

Влияние электрического поля на перколяционный фазовый переход в монокристаллах скандотанталата свинца

© Л.С. Камзина, Н.Н. Крайник

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

E-mail: Kamzina@kas.ioffe.rssi.ru

(Поступила в Редакцию 10 июня 1999 г.)

Методом малоуглового рассеяния света (МРС) исследовано влияние постоянного электрического поля на процесс прохождения фазового перехода в монокристаллах скандотанталата свинца с разной степенью упорядочения ионов. Показано, что спонтанный фазовый переход, имеющий место в этих кристаллах, сопровождается острым пиком интенсивности МРС, свидетельствующим о перколяционном характере этого перехода. Построена фазовая диаграмма (поле–температура) для всех исследуемых в работе кристаллов PST. Обнаружено, что величина электрического поля и скорость изменения температуры влияют на интенсивность МРС.

Сегнетоэлектрики со структурой перовскита типа $AB'V''O_3$, к которым принадлежат кристаллы скандотанталата свинца $PbSc_{1/2}Ta_{1/2}O_3$ (PST), представляют собой большой класс веществ, где химический беспорядок в расположении ионов V' и V'' вызывает релаксорное поведение кристаллов. Степень размытия фазового перехода между сегнетоэлектрической и параэлектрической фазами зависит от степени упорядочения ионов Sc^{3+} и Ta^{5+} (s) в октаэдрических положениях в решетке. В кристаллах с дальним порядком ($s \sim 1$ — практически упорядоченные соединения) наблюдается четкий сегнетоэлектрический фазовый переход 1-го рода и отсутствует промежуточная релаксорная фаза между сегнетоэлектрической и параэлектрической фазами [1,2]. Изменяя температурные условия выращивания монокристаллов [3] или условия термообработки образцов [4], можно влиять на степень упорядочения ионов и тем самым модифицировать релаксорные свойства.

Возможность получить в одном и том же соединении разный характер фазовых переходов определяет основную научную ценность исследований этих соединений и делает кристаллы PST прекрасным объектом для изучения проблемы релаксорного поведения в различных соединениях. Кроме того, некоторые релаксоры, к числу которых относятся кристаллы PST и PSN, обладают еще одним уникальным свойством. Они обнаруживают кроме типичного релаксорного поведения еще и спонтанный переход между сегнетоэлектрической и релаксорной фазами при температурах ниже максимума диэлектрической проницаемости в отсутствие электрического поля [1,5]. О таких переходах в керамических образцах PLZT состава 17/30/70 и 12/40/60 сообщалось в работах [6,7], а в упорядоченной и разупорядоченной керамике PST — в работе [1]. Это явление представляется особенно интересным и важным, так как только в этом случае имеется возможность связать сегнетоэлектрическое релаксорное поведение и обычное сегнетоэлектрическое поведение в одном и том же соединении без приложения каких-либо внешних воздействий. Такое поведение отличает

их от других релаксоров, в которых подобный переход наблюдается только в электрических полях. Наличие спонтанного перехода подтверждалось резким падением диэлектрической проницаемости [1] при некоторой температуре (T_d) при охлаждении образца ниже температуры максимума ϵ , отсутствием частотной зависимости в температурной области между T_d и $T_{\max \epsilon}$, аномалией теплоты перехода и двойными петлями диэлектрического гистерезиса, наблюдаемыми выше температуры спонтанного перехода [8].

В последнее время появилось особенно много работ о влиянии постоянного электрического поля на характер спонтанного фазового перехода из нормального сегнетоэлектрического состояния в релаксорное в упорядоченных и неупорядоченных керамических соединениях PST. Это связано с тем, что электрическое поле оказывает разное влияние на релаксорные свойства и на характер спонтанного фазового перехода в этих соединениях. Приложение электрического поля может увеличить однородность и стабильность сегнетоэлектрического состояния, его влияние на релаксорные свойства, что поможет лучше понять природу релаксорного поведения. Все эти работы касались только изменений диэлектрических свойств керамики PST и PSN в электрическом поле. Но, к сожалению, в этих соединениях аномалия на кривой ϵ , соответствующая спонтанному переходу, выражена недостаточно четко (наблюдалось только резкое падение ϵ при охлаждении образца, в то время как при нагреве образца аномалия ϵ была практически не видна), а сама температура аномалии очень близка к температуре максимума ϵ ($\Delta T \sim 1-5$ К в зависимости от степени размытия). Поэтому для получения наглядной картины влияния электрического поля на вид диэлектрической аномалии требуется, с одной стороны, достаточно чувствительная установка, а с другой — измерения в широком интервале электрических полей.

Более чувствительными методами изучения влияния внешнего поля на изменение пространственных неоднородностей

родностей поляризации являются оптические методы, в том числе метод малоуглового рассеяния света (МРС). В наших предыдущих работах по исследованию процесса прохождения размытого фазового перехода в монокристаллах PST методом МРС [8,9] было установлено наличие резкого пика на кривой температурной зависимости МРС, что свидетельствует о перколяционном характере перехода между релаксорной и сегнетоэлектрической фазами. Температура, при которой наблюдался этот пик, находится ниже температуры максимума ε . Разница между этими температурами тем больше, чем меньше степень упорядочения ионов. Можно с уверенностью сказать, что температура аномального пика МРС соответствует спонтанному фазовому переходу из сегнетоэлектрической в релаксорную фазу.

Таким образом, целью данной работы является изучение влияния постоянного смещающего поля на спонтанный фазовый переход в монокристаллах PST, с одной стороны, и на характер перколяционных процессов, сопровождающих этот переход, с другой стороны. Кроме того, представляется интересным проследить влияние скорости изменения температуры образца во время проведения эксперимента нахождение спонтанного фазового перехода.

1. Методика эксперимента и исследуемые образцы

Исследовались МРС, измеренное в геометрии пропускания [10], в семействе сегнетоэлектриков PST с разной степенью упорядочения ионов Sc^{3+} и Ta^{5+} . Кристаллы были синтезированы при разных температурных режимах роста [11] и имели следующие характеристики: PST I — $T_{\max \varepsilon} = 297 \text{ K}$, $T_{\text{ан. пика}} = 287 \text{ K}$, $s = 0.65$; PST II — $T_{\max \varepsilon} = 301 \text{ K}$, $T_{\text{ан. пика}} = 294 \text{ K}$, $s = 0.7$; PST III — $T_{\max \varepsilon} = 309 \text{ K}$, $T_{\text{ан. пика}} = 304 \text{ K}$, $s = 0.95$; PST IV — $T_{\max \varepsilon} = 316 \text{ K}$, $T_{\text{ан. пика}} = 313 \text{ K}$, $s = 0.98$. Степень упорядочения s контролировалась рентгенографически. Электрическое поле прикладывалось вдоль направления [001] при температуре 273 K, свет распространялся вдоль [100]. Диэлектрические измерения проводились на частоте 50 kHz. Все измерения проводились в режиме нагрева образца. Скорость изменения температуры образца, кроме случаев, оговоренных особо, составляла 3 K/min. После приложения электрического поля образцы перед каждым измерением термически деполяризовывались.

2. Экспериментальные результаты и обсуждение

На рис. 1 и 2 представлены температурные зависимости интенсивности МРС и диэлектрической проницаемости для кристаллов PST IV и PST I, снятые в режиме нагрева образца в отсутствие электрического поля. При температуре T_d четко видны на обоих рисунках

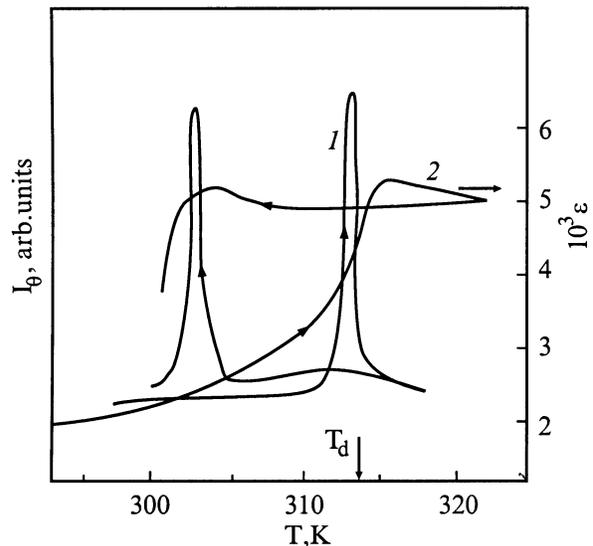


Рис. 1. Температурные зависимости интенсивности малоуглового рассеяния света (1) и диэлектрической проницаемости (2) для кристалла PST IV. Угол рассеяния 30 min.

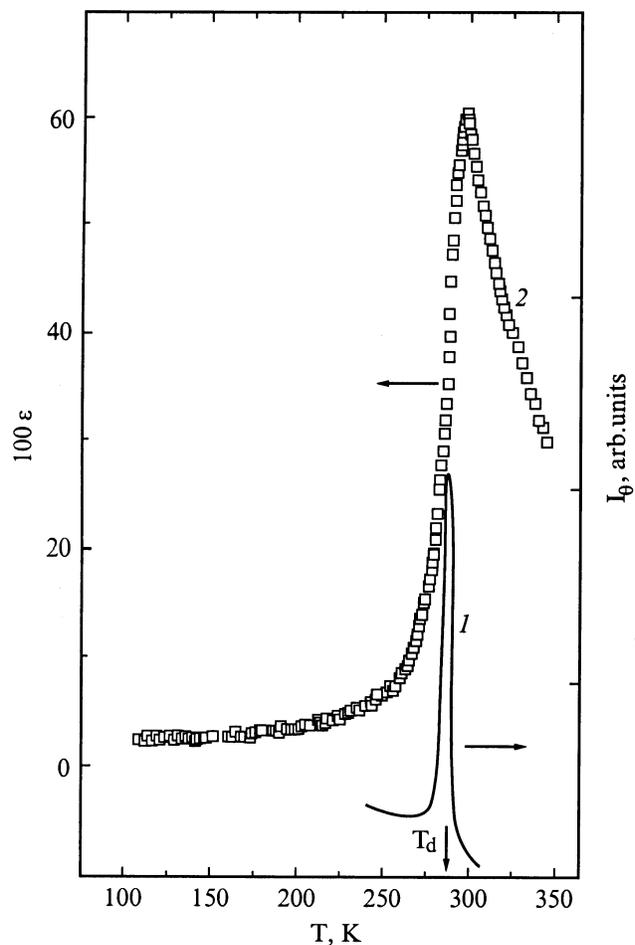


Рис. 2. Температурные зависимости интенсивности малоуглового рассеяния света (1) и диэлектрической проницаемости (2) для кристалла PST I. Угол рассеяния 20 min.

пики МРС, подтверждающие существование спонтанного сегнетоэлектрического перехода перколяционного типа и возникновение при этом переходе крупномасштабной неоднородной структуры. Из кривых рис. 1, снятых при нагреве и охлаждении образца, видно, что разница в положении пика составляет ~ 11 К. Такой температурный гистерезис является одной из основных черт фазового перехода 1-го рода. Разница между температурами аномального пика и максимума ϵ составляет в кристалле PST IV всего $\sim 2-3$ К. Температуре аномального пика (T_d) на кривой ϵ соответствует температура, при которой начинается резкое увеличение диэлектрической проницаемости (кривая 2 на рис. 2). Из кривой 2 хорошо видно, что аномалия ϵ , снятая при нагреве образца, выражена незначительно, в то время как пик МРС четко виден. Приложение постоянного электрического поля сдвигает температуру спонтанного сегнетоэлектрического перехода в сторону высоких температур, так же как и для керамических образцов PST [2]. То что температура аномального пика МРС, снятая при нулевой частоте в отсутствие смещающего электрического поля, совпадает с температурой спонтанного перехода на температурной зависимости диэлектрической проницаемости, снятой на частоте 50 kHz, еще раз свидетельствует о нерелаксационном характере этого перехода.

На основании измерений интенсивности МРС при приложении постоянных электрических полей для кристаллов PST I, PST II и PST III была построена зависимость температуры спонтанного перехода от электрического поля (рис. 3). В практически упорядоченном кристалле PST III температура перехода T_d линейно зависит от электрического поля, что типично для фазового перехода 1-го рода из сегнетоэлектрического в параэлектрическое состояние (кривая 1 на рис. 3). Кристалл PST III является практически упорядоченным образцом, в котором только 5% объема образца осталось разупорядоченным. Для более разупорядоченных кристаллов PST I (кри-

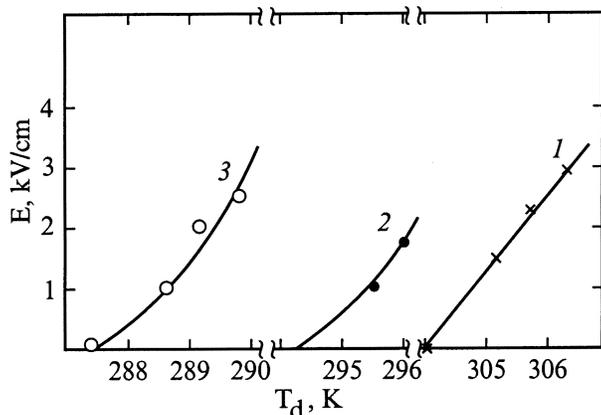


Рис. 3. Зависимость температуры спонтанного сегнетоэлектрического перехода (T_d) от величины смещающего электрического поля для кристаллов PST III (1), PST II (2) и PST I (3).

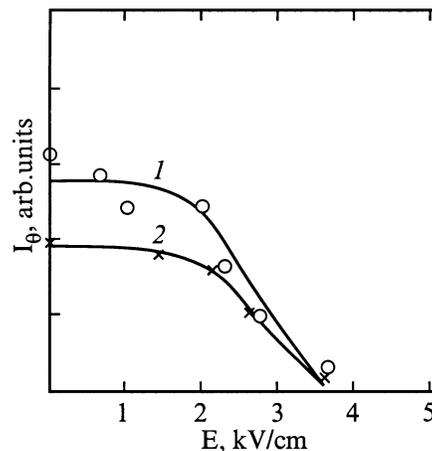


Рис. 4. Зависимость интенсивности малоуглового рассеяния света от величины электрического поля для кристаллов PST II (1) и PST III (2). Угол рассеяния 20 min.

вая 3) и PST II (кривая 2) зависимость T_d от электрического поля несколько отличается от линейной, хотя наличие пика МРС и результаты работы [8] указывают на то, что фазовый переход из сегнетоэлектрического в релаксорное состояние в разупорядоченном кристалле является переходом 1-го рода. Такое отступление от линейной зависимости в кристаллах PST I и PST II, в которых разупорядочено 35 и 30% объема соответственно, может быть связано с существованием в достаточно широкой температурной области релаксорного состояния и наличием поляризации в локальных областях кристалла при температурах выше T_d . Эти данные согласуются с результатами работы [2] для керамики PST, для которой было показано, что локальная поляризация пропадает только при $\sim 170^\circ\text{C}$, когда соединение переходит в параэлектрическое состояние.

Вторая часть работы посвящена исследованию процессов перколяционного типа в PST кристаллах в различных электрических полях и при разных скоростях изменения температуры кристалла. Из наших измерений и из работы [2] следует, что увеличение величины электрического поля вплоть до 10 kV/cm уменьшает почти в 3 раза величину ϵ в максимуме для разупорядоченных образцов и практически не влияет на величину ϵ для упорядоченных образцов. Сведений о влиянии величины электрического поля на процесс прохождения перколяционного фазового перехода в литературе нет.

На рис. 4 представлена зависимость интенсивности МРС от величины электрического поля для кристаллов PST II (кривая 1) и PST III (кривая 2). Несмотря на разную степень упорядочения ионов в этих кристаллах, поведение интенсивности МРС практически одинаково и отличается от поведения максимальной величины ϵ . Видно, что в поле $E > 2$ kV/cm интенсивность МРС резко падает и пик окончательно пропадает в поле ~ 4 kV/cm. В нашей работе [12] из анализа поляриза-

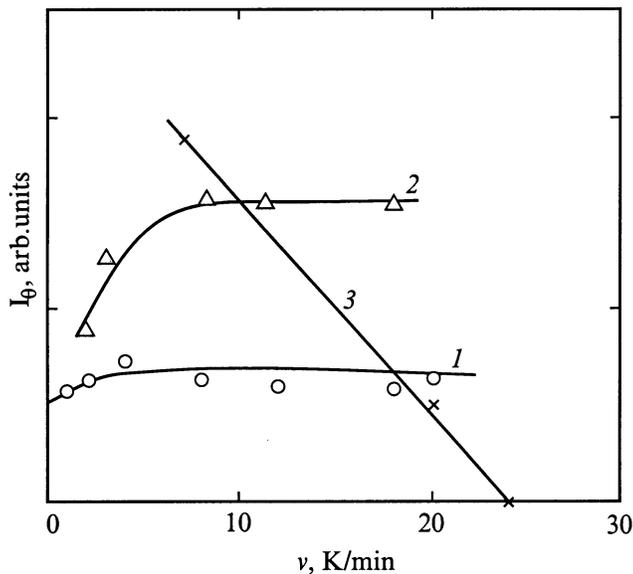


Рис. 5. Влияние скорости нагрева образца на величину интенсивности малоуглового рассеяния света в кристаллах PST II (1) и PST I (2) в отсутствие электрического поля и в классическом релаксоре PMN (3) в электрическом поле 3 kV/cm. Угол рассеяния 20 min.

ционных характеристик интенсивности MPC в разупорядоченных кристаллах PST было показано, что образующаяся при этом переходе поверхностная фрактальная структура имеет гетерофазное, а не доменное происхождение. Внешнее электрическое поле, приложенное к образцу, меняет профиль пространственных полей и поэтому изменяет положения межфазных границ, их структуру и толщину, вызывая коалесценцию соседних полярных областей, что приводит к уменьшению общей площади границ между ними. Следовательно, увеличение электрического поля должно приводить к уменьшению интенсивности MPC. Наши экспериментальные данные согласуются с выводами теоретической работы [13], согласно которой интенсивность MPC вблизи фазового перехода в неупорядоченной системе в электрическом поле обратно пропорциональна величине электрического поля.

В заключение приведем некоторые сравнительные данные о влиянии скорости изменения температуры (скорость нагрева образца) на величину интенсивности MPC в кристалле PST (в отсутствие электрического поля) и в классическом релаксоре PMN (в присутствии электрического поля 3 kV/cm). В релаксорных сегнетоэлектриках температура возникновения макродоменированного состояния в электрическом поле, приложенном к образцу, а также величина диэлектрической аномалии, наблюдаемой при этой температуре, зависит не только от величины электрического поля, но и от скорости изменения температуры (режим FHaZEC) [14,15]. Действительно, фазовый переход из микродоменированного в макродоменированное

состояние связан с кинетикой микродоменированных переориентаций. Чем сильнее электрическое поле, приложенное к образцу, тем быстрее устанавливается макродоменированное состояние, и чем слабее поле, тем большее время требуется для его установления. Поле, приложенное к образцу, может вызвать индуцированный фазовый переход в макродоменированное состояние только в том случае, если скорость установления этого состояния меньше, чем время проведения эксперимента [16]. Следовательно, для наблюдения диэлектрических и оптических аномалий при температуре перехода в макродоменированное состояние необходимо выбирать соответствующие время эксперимента (скорость нагрева образца) и величины электрических полей. Очевидно, что влияние скорости нагрева на величины аномалий должно проявляться особенно сильно в релаксорных сегнетоэлектриках, в которых большую роль играют процессы ориентации полярных областей и движения границ между ними, а также доменных границ в полярных кластерах. Для кристаллов PST основная часть объема образца упорядочена и только незначительная часть разупорядочена, поэтому влияние скорости, например, на интенсивность MPC должно проявляться меньше. Это наглядно видно из рис. 5. При скорости изменения температуры $\sim 20\text{--}25$ K/min аномальный пик в кристалле PMN пропадает (кривая 3), в то время как в кристаллах PST (кривые 1, 2) его величина остается практически неизменной.

Таким образом, в результате проведенных исследований показано, что спонтанный фазовый переход, наблюдаемый в монокристаллах PST с разной степенью упорядочения ионов, является переходом 1-го рода, имеет перколяционную природу и сопровождается появлением аномально узкого пика интенсивности MPC. Построена зависимость температуры спонтанного перехода от величины приложенного электрического поля, причем только для упорядоченного образца PST обнаружена линейная зависимость, характерная для перехода 1-го рода. Увеличение электрического поля свыше 2 kV/cm приводит к резкому уменьшению интенсивности MPC и исчезновению пика при ~ 4 kV/cm, что связано, очевидно, с уменьшением площади межфазных границ. Изучено влияние скорости изменения температуры образца на интенсивность MPC. При увеличении скорости до 20 K/min интенсивность пика MPC остается практически неизменной, что отличает кристаллы PST от классического релаксора PMN.

Список литературы

- [1] F. Chu, N. Setter, A.K. Tagantsev. *J. Appl. Phys.* **74**, 8, 5129 (1993).
- [2] F. Chu, G.R. Fox, N. Setter. *J. Am. Ceram. Soc.* **81**, 6 1577 (1998).
- [3] O.I. Prokopalo, I.P. Raevskii, M.A. Malitskaya, Yu.M. Popov, A.A. Bokov, V.G. Smotrakov. *Ferroelectrics* **45**, 1–2, 89 (1982).

- [4] N. Setter, L.E. Cross. *J. Appl. Phys.* **51**, 8, 4356 (1980).
- [5] F. Chu, I.M. Reaney, N. Setter. *J. Appl. Phys.* **77**, 4, 1671 (1995).
- [6] C.G.F. Stenger, A.J. Burggraaf. *J. Phys. Chem. Solids* **41**, 17 (1980).
- [7] X. Dai, Z. Xu, D. Viehland. *J. Appl. Phys.* **79**, 2, 1021 (1996).
- [8] F. Chu, I.M. Reaney, N. Setter. *J. Am. Ceram. Soc.* **78**, 7, 1947 (1995).
- [9] Л.С. Камзина, А.Л. Корженевский. *Письма в ЖЭТФ* **50**, 3, 146 (1989).
- [10] Л.С. Камзина, А.Л. Корженевский, О.Ю. Коршунов. *ФТТ* **36**, 2, 479 (1994).
- [11] Л.С. Камзина, А.Л. Корженевский, О.Ю. Коршунов, Л.М. Сапожникова. *Изв. АН СССР. Сер. физ.* **54**, 4, 613 (1990).
- [12] А.Л. Корженевский, Л.С. Камзина. *ФТТ* **40**, 8, 1537 (1998).
- [13] A.L. Korzhenevskii. *Ferroelectrics* **100**, 39 (1989).
- [14] Л.С. Камзина, Н.Н. Крайник, О.Ю. Коршунов. *ФТТ* **37**, 9, 2765 (1995).
- [15] Yao Xi, Chen Zhili, L.E. Cross. *J. Appl. Phys.* **54**, 6, 3399 (1983).
- [16] V.A. Isupov. *Phys. Stat. Sol. (b)* **213**, 211 (1999).