

Спонтанный фазовый переход из релаксорного в макродоменное сегнетоэлектрическое состояние в монокристаллах твердых растворов $\text{PbSc}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3\text{--BaSc}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$

© И.П. Раевский, В.В. Еремкин, В.Г. Смотраков, Е.С. Гагарина, М.А. Малицкая

Научно-исследовательский институт физики Ростовского государственного университета,
344090 Ростов-на-Дону, Россия

E-mail: smotr@iphys.rnd.runnet.ru

(Поступила в Редакцию 10 марта 1999 г.)

Установлено, что при охлаждении кристаллов твердых растворов $\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Sc}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ с $x \leq 0.04$ в них происходит спонтанный переход из релаксорного в макродоменное сегнетоэлектрическое состояние, сопровождаемый аномалиями диэлектрических и оптических свойств. С ростом содержания бария устойчивость релаксорного состояния постепенно повышается и при $x \approx 0.05$ оно "замораживается". В кристаллах с $x = 0.06$ наблюдалось индуцирование макродоменной сегнетоэлектрической фазы как внешним электрическим полем, напряженностью 1.5 kV/cm, так и внутренними электрическими полями, формирующимися в процессе диэлектрического старения.

Свойства композиционно-упорядочивающегося сегнетоэлектрика $\text{PbSc}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ (PSN) могут изменяться в широких пределах без изменения химического состава, за счет изменения степени упорядочения ионов Sc и Nb по эквивалентным узлам кристаллической решетки [1–3]. В состоянии с высокой степенью упорядочения кристаллы и керамика PSN имеют неразмытый сегнетоэлектрический (СЭ) фазовый переход. В разупорядоченном состоянии СЭ переход размывается и PSN проявляет свойства, характерные для релаксоров [2]: как максимальное значение диэлектрической проницаемости ϵ_m , так и температура T_m максимума $\epsilon(T)$ существенно зависят от частоты. Вместе с тем, как показали дальнейшие исследования [4], даже практически полного разупорядочения ионов Sc и Nb в керамике PSN недостаточно для получения устойчивого релаксорного состояния, подобного тому, которое реализуется в модельном релаксоре $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ в ходе охлаждения в PSN происходит спонтанный переход из релаксорного (микродоменного) в макродоменное СЭ состояние, которому соответствует скачок на зависимости $\epsilon(T)$. Для реализации устойчивого релаксорного состояния в PSN необходимо дополнительное разупорядочение кристаллической решетки. В керамике PSN исчезновения скачка $\epsilon(T)$ и значительного усиления частотной зависимости ϵ , что было интерпретировано как "замораживание" релаксорного состояния [4], удалось достичь с помощью повышения концентрации вакансий по свинцу V_{Pb} с величины 0.2–0.5 at.%, всегда присутствующей в керамике вследствие неконтролируемого испарения PbO при обжиге, до 1.5–2 at.% [5]. Вместе с тем, по данным проведенных позже структурных исследований [5], даже при такой концентрации V_{Pb} спонтанный переход из релаксорного в макродоменное СЭ состояние все-таки имеет место, хотя он сильно размывает и происходит при значительно более низкой температуре. Следует также отметить, что образование V_{Pb} влечет за собой образование примерно такого же количества вакансий по

кислороду, т.е. фактическая концентрация дополнительно вводимых дефектов вдвое выше, чем концентрация V_{Pb} . Кроме того, V_{Pb} являются заряженными полярными дефектами, что, согласно [6], обуславливает их сильное взаимодействие с гетерофазными флуктуациями и способствует "замораживанию" релаксорного состояния. Таким образом, остается неясным при какой концентрации дефектов возможно "замораживание" релаксорного состояния в PSN и, кроме того, зависит ли критическая концентрация дефектов, при которой это происходит, от того, являются ли они полярными или неполярными.

Известно, что частичное замещение свинца в керамике PSN изовалентными ионами бария, также приводит к размытию максимума $\epsilon(T)$ и усилению релаксорных свойств [7–9]. В то же время, так как ионный радиус Ba^{2+} больше, чем у Pb^{2+} , образующиеся при замещении $\text{Pb}^{2+} \rightarrow \text{Ba}^{2+}$ дефекты должны быть неполярными. Кроме того, концентрацию и равномерность распределения V_{Pb} в образце контролировать очень трудно, в то время как в случае частичного замещения свинца барием это сделать проще и можно ожидать, что по мере повышения содержания бария удастся проследить постепенное повышение устойчивости релаксорного состояния в PSN вплоть до его полного "замораживания". Вместе с тем провести подобные исследования на керамических образцах затруднительно вследствие сложности получения равновесных твердых растворов $\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Sc}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ (PBSN) в виде керамики из-за сильного различия реакционных способностей PSN и $\text{BaSc}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ (BSN) [8]. Это различие приводит к градиенту концентрации компонентов в зернах керамики, что обуславливает появление на зависимостях $\epsilon(T)$ дополнительных аномалий, наблюдавшихся во многих работах [8,9]. Размытие максимума $\epsilon(T)$, обусловленное макро- и/или мезоскопическими неоднородностями состава, маскирует проявляющиеся на микроскопическом уровне эффекты, связанные с замещением ионов в узлах кристаллической решетки. Для достижения равновес-

ного состояния необходимо увеличивать температуру и длительность обжига керамики PBSN, что повышает вероятность образования вакансий V_{Pb} , которые, как уже отмечалось, "замораживают" релаксорное состояние.

Целью данной работы являлось получение монокристаллов твердых растворов PBSN и исследование влияния изовалентного замещения свинца барием на спонтанный переход из релаксорного в макродоменное СЭ состояние.

1. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Прозрачные желтые кристаллы $Pb_{1-x}Ba_xSc_{0.5}Nb_{0.5}O_3$ с $0 \leq x \leq 0.58$ (по данным анализа с помощью растрового микроскопа-микроанализатора "Самбах-Микро") преимущественно изометрической формы размером 1–2 мм были выращены методом массовой кристаллизации. Методика выращивания и исследования кристаллов аналогична описанной в [10]. Рентгеноструктурный анализ показал, что приведенный параметр ромбоэдрически искаженной перовскитовой ячейки кристаллов приблизительно линейно увеличивается с ростом x . При этом в отличие от керамики [8] уширение линий на рентгенограммах по сравнению с PSN не наблюдалось, что косвенно свидетельствует о равновесности полученных твердых растворов. На дифрактограммах исследуемых кристаллов сверхструктурные отражения, обусловленные упорядочением ионов Sc и Nb отсутствовали. Это соответствует полученным нами ранее данным о том, что кристаллы PSN, выращенные в использовавшемся интервале температур кристаллизации (1170–1060°C), сильно разупорядочены [3,10].

Диэлектрические измерения показали, что увеличение содержания Ва приводит к понижению температуры T_m максимума $\varepsilon(T)$ кристаллов PBSN, увеличению степени его размытия и уменьшению ε_m (рис. 1, а). Во всех исследованных кристаллах наблюдалась значительная частотная дисперсия ε и увеличение T_m с ростом частоты f измерительного поля. В кристаллах с $x \geq 0.08$ изменение вида зависимости $\varepsilon(T)$ с частотой типично для релаксоров (рис. 2). В кристаллах с $0 \leq x \leq 0.04$ на зависимости $\varepsilon(T)$ несколько ниже T_m наблюдается скачок (кривая 2 на рис. 1, а). В отличие от T_m температурное положение этого скачка почти не зависит от частоты f , однако характеризуется значительным температурным гистерезисом, величина которого растет с x (рис. 1, а). Подобная аномалия на зависимости $\varepsilon(T)$ ранее наблюдалась в разупорядоченной керамике PSN и связана со спонтанным переходом из релаксорного в макродоменное СЭ состояние [4,5].

Поскольку этот переход ранее наблюдался только в керамике, представляло интерес исследовать его влияние на оптические свойства кристаллов PSN и PBSN. Было установлено, что при комнатной температуре кристаллы демонстрируют в проходящем поляризованном свете симметричное (под углом 45° относительно боковых

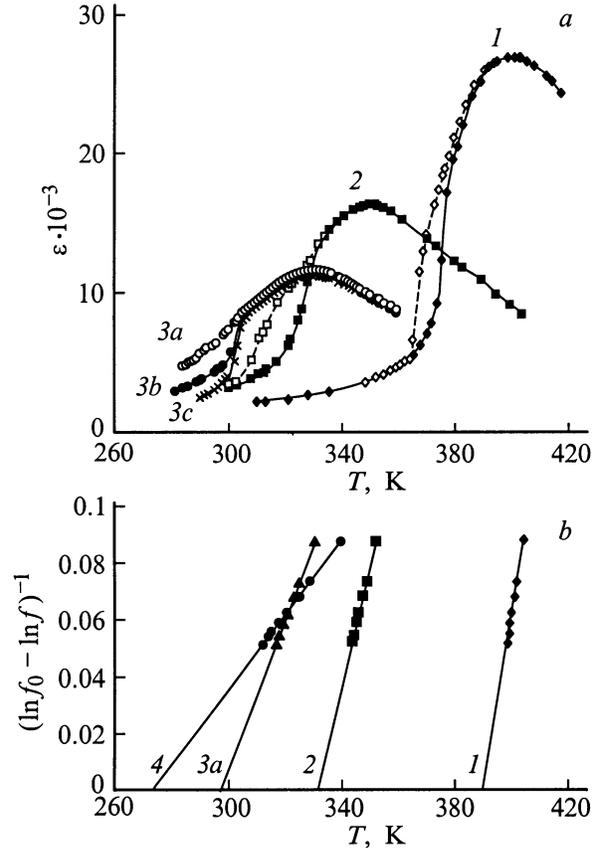


Рис. 1. а — зависимости $\varepsilon(T)$ кристаллов твердых растворов $Pb_{1-x}Ba_xSc_{0.5}Nb_{0.5}O_3$, измеренные на частоте 100 kHz в ходе нагревания (сплошные линии) и охлаждения (штриховые линии). x : 1 — 0.2, 2 — 0.04, 3 — 0.06. Кривая 3b снята после выдержки кристалла при комнатной температуре в течение 80 суток (состаренный образец). Кривая 3c снята после охлаждения кристалла от 100 до 30°C в постоянном электрическом поле напряженностью 1500 V/cm. б — зависимости $(\ln f_0 - \ln f)^{-1}$ от T_m для кристаллов $Pb_{1-x}Ba_xSc_{0.5}Nb_{0.5}O_3$, иллюстрирующие выполнение закона Фогеля–Фулчера. x : 1 — 0; 2 — 0.04; 3a — 0.06; 4 — 0.08.

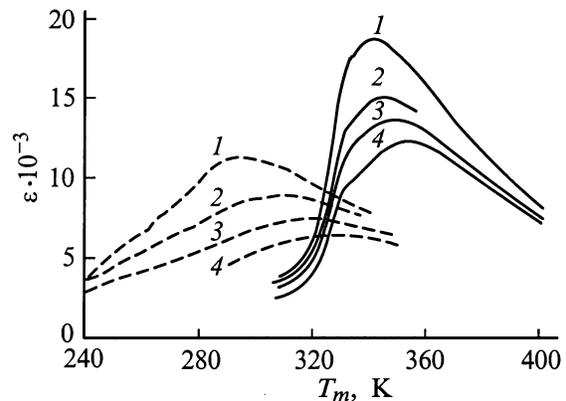


Рис. 2. Зависимости $\varepsilon(T)$ кристаллов твердых растворов $Pb_{1-x}Ba_xSc_{0.5}Nb_{0.5}O_3$ с $x = 0.04$ (сплошные линии) и $x = 0.08$ (штриховые линии), измеренные в ходе нагревания на различных частотах измерительного поля. f, Hz : 1 — 10^3 , 2 — 10^4 , 3 — 10^5 , 4 — 10^6 .

граней кристалла) погасание при вращении столика. Такой характер погасания соответствует ромбоэдрической сингонии низкотемпературной фазы PSN и PBSN. Действительно, благодаря естественной огранке кристаллов по плоскостям типа $\{100\}$ перовскитового базиса и возможной ориентации оптической оси по направлениям типа $[111]$ оси центрального сечения оптической индикатрисы плоскостью волнового фронта, параллельной развитой грани пластинчатого кристалла, составляют с видимыми ребрами пластины угол $\sim 45^\circ$. При нагревании кристалла переход в релаксорную фазу сопровождается резким уменьшением величины дупреломления в центральной части кристалла практически до нуля и последующим движением размытых фазовых фронтов по направлению к внешним граням. Отдельные части кристалла, в особенности области прилегающие к его краям, могут оставаться просветленными и выше температуры фазового перехода, демонстрируя при этом прямое погасание. По-видимому, неполное погасание кристалла вызвано наличием внутренних механических напряжений, обусловленных дефектами, в том числе существованием ростовых приповерхностных слоев. При охлаждении спонтанный переход в макродоменную СЭ фазу сопровождается появлением двулучепреломления, типичного для кристаллов ромбоэдрической сингонии и характеризуется значительным температурным гистерезисом, величина которого близка к величине температурного гистерезиса зависимости $\varepsilon(T)$. Отмечавшееся выше увеличение значений T_m кристаллов PBSN с ростом частоты f измерительного поля хорошо описывается законом Фогеля–Фулчера

$$f = f_0 \exp[-E/k(T_m - T_0)], \quad (1)$$

где f_0 — частота попыток преодоления потенциального барьера E , k — постоянная Больцмана, T_0 — температура Фогеля–Фулчера, интерпретируемая как температура "статического замораживания" электрических диполей или перехода в состояние дипольного стекла [4–6,11] (рис. 1, *b*). Для кристаллов PBSN $f_0 = (0.5-1) \cdot 10^{11}$ Hz, что близко к значениям, полученным для других сегнетоэлектриков-релаксоров [4,11]. Для кристаллов с $0 \leq x \leq 0.04$ значения T_0 близки к температуре скачка на зависимости $\varepsilon(T)$, как это ранее наблюдалось в разупорядоченной керамике PSN [4,5] (рис. 1). Величины энергии активации E в законе Фогеля–Фулчера и разности ΔT между T_m (на частоте 1 kHz) и T_0 увеличиваются с ростом x , достигая значений $\Delta T \approx 50-60$ K и $E = (0.08 \pm 0.01)$ eV при $x \approx 0.4$, после чего остаются приблизительно постоянными. Отметим, что примерно такие же значения ΔT и E наблюдались и в кристаллах классического сегнетоэлектрика-релаксора $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ [4,11]. В области концентраций Ва, соответствующих "замораживанию" релаксорного состояния ($x \approx 0.05$), на зависимостях $\Delta T(x)$ и $E(x)$ наблюдается перегиб (рис. 3).

В ряде исследованных кристаллов наблюдалось так называемое диэлектрическое старение — уменьшение

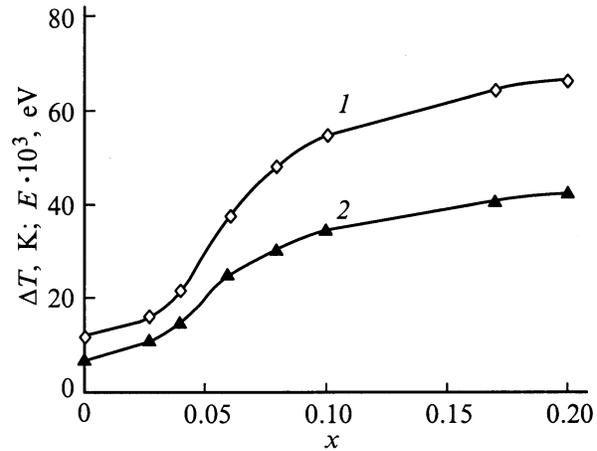


Рис. 3. Концентрационные зависимости энергии активации E в законе Фогеля–Фулчера (1) и разности ΔT между температурой T_m максимума диэлектрической проницаемости ε (на частоте 1 kHz) и температурой Фогеля–Фулчера T_0 (2) для кристаллов твердых растворов $\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Sc}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$.

со временем значений ε и диэлектрических потерь. Подобное старение ранее отмечалось как в обычных сегнетоэлектриках, так и в релаксорах и обусловлено закреплением доменной структуры за счет экранирования доменных границ и формирования внутренних электрических полей [2,12,13]. В кристаллах с $x = 0.06$, в которых при охлаждении из параэлектрической фазы спонтанный переход из релаксорного в макродоменное СЭ состояние не наблюдался, старение при комнатной температуре в течение нескольких недель приводило к появлению оптического дупреломления. В ходе последующего нагрева кристалл становился оптически изотропным при температуре значительно более низкой, чем T_m . Этой температуре соответствовал также скачок на зависимости $\varepsilon(T)$ (кривая 3*b* на рис. 1, *a*). Таким образом, свойства состаренных кристаллов с $x = 0.06$ аналогичны свойствам кристаллов PBSN с меньшим содержанием Ва, в которых при нагревании происходит переход из макродоменного сегнетоэлектрического в релаксорное состояние, а также кристаллов классических сегнетоэлектриков-релаксоров $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ и $\text{PbMg}_{1/3}\text{Zn}_{2/3}\text{O}_3$, подвергнутых действию постоянного электрического поля напряженностью более 2–2.5 и 10–20 kV/cm соответственно [14]. По-видимому, наблюдаемое изменение свойств кристаллов PBSN обусловлено индуцированием макродоменной СЭ фазы внутренними электрическими полями, формирующимися в процессе диэлектрического старения. Величина таких полей в релаксорной керамике $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ – PbTiO_3 достигает нескольких kV/cm [2], т. е. сравнима с напряженностью внешнего поля, необходимого для индуцирования макродоменной СЭ фазы в $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$. Для получения дополнительной информации о влиянии электрического поля на свойства PBSN были сняты зависимости $\varepsilon(T)$ кристаллов с $x = 0.06$ в режиме нагрева без поля после охлаждения от 100 до 30°C в постоянном электри-

ческом поле различной напряженности. После каждого измерения кристалл нагревался до 150°C для устранения остаточных эффектов. При напряженности внешнего электрического поля 0.5 kV/cm никаких изменений вида зависимости $\varepsilon(T)$ по сравнению с кристаллом, охлаждавшимся в отсутствие поля и не подвергавшимся старению, не наблюдалось. В то же время после охлаждения в поле напряженностью 1.5 kV/cm на зависимости $\varepsilon(T)$ появляется скачок, как в случае состаренного кристалла (кривая $3c$ на рис. 1, *a*). Прогрев кристалла до $120\text{--}150^{\circ}\text{C}$ полностью устраняет остаточные эффекты, и зависимость $\varepsilon(T)$ как при охлаждении, так и при последующем нагревании совпадает с кривой $3a$ на рис. 1, *a*. Полученные результаты свидетельствуют о том, что внешнее электрическое поле, сравнимое по величине с внутренними полями, формирующимися в процессе диэлектрического старения [2], индуцирует в кристаллах PBSN с $x = 0.06$ макродоменную СЭ фазу. Вероятно, изменение свойств кристаллов PBSN с $x = 0.06$ при старении аналогично наблюдавшемуся в ряде работ [15] возникновению макродоменного СЭ состояния в релаксорах в результате воздействия на образец электронного пучка при электронно-микроскопических исследованиях. Действительно, интенсификация процессов диэлектрического старения при фотоактивном или ионизирующем облучении, повышающем концентрацию неравновесных носителей заряда, вследствие чего облегчаются процессы экранирования, наблюдалась во многих сегнетоэлектриках [12,13].

Таким образом, в разупорядоченных кристаллах PSN релаксорное (микродоменное) состояние нестабильно и при охлаждении происходит спонтанный переход в макродоменное сегнетоэлектрическое состояние, сопровождаемый аномалиями диэлектрических и оптических свойств. При частичном замещении свинца барием, приводящем к дополнительному разупорядочению кристаллической решетки, устойчивость релаксорного состояния постепенно повышается и при критической концентрации $x \approx 0.05$ оно "замораживается". В кристаллах с содержанием бария, немного превышающем критическую концентрацию, макродоменная сегнетоэлектрическая фаза может быть индуцирована сравнительно небольшим внешним электрическим полем, а также внутренними электрическими полями, формирующимися в процессе диэлектрического старения.

Отметим, что в кристаллах PSN–BSN критическая концентрация бария $x \approx 0.05$, соответствующая "замораживанию" релаксорной фазы, близка к суммарной концентрации вакансий по свинцу и кислороду, при которой происходит подавление спонтанного перехода из релаксорного в макродоменное сегнетоэлектрическое состояние в керамике PSN. Таким образом, концентрация дефектов, при которой происходит "замораживание" релаксорной фазы, по-видимому, не зависит от того, являются ли эти дефекты полярными или нет.

Работа выполнена при частичной поддержке РФФИ (грант № 96-02-17463).

Список литературы

- [1] C.G.F. Stenger, A.J. Burggraaf. Phys. Stat. Sol. **A61**, 2, 653 (1980).
- [2] L.E. Cross. Ferroelectrics **76**, 1–4, 241 (1987).
- [3] A.A. Bokov, I.P. Rayevsky. Ferroelectrics **90**, 1–4, 125 (1989).
- [4] F. Chu, I.M. Reaney, N. Setter. Ferroelectrics **151**, 1–4, 343 (1994).
- [5] F. Chu, I.M. Reaney, N. Setter. J. Appl. Phys. **77**, 4, 1671 (1995).
- [6] F. Chu, N. Setter, A.K. Tagantsev. J. Appl. Phys. **74**, 8, 5129 (1993).
- [7] М.Я. Дамбекалне, К.Я. Борман, А.Р. Штернберг, Е. Гердес, И.В. Бранте. Изв. РАН. Сер. физ. **57**, 3, 78 (1993).
- [8] И.П. Пронин, Т. Аязбаев, Н.В. Зайцева, Т.А. Шаплыгина, В.А. Исупов. Неорган. материалы **32**, 12, 1528 (1996).
- [9] C. Malibert, B. Dkhil, J.-M. Kiat, D. Durant, J.-F. Berar, A. Spasojevic de Bire. J. Phys.: Condens. Matter. **9**, 7485 (1997).
- [10] V. Eremkin, V. Smotrakov, E. Gagarina, I. Raevski. J. Korean Phys. Soc. **32**, Suppl., S1597 (1998).
- [11] D. Viehland, S. Jang, L.E. Cross, M. Wuttig. Phil. Mag. **B64**, 335 (1991).
- [12] В.М. Фридкин. Фотосегнетоэлектрики. Наука, М. (1979). 255 с.
- [13] И.П. Раевский, М.А. Малицкая, П.Ф. Тарасенко, О.И. Прокопало, Я.Е. Чернер. ЖТФ **54**, 7, 1325 (1984).
- [14] Л.С. Камзина, Н.Н. Крайник. ФТТ **40**, 3, 527 (1998).
- [15] L.E. Cross. Ferroelectrics **151**, 1–2, 305 (1994).