

## Поведение сегнетоэлектрика скандотанталата свинца в переменном электрическом поле

© Л.С. Камзина, Н.Н. Крайник

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

(Поступила в Редакцию 16 марта 2001 г.)

Диэлектрическими и оптическими методами изучено поведение неупорядоченного сегнетоэлектрика скандотанталата свинца (степень упорядочения  $s = 0.8$ ) в области спонтанного сегнетоэлектрического перехода в переменных электрических полях. Обнаружено два разных типа диэлектрической нелинейности. В полях, больших  $2 \text{ kV/cm}$ , нелинейность обусловлена индуцированными поляризационными эффектами и макростерезисным поведением, в то время как в малых полях нелинейность, вероятнее всего, связана с динамикой доменных стенок и/или межфазных границ.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 01-02-17801).

Среди большого числа неупорядоченных сегнетоэлектриков со структурой перовскита особое место занимают соединения типа  $\text{PbB}'_{1/2}\text{B}''_{1/2}\text{O}_3$ , которые помимо типичного релаксорного поведения, обнаруживают при температурах ниже максимума диэлектрической проницаемости еще и спонтанный переход между сегнетоэлектрическим и релаксорным состояниями в отсутствие электрического поля. Степень размытия фазового перехода между сегнетоэлектрической и параэлектрической фазами зависит от степени упорядочения ионов  $\text{B}'$  и  $\text{B}''$  ( $s$ ) в октаэдрических положениях в решетке. К таким соединениям относятся некоторые составы керамик PLZT [1,2], а также монокристаллы и керамика скандотанталата свинца  $\text{PbSc}_{1/2}\text{Ta}_{1/2}\text{O}_3$  (PST) [3] и скандониобата свинца  $\text{PbSc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$  (PSN) [4]. В последних двух веществах, изменяя температурные условия выращивания монокристаллов или проводя соответствующую термообработку уже выращенных образцов, удается менять степень упорядочения ионов  $\text{B}'$  и  $\text{B}''$  ( $s$ ). В веществах с дальним порядком ( $s \sim 1$ ) наблюдается четкий сегнетоэлектрический фазовый переход 1-го рода, отсутствует промежуточная релаксорная фаза, а следовательно, отсутствуют и все основные черты, присущие релаксорным соединениям. По мере уменьшения  $s$  температурная область существования релаксорного состояния увеличивается, начинают проявляться типичные черты релаксорного поведения, но спонтанный фазовый переход остается даже в разупорядоченных материалах. В частично упорядоченной PST керамике, как показано в работе [5], релаксорное состояние захватывает область температур  $\sim 150^\circ\text{C}$  и простирается вплоть до температуры  $170^\circ\text{C}$ . Из данных другой работы следует [6], что чистая параэлектрическая фаза существует только выше  $400^\circ\text{C}$ . Следовательно, в таких веществах имеется возможность связать обычное сегнетоэлектрическое и релаксорное поведение в одном и том же соединении без приложения каких-либо внешних воздействий, а также проследить взаимосвязь между ними при приложении постоянных и переменных электрических полей.

Наличие спонтанного сегнетоэлектрического перехода 1-го рода в кристаллах PST подтверждалось рядом диэлектрических и оптических измерений. Так, наблюдалось резкое падение диэлектрической проницаемости при некоторой температуре ( $T_d$ ) при охлаждении образца ниже температуры максимума  $\varepsilon$  [1], отсутствовала частотная зависимость диэлектрических параметров в температурной области непосредственно ниже  $T_d$  [5], наблюдалась аномалия теплоты перехода и двойные петли диэлектрического гистерезиса выше температуры спонтанного перехода  $T_d$  [3,7]. При измерении малоуглового рассеяния света (МРС) в стехиометрических кристаллах PST с разной степенью упорядочения ионов при температуре  $T_d$  наблюдался аномально узкий пик интенсивности, свидетельствующий о перколяционной природе спонтанного перехода [8].

Следует заметить, что все эти необычные свойства характерны только для стехиометрических составов PST и PSN. В работе [4] была предпринята попытка изучить влияние вакансий по свинцу на существование спонтанного сегнетоэлектрического перехода в керамике PST. Было показано, что беспорядок в расположении ионов  $\text{Sc}^{3+}$  и  $\text{Ta}^{5+}$  сам по себе не препятствует спонтанному сегнетоэлектрическому переходу в разупорядоченных соединениях и только определенное число вакансий по свинцу может подавлять спонтанный переход и приводить к чисто релаксационному поведению.

В последнее время появилось достаточно много работ по изучению влияния постоянного электрического поля на характер спонтанного фазового перехода и релаксорное поведение в подобных соединениях. Этот интерес связан с тем, что электрическое поле оказывает разное влияние на эти состояния, а также изменяет однородность и стабильность сегнетоэлектрического состояния. Было показано, что температура спонтанного сегнетоэлектрического перехода  $T_d$  линейно повышается с увеличением амплитуды поля в практически упорядоченных образцах PST и PSN. Эта зависимость несколько отклоняется от линейной в неупорядоченных образцах [5,9,10].

Постоянное электрическое поле уменьшает температурный интервал существования релаксационной фазы.

Однако для полного понимания динамики полярных областей, природы релаксационного поведения, а также механизмов диэлектрической нелинейности и ее связи с кристаллической структурой требуются эксперименты в переменных электрических полях разной частоты и амплитуды. В литературе в основном приводятся данные о влиянии амплитуды переменного поля для граничных случаев: либо для слаборазупорядоченных соединений с четким фазовым переходом [11], либо для сильно-разупорядоченных веществ без дальнего порядка [1]. Достаточно хорошо изучено поведение типичного релаксатора магнониобата свинца (PMN) [12–14] в переменных полях, а также обычных сегнетоэлектриков с нормальной доменной структурой. В сегнетоэлектриках с четким фазовым переходом процессы переключения поляризации имеют место в достаточно больших полях, и петля диэлектрического гистерезиса не индуцируется до тех пор, пока амплитуда переменного поля не превысит величину коэрцитивного поля. В релаксационных соединениях диэлектрическая проницаемость системы уже в небольших электрических полях обнаруживает сильную зависимость от амплитуды переменного поля, связанную в первую очередь с динамикой межфазных границ полярных областей [15].

Диэлектрическая нелинейность в веществах, занимающих промежуточное положение между нормальными сегнетоэлектриками и релаксаторами, практически не изучалась за исключением работы [1], в которой исследовались изменения диэлектрической нелинейности в керамике PLZT, связанные с изменением содержания La.

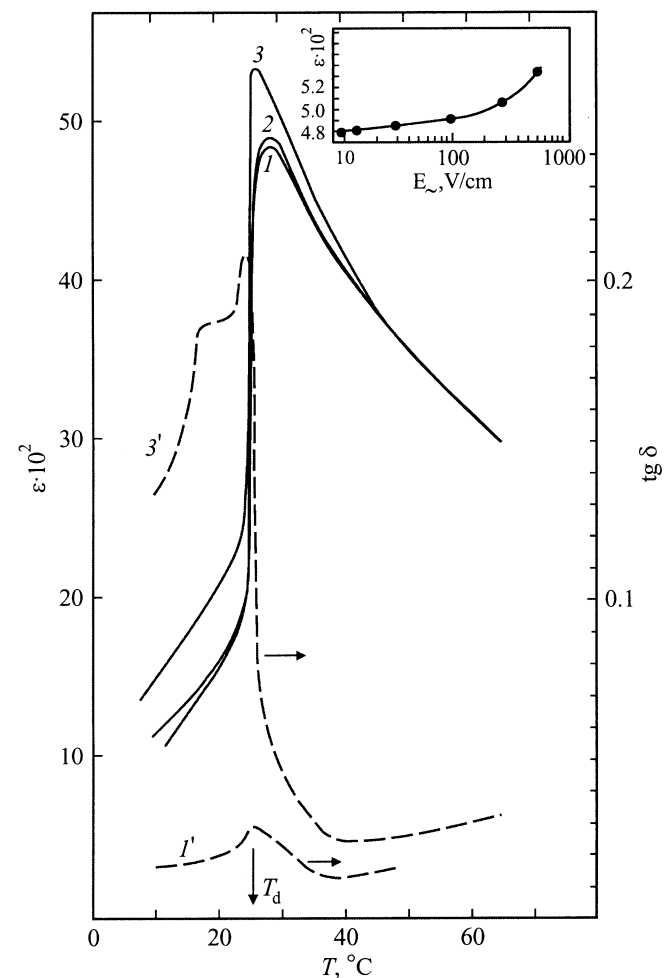
В данной работе изучено влияние амплитуды переменного электрического поля на диэлектрический отклик стехиометрических неупорядоченных кристаллов PST вблизи температуры спонтанного сегнетоэлектрического перехода и в промежуточной фазе с целью выяснения, какой из механизмов переключения поляризации является преобладающим и как он связан с изменением природы релаксирующих элементов.

## 1. Методика эксперимента и исследуемые образцы

Диэлектрическая проницаемость и  $\operatorname{tg} \delta$  кристаллов PST (степень упорядочения  $s = 0.8$ ,  $T_d = 24^\circ$ ,  $T_{\max \varepsilon} = 28^\circ\text{C}$ ) измерялись вдоль кристаллографического направления  $\langle 100 \rangle$  на частоте 1 kHz при нагревании от 0 до  $70^\circ\text{C}$  со скоростью  $1^\circ\text{C}/\text{min}$ . Амплитуда переменного измерительного поля менялась от 1 до 600 V/cm. Оптическое пропускание и малоугловое рассеяние света исследовались на частоте 50 Hz в том же температурном интервале при приложении переменного электрического поля до 4 kV/cm.

## 2. Экспериментальные результаты и обсуждение

На рис. 1 представлены температурные зависимости диэлектрической проницаемости (кривые 1–3) и тангенса угла диэлектрических потерь (кривые 1', 3') для стехиометрического кристалла PST при разных амплитудах измерительного поля. Из рисунка видно, что с увеличением амплитуды измерительного поля до 600 V/cm наблюдается незначительное смещение  $T_{\max}$  в сторону низких температур ( $\sim 2^\circ\text{C}$ ) и возрастание величины  $\varepsilon$  в максимуме (вставка на рис. 1). В области полей до 100 V/cm максимальная величина  $\varepsilon$  остается практически неизменной, и только в больших полях наблюдается нелинейная зависимость  $\varepsilon_{\max}$  от амплитуды переменного поля. В поле 600 V/cm изменения максимальной величины  $\varepsilon$  составляют  $\sim 10\%$ . В области спонтан-



**Рис. 1.** Температурные зависимости диэлектрической проницаемости ( $\varepsilon$ ) (1–3) и тангенса угла диэлектрических потерь ( $\operatorname{tg} \delta$ ) (1', 3') для кристалла PST ( $s = 0.8$ ) при разных амплитудах переменного измерительного поля  $E$ , V/cm: 1, 1' — 1, 2 — 125, 3, 3' — 600. Частота переменного поля 1 kHz. На вставке: зависимость максимальной величины  $\varepsilon$  от амплитуды переменного поля.

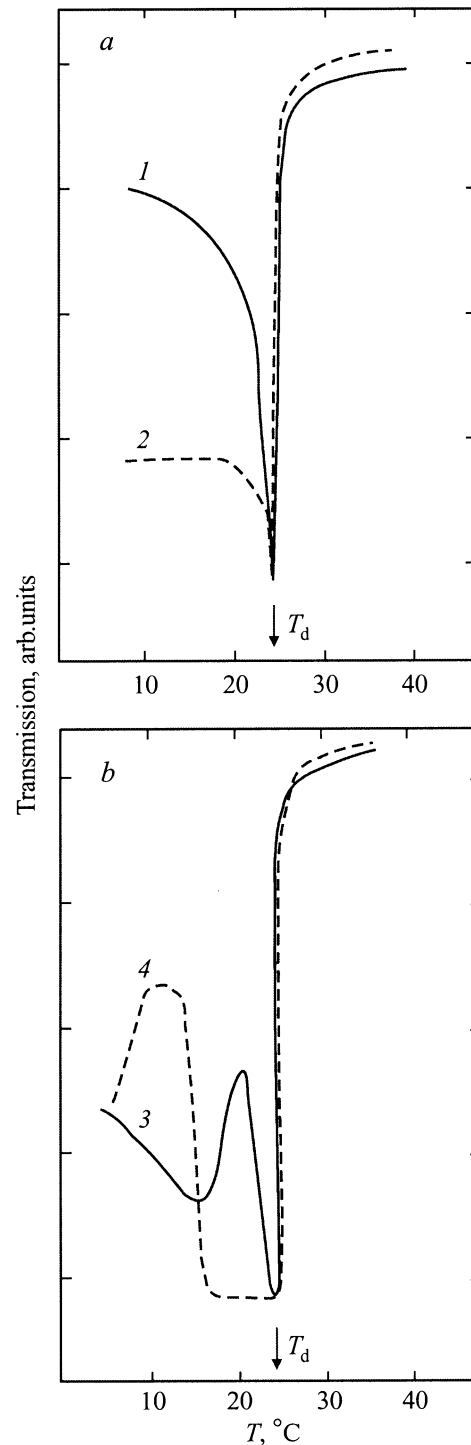
ного фазового перехода  $T_d$  температурные зависимости  $\epsilon$  совпадают в исследуемом интервале полей (кривые  $1'-3'$ ). Наблюдаемая нелинейность в исследуемом кристалле PST существенно ниже, чем в классическом релаксоре PMN [14]. В исследуемом кристалле степень упорядочения  $s$  составляет 80%, следовательно, только 20% объема вещества остается разупорядоченным, что и приводит к значительно меньшей нелинейности. Увеличение амплитуды переменного поля сдвигает температуру максимума  $\epsilon$  в сторону низких температур, оставляя неизменным положение спонтанного сегнетоэлектрического перехода в пределах точности измерений. Это подтверждается температурными зависимостями  $\text{tg } \delta$  (кривые  $1', 3'$  на рис. 1). Положение максимума  $\text{tg } \delta$  соответствует температуре перехода  $T_d$  и не зависит от амплитуды измерительного поля в исследуемом интервале полей.

Как видно из рис. 1, в кристалле PST температуры спонтанного фазового перехода и максимума  $\epsilon$  находятся достаточно близко к друг другу, причем известно, что чем больше степень упорядочения ионов, тем меньше температурный интервал между ними. Кроме того, аномалия  $\epsilon$  при спонтанном фазовом переходе выражена нечетко, наблюдается только резкое падение  $\epsilon$  при охлаждении вещества, поэтому только диэлектрических измерений недостаточно для получения наглядной картины влияния переменного электрического поля на вид и положение этих аномалий.

В наших предыдущих работах [8,9] было показано, что спонтанный фазовый переход в этих кристаллах проходит по перколяционному типу, следовательно, средний размер кластера новой фазы на пороге протекания стремится к размеру образца, при этом переходе образуется крупномасштабная неоднородная структура, фазовый переход сопровождается появлением аномально узких пиков интенсивности МРС и как следствие минимумом оптического пропускания.

На рис. 2, *a*, *b* представлены температурные зависимости оптического пропускания, снятые на частоте 50 Hz, для того же кристалла PST, на котором производились диэлектрические измерения. Видно, что положение минимума оптического пропускания соответствует температуре  $T_d$  и в полях  $0 < E < 2 \text{ kV/cm}$  практически не обнаружено зависимости этой температуры от величины электрического поля (кривые 1,2 на рис. 2, *a*). При увеличении напряженности переменного поля свыше  $2 \text{ kV/cm}$  минимальное пропускание, свидетельствующее об образовании крупномасштабной структуры, захватывает все более широкую область температур и при  $E = 4 \text{ kV/cm}$  минимальное пропускание начинает наблюдаться уже при температурах ниже  $T_d$  и захватывает область температур  $\sim 8^\circ\text{C}$  (кривые 3, 4 на рис. 2, *b*).

Обсудим полученные результаты. Чтобы ответить на вопрос, с каким механизмом связана наблюдаемая нелинейность в больших и малых полях, рассмотрим петли



**Рис. 2.** Зависимость оптического пропускания от температуры для кристалла PST при разных амплитудах переменного электрического поля  $E$ , kV/cm: 1 — 0, 2 — 1 (*a*); 3 — 2, 4 — 4 (*b*). Частота переменного поля 50 Hz.

диэлектрического гистерезиса для керамических образцов PST [3]. При температурах  $T < T_d$  в разупорядоченной керамике PST наблюдается обычная петля гистерезиса с небольшой коэрцитивной силой ( $\sim 4 \text{ kV/cm}$ ). По мере приближения к температуре спонтанного сег-

нетоэлектрического перехода коэрцитивная сила будет уменьшаться. В промежуточной релаксорной фазе при температурах немного выше  $T_d$  для стехиометрических разупорядоченных образцов PST наблюдаются четко выраженные двойные петли диэлектрического гистерезиса, подтверждающие наличие фазового перехода 1-го рода. Аналогичные петли наблюдаются и в наших кристаллах PST. Из данных работы [3] следует, что в небольших полях напряженностью до 1 кВ/см в релаксорном состоянии при  $T > T_d$  зависимость  $P-E$  практически линейная, следовательно, наблюдаемая в наших кристаллах нелинейность в диэлектрическом отклике в полях до 1 кВ/см (вставка на рис. 1), скорее всего, связана с динамикой доменных или межфазных состояний, а не с гистерезисным поведением, возникающим под действием электрического поля.

Характер нелинейности меняется с увеличением напряженности переменного поля. При температурах немного ниже  $T_d$  поле 2 кВ/см (кривая 3 на рис. 2) достаточно для индуцирования макроскопической поляризации и возникновения макродоменной структуры в узком температурном интервале ( $\sim 2^\circ\text{C}$ ), что и приводит к минимальному пропусканию. Увеличение поля до 4 кВ/см (кривая 4 на рис. 2, *b*) расширяет температурный интервал существования макродоменной структуры и макроскопической поляризации под действием поля до  $8^\circ\text{C}$ .

Таким образом, проведенные в данной работе диэлектрические и оптические исследования стехиометрических неупорядоченных монокристаллов PST ясно указывают на два разных типа диэлектрической нелинейности в этих кристаллах. Один тип наблюдается в полях до 2 кВ/см и, скорее всего, связан с динамикой доменных стенок и/или межфазных границ, другой — с индуцированными поляризационными эффектами и макрогистерезисным поведением. Поведение доменных процессов вблизи  $T_d$  в переменных полях требует дальнейших исследований.

## Список литературы

- [1] Q. Tan, D. Viehland. Phys. Rev. **B53**, 21, 14 103 (1996).
- [2] O. Bidault, N. Manguy, B. Dkhil. Ferroelectrics **240**, 1–4, 191 (2000).
- [3] F. Chu, N. Setter, A.K. Tagantsev. J. Appl. Phys. **74**, 8, 5129 (1993).
- [4] F. Chu, I.M. Reaney, N. Setter. J. Appl. Phys. **77**, 4, 1671 (1995).
- [5] F. Chu, C.R. Fox, N. Setter. J. Am. Ceram. Soc. **81**, 6 1577 (1998).
- [6] Л.С. Камзина, Н.Н. Крайник, Л.М. Сапожникова, И.С. Бараш, Н.В. Зайцева. Письма в ЖТФ, **14**, 19, 1760 (1988).
- [7] F. Chu, I.M. Reaney, N. Setter. J. Appl. Phys. **78**, 7, 1947 (1995).
- [8] Л.С. Камзина, А.Л. Корженевский. Письма в ЖЭТФ **50**, 3, 146 (1989).
- [9] Л.С. Камзина, Н.Н. Крайник. ФТТ **42**, 1, 136 (2000).
- [10] Л.С. Камзина, Н.Н. Крайник. ФТТ **42**, 9, 1664 (2000).
- [11] S. Li, W. Cao, L.E. Cross. J. Appl. Phys. **69**, 7219 (1991).
- [12] A.K. Tagantsev, A.E. Glazounov. Phys. Rev. **B57**, 1, 18 (1998).
- [13] A.E. Glazounov, A.K. Tagantsev, A.J. Bell. Phys. Rev. **B53**, 17, 11 281 (1996).
- [14] D. Vieland, M. Wittig, L.E. Cross. Philos. Mag. **A64**, 835 (1991).
- [15] A.E. Glazounov, A.K. Tagantsev, A.J. Bell. Ferroelectrics **184**, 217 (1996).