

Температурное поведение параметра порядка в $Pb_5Ge_3O_{11}$

© В.А. Важенин, В.Б. Гусева, В.Я. Шур, Е.В. Николаева, М.Ю. Артемов

Научно-исследовательский институт физики и прикладной математики при Уральском государственном университете, 620083 Екатеринбург, Россия

E-mail: vladimir.vazhenin@usu.ru

(Поступила в Редакцию в окончательном виде 15 марта 2001 г.)

Экспериментально исследована температурная зависимость спонтанной поляризации в германате свинца $Pb_5Ge_3O_{11}$ (PGO), полученная из оптических, магниторезонансных и традиционных электрических измерений. Отклонения от зависимости, характерной для фазовых переходов второго рода, при температурах, меньших 420 К, отнесены на счет эффекта неполного переключения поляризации, а также влияния поляризации, индуцированной остаточным деполяризующим полем. Низкотемпературные аномалии объяснены без допущения существования дополнительных структурных превращений. Измеренная температурная зависимость полной поляризации PGO в электрическом поле позволила определить величину поля смещения (связанного внутреннего поля).

Работа выполнена при частичной поддержке Американского фонда гражданских исследований и развития для независимых государств бывшего Советского Союза (грант N REC-005).

В германате свинца $Pb_5Ge_3O_{11}$ (PGO) при 450 К происходит сегнетоэлектрический фазовый переход второго рода с изменением симметрии от $P6(C_{3h}^1)$ при 473 К к $P3(C_3^1)$ при комнатной температуре [1,2]. Наблюдение в [3] существенно нелинейного температурного поведения квадрата величины спонтанной поляризации, хорошо аппроксимируемого двумя прямыми, инициировало поиски других температурных аномалий. Были обнаружены особенности температурных зависимостей многих характеристик как в сегнетоэлектрической [4–7], так и в параэлектрической фазах [8–10]. Наблюдаемые особенности (~ 250 [7], ~ 420 [3–6], ~ 500 [6,10] и ~ 580 К [8–10]) интерпретировались как следствие дополнительных структурных превращений [3–11]. В частности, автором [11] для объяснения указанных особенностей была предложена гипотетическая последовательность структурных переходов в PGO (группа прафазы $P62m (D_{3h}^3)$) с тремя параметрами порядка, два из которых преобразуются как аксиальный вектор. В данной работе предпринята попытка дать объяснение температурных зависимостей спонтанной поляризации $P_s(T)$ в PGO, полученных в результате детальных оптических, электрических и магниторезистивных измерений, без привлечения представлений о дополнительных структурных превращениях.

1. Эксперимент

С целью получения независимых экспериментальных данных о температурном поведении спонтанной поляризации $P_s(T)$ в PGO проводились измерения параметров ЭПР-спектра примесных тригональных центров Gd^{3+} и Mn^{2+} , а также величины оптической активности, известным образом связанных со средним значением спонтанной поляризации.

Измерения проводились на монокристаллах PGO, выращенных на воздухе или в атмосфере азота по методу

Чохральского из расплава стехиометрического состава. Исследуемые образцы представляли собой пластины площадью $0.5\text{--}1\text{ cm}^2$, вырезанные перпендикулярно полярной оси. Для магниторезонансных измерений использовались образцы толщиной около 1 мм с примесью $0.005\text{--}0.01\text{ mol.}\% Gd_2O_3$ или Mn_2O_3 . Оптические и электрические измерения проводились в нелегированных образцах толщиной около 8 и 3 мм соответственно. Не было обнаружено заметного влияния легирования на температурную зависимость спонтанной поляризации.

Для ЭПР-исследований использовался спектрометр трехсантиметрового диапазона. Температура образца изменялась путем обдува парами жидкого азота или горячим воздухом. Для этого образец помещался в центр кварцевой трубки, проходящей через микроволновый резонатор. Трубка имела двойные стенки, воздух между которыми откачивался.

Из спектра ЭПР определялись аксиальный параметр тонкой структуры b_{20} и параметр тригональной симметрии b_{43} , который в произвольной ориентации магнитного поля пропорционален доменному расщеплению (расстоянию между одинаковыми переходами центров Gd^{3+} , находящихся в противоположных доменах) [12]. Во избежание погрешностей из-за перекрытия сигналов от разных доменов вблизи сегнетоэлектрического перехода измерения проводились в образце, покрытом электродами, что позволяло подавлять сигнал ЭПР от одного типа доменов, поляризуя образец перед каждым измерением. Известно [12], что $b_{20}(P_s, T) = b_{20}(T) + \Delta b_{20}(P_s)$. Для определения $\Delta b_{20}(P_s)$ из измеренных значений $b_{20}(P_s, T)$ вычиталась величина $b_{20}(T)$, полученная путем экстраполяции в сегнетофазу температурной зависимости, измеренной в парафазе.

Величина удельного вращения плоскости поляризации проходящего света ρ измерялась модуляционным методом ($\lambda = 632.5\text{ nm}$). Модулятор плоскости поляризации света представлял собой пластину PGO толщиной 3 мм.

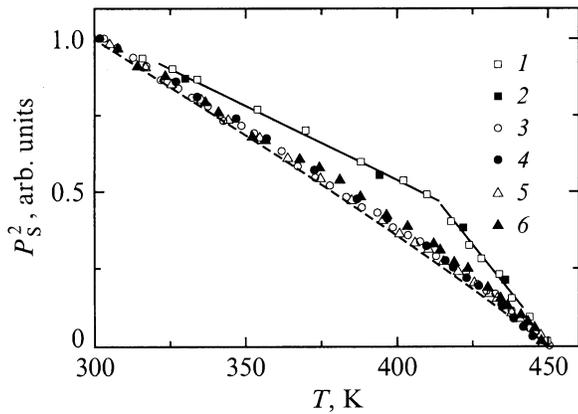


Рис. 1. Температурная зависимость квадрата спонтанной поляризации, определенного различными методами. 1,2 — из электрических измерений, проведенных в настоящей работе и в [3] соответственно, 3 — из данных по величине b_{43} центров Gd^{3+} , 4,5 — из величины Δb_{20} центров Gd^{3+} и Mn^{2+} соответственно, 6 — из оптической активности. Нормировка на значения параметров при $T = 300$ К. Сплошная линия — аппроксимация, предложенная авторами [3], штриховая кривая — аппроксимация формулой (2) в большом температурном интервале.

Частота модуляции составляла 10–100 Гц. Абсолютная точность измерений находилась в пределах ± 0.5 min. Относительная погрешность была менее 10^{-3} .

Величина спонтанной поляризации определялась также традиционным способом из величины переключенного заряда, полученного из петли диэлектрического гистерезиса. Измерения проводились на частоте 10–100 Гц с использованием прозрачных электродов на основе окислов индия и олова. Величина спонтанной поляризации при комнатной температуре составляла $4.8 \pm 0.2 \mu C/cm^2$.

Температурные зависимости всех оптических и магниторезонансных параметров: Δb_{20} тригональных центров Gd^{3+} и Mn^{2+} , а также ρ^2 и b_{43}^2 , нормированных на значения при комнатной температуре (рис. 1), оказались качественно подобными. Аналогичная температурная зависимость ρ^2 получена в [13].

Связь приведенных характеристик с P_s может быть найдена из симметричного анализа, который показывает, что в разложении по степеням P_s параметра b_{43} и ρ разрешены только слагаемые с нечетными степенями, тогда как разложение Δb_{20} содержит лишь четные степени. Обычно учет только первых членов ряда дает хорошее описание эксперимента [14]. Принимая во внимание различие механизмов связи указанных характеристик с P_s [14], заметим, что наблюдаемое подобие температурного поведения ρ^2 , b_{43}^2 и Δb_{20} (рис. 1) свидетельствует о достаточной малости членов разложения по P_s в степенях выше второй. Таким образом, можно считать, что температурные зависимости ρ^2 , b_{43}^2 и Δb_{20} с хорошей точностью пропорциональны $P_s^2(T)$.

2. Температурная аномалия при 250 К

В работе [7] была обнаружена особенность диэлектрических характеристик PGO при $T \approx 250$ К, которая в [11] связывалась со структурным превращением. Для экспериментальной проверки существования указанного превращения нами проведено измерение зависимости квадрата доменного расщепления в большом интервале температур (рис. 2). Следует отметить, что при аппроксимации экспериментальных точек отрезками прямых (в соответствии с [11]) излом зависимости $P_s^2(T) \sim b_{43}^2(T)$ наблюдается также около 250 К.

Согласно предлагаемой в [11] последовательности структурных переходов, при охлаждении ниже 250 К симметрия PGO должна повышаться от $P3 (C_3^1)$ при комнатной температуре до $P31m (C_{3V}^2)$. Это утверждение не может быть проверено ЭПР-методом на исследованных образцах, поскольку в указанных пространственных группах симметрия позиции примесного иона Gd^{3+} одинакова. Об этом свидетельствует сохранение при 220 К несовпадения экстремумов азимутальных угловых зависимостей доменного расщепления ЭПР-спектра и ширины сигналов Gd^{3+} при $\theta = 85^\circ$ ($5/2 \leftrightarrow 7/2$, θ — полярный угол магнитной индукции B , $z \parallel C_3$), отчетливо наблюдаемого при $T = 300$ К [15].

Для объяснения нелинейного поведения P_s^2 в большом температурном интервале достаточно допустить, что существует заметное влияние члена $\sim P^6$ в разложении термодинамического потенциала

$$\Phi = \Phi_0 + \alpha P^2/2 + \beta P^4/4 + \gamma P^6/6. \quad (1)$$

Это приводит к следующей зависимости:

$$P_s^2 = -\frac{1}{\beta} \left[\alpha_0(T - T_C) + \frac{\gamma \alpha_0^2}{\beta^2} (T - T_C)^2 \right]. \quad (2)$$

Видно (рис. 2), что выражение (2) в целом неплохо аппроксимирует (среднеквадратичное отклонение ≈ 0.001)

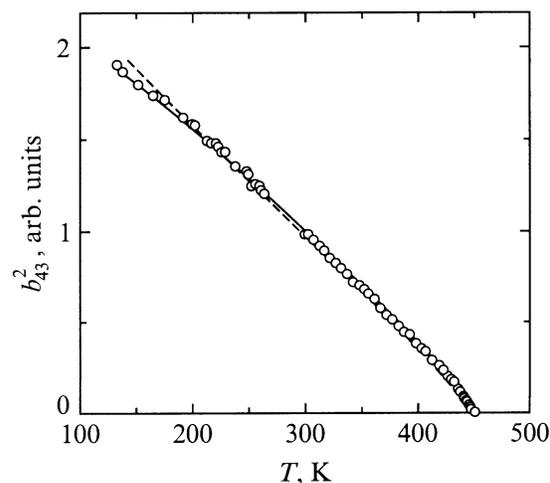


Рис. 2. Температурная зависимость b_{43}^2 . Сплошная линия — результат аппроксимации формулой (2), штриховая — аппроксимация без учета нелинейности.

экспериментальную зависимость $P_s^2(T) \sim b_{43}^2(T)$, за исключением небольшого участка вблизи $T = 420$ К (рис. 1).

Следует отметить, что такой же результат в описании зависимости $P_s^2(T) \sim b_{43}^2$ в большом температурном интервале (со среднеквадратичным отклонением ≈ 0.001) можно получить, допуская, что β зависит от температуры или что в величину α заметный вклад вносит член с $(T - T_c)^2$. Одновременное допущение существенности в (1) слагаемого с P^6 , зависимости от температуры величины β и нелинейной зависимости $\alpha(T)$ не приводит к заметному улучшению аппроксимации результатов оптических и магниторезонансных исследований в окрестности 420 К, а тем более данных, полученных из электрических измерений (рис. 1).

3. Аномалия при 420 К

Из рис. 1 хорошо видно, что температурная зависимость спонтанной поляризации, определенной из традиционных измерений (как наших, так и авторов [3]) полевой зависимости переключенного заряда (изменения поверхностного заряда в режиме петли гистерезиса), существенно отличается от результатов оптических и магниторезонансных измерений и действительно может быть аппроксимирована отрезками прямых [3].

Поскольку ни оптические, ни магниторезонансные измерения не дают абсолютных значений поляризации, для сравнения с результатами электрических измерений необходима их нормировка. В случае использованного на рис. 1 и 2 нормирования всех измеряемых величин на значение при комнатной температуре различное поведение $P_s^2(T)$ и $b_{43}^2(T)$ не находит разумного объяснения (см. раздел 2). В связи с этим можно предложить нормировку на значения при 420 К (рис. 3), предполагая, что именно в интервале 420–450 К все используемые нами методы наиболее адекватно отражают поведение $P_s^2(T)$ и значения ρ^2 , b_{43}^2 , P_s^2 в этом интервале температур в относительных единицах одинаковы. Сплошная кривая на рис. 3 получена умножением $b_{43}^2(T)$ (штриховая кривая) на постоянный коэффициент для наилучшего описания экспериментального поведения ρ^2 , b_{43}^2 , P_s^2 в интервале температур 420–450 К.

Наблюдаемое отклонение результатов электрических измерений от гипотетического поведения $P_s^2(T)$ (сплошная кривая на рис. 3) может быть обусловлено эффектом неполного переключения в приповерхностном слое, вызванным наличием остаточных деполяризующих полей [16,17] (такое переключение существует наряду с неполным объемным переключением).

Наличие собственного диэлектрического слоя (зазора) на поверхности сегнетоэлектриков [18] не позволяет полностью скомпенсировать деполяризующие поля за счет внешнего экранирования (перераспределения зарядов на электродах). Величина остаточного деполяризующего поля E_{rd} определяется соотношением толщины

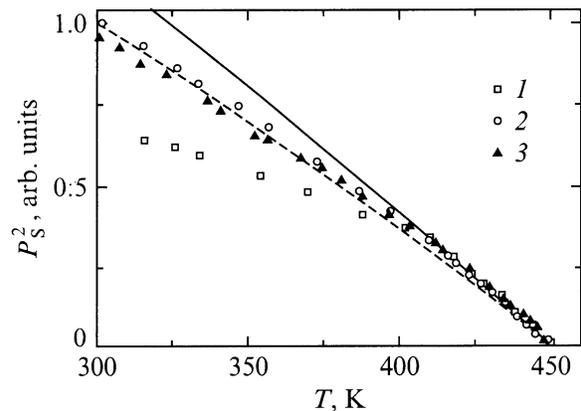


Рис. 3. Температурная зависимость квадрата спонтанной поляризации, определенного различными методами. 1 — из электрических измерений, 2 — из данных по величине b_{43} центров Gd^{3+} , 3 — из оптической активности. Нормировка на значения величин при температуре 420 К. Штриховая кривая — результат аппроксимации зависимости $b_{43}^2(T)$ в большом температурном интервале формулой (2). Сплошная кривая получена масштабированием штриховой кривой.

диэлектрического зазора L и толщины образца d [16,19]

$$E_{rd} = (2L/d)(P_s/\varepsilon_L\varepsilon_0), \quad (3)$$

где ε_L — проницаемость диэлектрического зазора.

Остаточное деполяризующее поле может компенсироваться только за счет механизмов "объемного" экранирования: 1) перераспределения объемных носителей заряда; 2) переориентации дефектных диполей; 3) инжекции носителей из электродов через диэлектрический зазор [16]. Соотношение вкладов отдельных механизмов существенно отличается для различных сегнетоэлектриков и зависит от температуры. Нами было экспериментально показано [20], что в PGO даже после объемного экранирования существует поле, стремящееся изменить направление поляризации в приповерхностном слое толщиной порядка $100 \mu m$. Толщина слоя при типичном для PGO преобладании механизма экранирования за счет перераспределения носителей заряда определяется длиной экранирования. Эта особенность должна приводить к приповерхностному переключению поляризации — образованию и росту клиновидных доменов субмикронного сечения [21]. Наличие этих остаточных доменов играет принципиальную роль при переключении в обратном направлении, поскольку позволяет решить проблему образования новых доменов и облегчает образование ступеней на движущихся доменных стенках [16].

Роль эффекта неполного переключения в приповерхностном слое возрастает при понижении температуры за счет увеличения остаточного деполяризующего поля $E_{rd}(T) \sim (T_c - T)^{1/2}$ (в пренебрежении изменением толщины диэлектрического зазора). Очевидно также, что вблизи T_c при сравнительно большой проводимости

размеры остаточных доменов малы и вкладом эффекта можно пренебречь.

Кроме того, из рис. 3 видно, что при понижении температуры наблюдается занижение относительно гипотетической $P_s^2(T)$ (сплошная кривая) величины спонтанной поляризации, полученной из оптических и магниторезонансных измерений. Для понимания этого обратимся к результатам работы [18], в которой показано, что и после экранирования E_{rd} (3) за счет перераспределения носителей заряда в основном объеме сегнетоэлектрика остается электрическое поле, имеющее знак деполяризующего и тем большее по величине, чем ниже температура. Указанное поле будет индуцировать поляризацию, частично компенсирующую P_s . Результирующую среднюю поляризацию, измеряемую оптическими методами и методом ЭПР, можно оценить с помощью выражения

$$P = P_s \frac{2}{\sqrt{3}} \cos \frac{1}{3} \left(\arccos \left\{ \frac{-E/2\beta}{|\alpha/3\beta|^{3/2}} \right\} \right), \quad (4)$$

которое является одним из корней уравнения

$$(4\pi/C)(T - T_C)P + \beta P^3 - E = 0 \quad (5)$$

(где $(4\pi/C)(T - T_C) = \alpha$), актуальным вдали от сегнетоэлектрического перехода и в слабых (по сравнению с деполяризующим) электрических полях. Порядок E в (4), скорее всего, должен быть близок к величине связанного внутреннего поля (поля смещения), экспериментально измеренной в PGO при комнатной температуре в [19] ($1-1.5$ kV/cm). В таких полях выражение (4) с параметрами термодинамического потенциала (1), полученными в разделе 5, приводит лишь к незначительному уменьшению P_s ($\approx 0.1\%$) и не объясняет результатов оптических и магниторезонансных измерений, приведенных на рис. 3. В случае электрических измерений в связи с большим временем внутреннего экранирования [19] этот механизм будет эффективнее.

Таким образом, редукцию при понижении температуры величины P_s , полученной из электрических измерений, качественно можно объяснить совместным действием вышеуказанных механизмов. Для выяснения причин различного поведения $P_s^2(T)$, следующего из оптических и ЭПР-измерений, необходимо дальнейшее исследование температурной зависимости спонтанной поляризации с помощью различных экспериментальных методов на одних и тех же образцах.

4. Высокотемпературные аномалии

Слабый скачок в температурной зависимости параметра b_{20} тригональных центров Gd^{3+} в PGO при $T \sim 640$ К был обнаружен в работе [5]. Этот скачок может быть связан с особенностями, проявляющимися в температурных аномалиях постоянной решетки, проводимости на постоянном токе, диэлектрической проницаемости (~ 570 К) [7], двулучепреломления, ориентации

оптической оси (~ 660 К) [8] и экзоелектронной эмиссии [9]. Для изучения этой особенности мы использовали ЭПР примесных ионов Mn^{2+} , поскольку для них b_{20} на порядок больше [22], чем для центров Gd^{3+} [11].

Тщательные измерения резонансных положений ЭПР спектра Mn^{2+} , проведенные при $B \parallel C_3$ до 660 К, показали практически линейное (без особенностей) изменение b_{20} в параэлектрической фазе. В процессе этих измерений было обнаружено, что при $T > 550$ К "высокополевые крылья" линий всех сверхтонких компонент перехода $1/2 \leftrightarrow 3/2$ одинаково уширяются, тогда как линии других переходов (при $B \parallel C_3$ и $B \perp C_3$) остаются симметричными. Замечено, что наблюдаемое уширение растет с нагреванием.

Детальное исследование поведения спектра ЭПР тригонального центра Gd^{3+} показало, что выше 600 К при $B \parallel C_3$ также происходит несимметричное уширение сигналов (за исключением $1/2 \leftrightarrow -1/2$).

Тщательный анализ возможных причин уширения ЭПР-сигналов привел к выводу, что причиной наблюдаемого эффекта является неконтролируемый градиент температуры в образце. В пользу этого свидетельствует зависимость характера уширения от формы образцов, а также то, что для Mn^{2+} уширение наблюдается только у перехода ($1/2 \leftrightarrow 3/2$), для которого величина $\partial B_{res}/\partial T$ максимальна.

Скорее всего, именно существование неконтролируемого градиента температуры, приводящего к искажению формы линии и, следовательно, к погрешности в определении резонансного положения, позволило авторам [5] сделать заключение о дополнительной особенности в температурной зависимости резонансных положений ЭПР-сигналов Gd^{3+} в PGO выше T_C .

5. Поляризация PGO в электрическом поле

С целью подтверждения рода сегнетоэлектрического перехода в PGO были получены температурные зависимости поляризации в электрическом поле путем измерения разности резонансных положений сигналов перехода $1/2 \leftrightarrow 3/2$ центров Gd^{3+} (при $\theta = 63^\circ$, $\varphi = 0^\circ$), образующих доменный дублет в сегнетофазе (рис. 4). Зависимости для различных полей определялись на разных образцах, поскольку при повторном цикле измерений наблюдалась их заметная деградация.

Приложение электрического поля приводит к появлению значительной поляризации при температурах выше точки сегнетоэлектрического перехода [23]. Следует отметить, что и в отсутствие внешнего электрического поля имеется заметный "хвост поляризации" в параэлектрической фазе.

Кривые на рис. 4 представляют результат аппроксимации экспериментальных точек, измеренных выше 420 К, характерной для фазовых переходов второго рода зависимостью (5) с параметрами $C = 6600$ К,

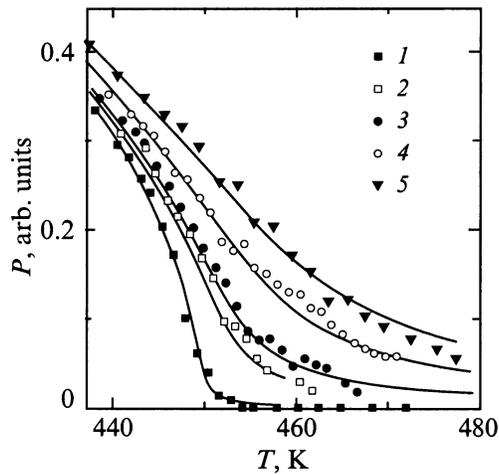


Рис. 4. Температурное поведение поляризации PGO в электрическом поле. $E, \text{kV/cm}$: 1 — 0, 2 — 2.5, 3 — 4, 4 — 10, 5 — 17.5. Кривые — аппроксимация выражением (5).

$\beta = 0.94 \cdot 10^{-9} (\text{esu/cm}^2)^{-2}$. Поскольку ни оптические, ни магниторезонансные измерения не дают абсолютных значений поляризации, параметры рассчитаны из значения $P_s(295) \text{ K} = 4.8 \mu\text{C/cm}^2$ [3].

”Хвост поляризации” в парафазе, наблюдаемый без внешнего электрического поля (нижняя кривая на рис. 4), можно отнести на счет связанного внутреннего поля напряженностью 0.18 kV/cm , величина которого с учетом разницы температур неплохо согласуется с результатами [19].

Авторы признательны Е.Л. Румянцеву и А.Е. Никифорову за участие в обсуждении результатов и А.В. Кукушкину за предоставленные экспериментальные данные.

Список литературы

- [1] Y.J. Iwata. Phys. Soc. Jap. **43**, 961 (1977).
- [2] M.I. Kay, R.E. Newnham, R.W. Wolfe. Ferroelectrics **9**, 1 (1975).
- [3] H. Iwasaki, S. Mjyazawa, H. Koizumi, K. Sugii, N. Niizeki. J. Appl. Phys. **43**, 4907 (1972).
- [4] В.Н. Гаврилов, А.Г. Захарьянц, Э.В. Золотоябко, Е.М. Иолин, А.Г. Малоян, А.В. Муромцев. ФТТ **25**, 10 (1983).
- [5] Е.Л. Румянцев, В.А. Важенин, М.С. Гольдштейн. ФТТ **21**, 8, 2522 (1979).
- [6] В.В. Демьянов, В.Д. Сальников. ФТТ **16**, 12, 3626 (1974).
- [7] А.А. Буш, Ю.Н. Веневцев. Изв. АН СССР. Неорган. материалы **17**, 2, 302 (1981).
- [8] M. Malinowski, A. Pietraszko, M. Polomska. Phys. Stat. Sol. (a) **41**, K55 (1977).
- [9] K.H. Germann, W. Mueller-Lierheim, H.H. Otto, T. Suski. Phys. Stat. Sol. (a) **35**, K165 (1976).
- [10] Г.И. Розенман, Е.И. Бойкова. Кристаллография **23**, 644 (1978).
- [11] А.Н. Бабушкин. Автореф. канд. дис. Уральский государственный университет, Свердловск (1986).

- [12] В.А. Важенин, Ю.А. Шерстков, К.М. Золотарева. ФТТ **17**, 8, 2485 (1975).
- [13] О.Г. Влох. Явления пространственной дисперсии в параметрической кристаллооптике. Вища шк., Изд-во Львов. ун-та, Львов (1984). 156 с.
- [14] А.Е. Никифоров, А.И. Кроткий, В.А. Важенин, Ю.М. Карташев. ФТТ **21**, 10, 2900 (1979).
- [15] В.А. Важенин, К.М. Стариченко. Квантовая химия и радиоспектроскопия твердого тела. Препринт Институт химии УНЦ АН СССР. Свердловск (1984). С. 23.
- [16] V.Ya. Shur. Ferroelectric Thin Films: Synthesis and Basic Properties. Ferroelectricity and Related Phenomena series/ Ed. C.A. Paz de Araujo, J.F. Scott, G.W. Taylor. Gordon & Breach Science Publ. (1996). V. 10. Ch. 6. P. 153–192.
- [17] V.Ya. Shur, E.L. Rumyantsev. Ferroelectrics **191**, 319 (1997).
- [18] В.М. Фридкин. Сегнетоэлектрики-полупроводники. Наука, М. (1976). 408 с.
- [19] В.Я. Шур, Ю.Л. Попов, Н.В. Коровина. ФТТ **26**, 3, 781 (1984).
- [20] В.Я. Шур, А.Л. Груверман, Н.В. Коровина, М.З. Орлова, Л.В. Шерстобитова. ФТТ **30**, 1, 299 (1988).
- [21] V. Janovec. Czechosl. J. Phys. **9**, 4, 468 (1959).
- [22] В.А. Важенин, А.Д. Горлов, А.П. Потапов. ФТТ **28**, 7, 2043 (1986).
- [23] A.E. Devonshire. Phil. Mag. Suppl. **3**, 10, 85 (1954).