndt, F. Sauerbier, G. Schmidt, L.A. Shebanov. Ferroelectrics **79**, 145 (1988).
- [8] R. Sommer, N.K. Yushin, J.J. van Klink. Phys. Rev. **B48**, 13 230 (1993).
- [9] Л.С. Камзина, Н.Н. Крайник, О.Ю. Коршунов. ФТТ **37**, 9, 2765 (1995).
- [10] Л.С. Камзина, Н.Н. Крайник, А.Л. Корженевский. Письма в ЖЭТФ **56**, 10, 532 (1992).
- [11] M.L. Mulvihill, L.E. Cross, K. Uchino. Ferroelectrics **186**, 325 (1996).
- [12] Л.С. Камзина, Н.Н. Крайник, Л.М. Сапожникова, С.В. Иванова. ФТТ **33**, 7, 2078 (1991).
- [13] А.А. Бережной, В.Н. Бухман, Л.Т. Кудинова, И.Е. Мильникова. ФТТ **10**, 1, 255 (1968).
- [14] Л.С. Камзина, А.Л. Корженевский. Письма в ЖЭТФ **50**, 146 (1989).
- [15] Q.M. Zhang, H. You, M.L. Mulvihill, S.J. Jang. Solid State Commun. **97**, 693 (1996).