

## Индуцированное электрическим полем двупреломление в монокристаллах твердых растворов $\text{Pb}_{0.94}\text{Ba}_{0.06}\text{Sc}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ (PBSN-6)

© Л.С. Камзина\*, И.П. Раевский

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

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

(Поступила в Редакцию 24 июня 2004 г.)

Исследована температурная зависимость двупреломления, индуцированного электрическим полем, в релаксорах PBSN-6. Показано, что двупреломление, измеренное при разных режимах приложения электрического поля, имеет ряд особенностей, не характерных для поведения двупреломления в обычных релаксорах, а именно дополнительные аномалии при охлаждении и нагреве образца в электрическом поле, уменьшение ширины температурного гистерезиса с увеличением напряженности электрического поля, отсутствие насыщения двупреломления (невозможность достичь монокристаллического состояния образца за время проведения эксперимента) при низких температурах в полях до 3 кВ/см. Полученные результаты объясняются неоднородностью кубической параэлектрической релаксорной фазы, связанной с сосуществованием в ней разного сорта полярных областей, обладающих различными размерами и свойствами.

Работа выполнена при поддержке Программы ОФН РАН и гранта РФФИ 05-02-17835.

В последние годы стали интенсивно исследоваться соединения, в которых наряду с релаксорными свойствами наблюдаются и свойства, присущие нормальному сегнетоэлектрику. К таким материалам относятся соединения  $\text{PbSc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$  (PSN),  $\text{PbSc}_{1/2}\text{Ta}_{1/2}\text{O}_3$  (PST) с разной степенью упорядочения ионов [1,2] и ряд керамик типа PLZT [3,4]. Интерес обусловлен как чисто научными соображениями, так и возможностью применения этих материалов в электрострикционных актюаторах, акустических сенсорах и пьезоэлектрических приемниках.

Получить в соединениях PSN и PST устойчивое релаксорное поведение, подобно наблюдаемому в классическом релаксоре магнониобате свинца (PMN), не удается даже при полном разупорядочении ионов Sc и Nb (Ta), и даже в практически разупорядоченных соединениях при температурах ниже максимума диэлектрической проницаемости происходит спонтанный фазовый переход (СФП) из релаксорного (микродоменного) состояния в макродоменное сегнетоэлектрическое состояние [5]. Обычный путь получения стабильного релаксорного состояния в подобных соединениях заключается в создании добавочного беспорядка в подрешетке ионов свинца, а именно в замене ионов свинца ионами бария [6,7].

В работах [6,7] показано, что увеличение содержания бария до 6 mol.% привело к исчезновению СФП в этих соединениях и „замораживанию“ релаксорного состояния. При температурах на 40–50°С ниже максимума  $\epsilon$  в отсутствие электрического поля на температурных зависимостях  $\epsilon$  и оптического пропускания уже не было обнаружено никаких аномалий [8], сопутствующих СФП, но макродоменная сегнетоэлектрическая фаза в этих соединениях может быть индуцирована сравнительно небольшими электрическими полями. На основании проведенных диэлектрических и оптических исследований авторы работ [8,9] пришли к выводу, что эта область концентраций ионов Ва является фактически морфотропной

областью, где сосуществуют кубическая релаксорная и ромбоэдрическая макродоменная сегнетоэлектрическая фазы.

Сосуществование фаз в этих соединениях привело к ряду особенностей, не характерных ни для чисто релаксорного поведения, ни для нормального сегнетоэлектрика. Так, в отсутствие электрического поля при температурах ниже максимума диэлектрической проницаемости в кубической неполярной матрице кристалла обнаружены спонтанно-поляризованные области сегнетоэлектрической фазы, размеры которых сравнимы с длиной волны света (не менее  $\sim 10^4 \text{ \AA}$ ), причем размеры и число этих нанодоменов растут с уменьшением температуры [9]. Это отличает релаксорное состояние соединений PBSN-6 от классического релаксорного состояния, в котором размеры нанодоменов существенно не увеличиваются и двупреломление не возникает вплоть до температур жидкого азота. Поскольку объем областей ромбоэдрической фазы в PBSN-6 невелик (при  $-20^\circ\text{C}$  он составлял  $\sim 30\%$ ), фазовый переход в макродоменное состояние не происходил во всем кристалле, и двупреломление ( $\Delta n$ ) изменялось с понижением температуры не скачком, а плавно, по мере увеличения объема сегнетоэлектрической фазы [9].

Другой особенностью соединений PBSN-6 является наличие в параэлектрической релаксорной фазе помимо спонтанно-поляризованных областей, обладающих СФП, еще таких неполярных областей, в которых критическое поле, необходимое для индуцирования сегнетоэлектрической фазы, очень мало, и даже небольшие внутренние электрические поля могут при охлаждении кристалла индуцировать сегнетоэлектрический фазовый переход в этих областях. Эти наблюдаемые особенности привели к тому, что в соединениях PBSN-6 имеется несколько температур, при которых наблюдаются аномалии физических свойств: температура максимума  $\epsilon$

$T_{\max} \cong 48-50^\circ\text{C}$ , зависящая от частоты; температура Фогеля–Фулчера  $T_f \sim 20-23^\circ\text{C}$ , интерпретируемая как температура статического „замораживания“ электрических диполей и перехода в состоящие дипольного стекла;  $T_{ds} \sim 22-25^\circ\text{C}$ , соответствующая температуре деполяризации областей с СФП; и  $T_{dr} \sim 30-32^\circ\text{C}$  — температура деполяризации нанобластей, в которых при охлаждении в электрическом поле индуцируется сегнетоэлектрическая фаза.

Для лучшего понимания природы процессов, происходящих в области этих специфических температур, в настоящей работе будет изучено температурное поведение индуцированного электрическим полем двупреломления.

Немногочисленные экспериментальные работы, за исключением работы [8], касались в основном исследования диэлектрических свойств PBSN. Однако наблюдаемые аномалии были не всегда четко выражены, что представляло определенные трудности для их обнаружения. Более чувствительными являются оптические методы исследования кристаллов (оптическое пропускание (ОП), малоугловое рассеяние света (МРС), двупреломление ( $\Delta n$ )), особенно для изучения процессов, связанных с изменением размеров неоднородностей. Если при фазовом переходе меняется размер оптических неоднородностей, будут меняться не только рассеяние света и оптическое пропускание, но и двупреломление. Рассеяние зависит от отношения размера рассеивающей частицы ( $a$ ) к длине волны света ( $\lambda$ ). Если это отношение мало, интенсивность рассеянного света невелика, образец будет практически прозрачным и в кубической фазе  $\Delta n$  отсутствует. Оптические методы были успешно применены для изучения фазовых переходов в релаксорах. Существование полярных нанобластей в кубической неполярной матрице является одной из причин релаксорного поведения. Если размер этих нанобластей меняется незначительно при фазовом переходе, оставаясь меньше  $\lambda$ , никаких изменений в  $\Delta n$  не должно происходить.

## 1. Выращивание монокристаллов и методика эксперимента

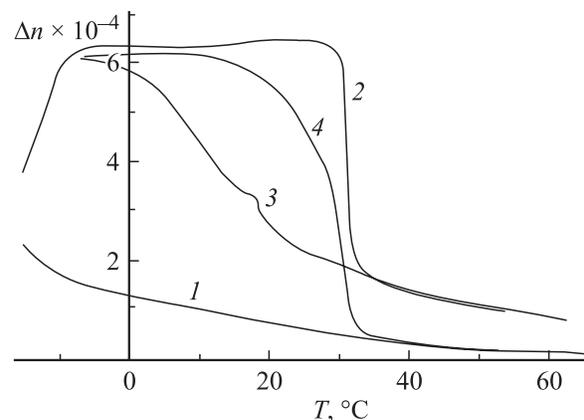
Монокристаллы PBSN-6 были выращены методом массовой кристаллизации. Методика выращивания, а также рентгеновские и диэлектрические исследования этих кристаллов описаны в работах [6,7]. Выращенные кристаллы были однородными по составу и имели форму пластин с гранями типа  $\{100\}$ . Чтобы не вносить дополнительных напряжений, все измерения проводились на образцах, не подвергавшихся механической обработке. Постоянное электрическое поле прикладывалось в направлении  $[100]$ , свет распространялся в направлении  $[001]$ . Использовались разные режимы приложения электрического поля: охлаждение без поля („zero field cooling“ — ZFC), нагрев без поля („zero field heating“ — ZFH), нагрев в поле после охлаждения без

поля („field heating after ZFC“ — FHaZFC), охлаждение в поле (FC), нагрев в поле после охлаждения в поле (FHaFC) и нагрев без поля после охлаждения в поле (ZFHaFC). После каждого приложения поля образцы перед каждым новым изменением прогревались при температуре  $150^\circ\text{C}$  в течение 0.5 часа. Для получения воспроизводимых результатов и исключения эффекта диэлектрического старения, который сильно выражен в кристаллах PBSN-6 [7], диэлектрические и оптические измерения проводились непосредственно после отжига образцов. Скорость изменения температуры образца варьировалась от 2 до  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ .

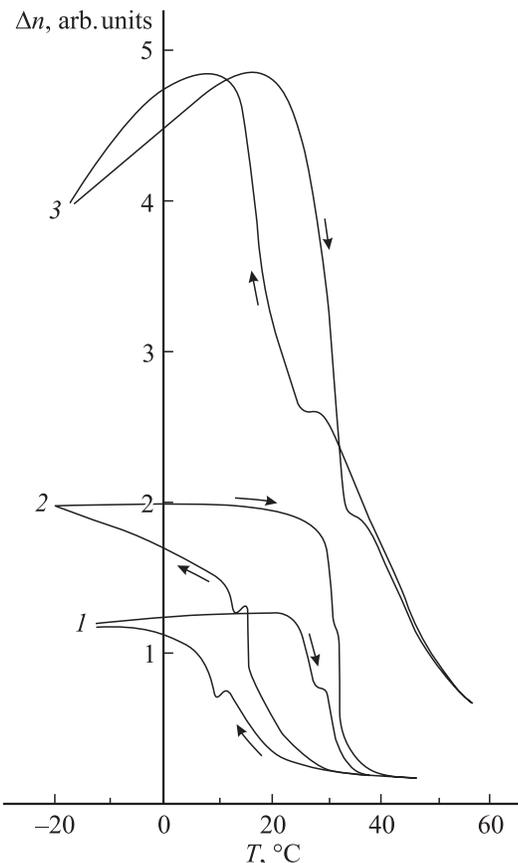
Для оптических измерений использовался He-Ne лазер. Двупреломление образца  $\Delta n$  определялось из соотношения  $I = I_0 \sin^2 \pi \Delta n d / \lambda$ , где  $I_0$  — интенсивность падающего света,  $I$  — интенсивность света, прошедшего через образец, находящийся между двумя скрещенными поляризаторами, причем оптическая ось образца составляла  $45^\circ$  к направлению поляризации падающего света,  $\lambda = 632.8 \text{ nm}$  — длина волны света,  $d$  — толщина.

## 2. Экспериментальные результаты и обсуждение

На рис. 1 представлены температурные зависимости двупреломления для кристалла PBSN-6 при разных режимах приложения электрического поля напряженностью  $1 \text{ kV}/\text{cm}$  в соответствии со следующим циклом: ZFC  $\rightarrow$  FHaZFC  $\rightarrow$  FC  $\rightarrow$  ZFHaFC. В отличие от кристаллов PMN и 0.9PMN-0.1PT, в которых в отсутствие электрического поля  $\Delta n$  практически равно нулю вплоть до низких температур [10],  $\Delta n$  в PBSN-6 в режиме ZFC (кривая 1) несколько увеличивается с уменьшением температуры за счет существования областей с СФП. В режиме FHaZFC (кривая 2)  $\Delta n$  существенно возрастает и проходит через широкий максимум (ширина максимума  $\sim 40^\circ\text{C}$ ). Изменения  $\Delta n$  при этом процессе зависят от скорости изменения температуры образца: чем больше



**Рис. 1.** Температурные зависимости двупреломления  $\Delta n$ , измеренные при разных режимах приложения электрического поля  $E = 1 \text{ kV}/\text{cm}$  для кристалла PBSN-6: ZFC (1), FHaZFC (2), FC (3), ZFHaFC (4).



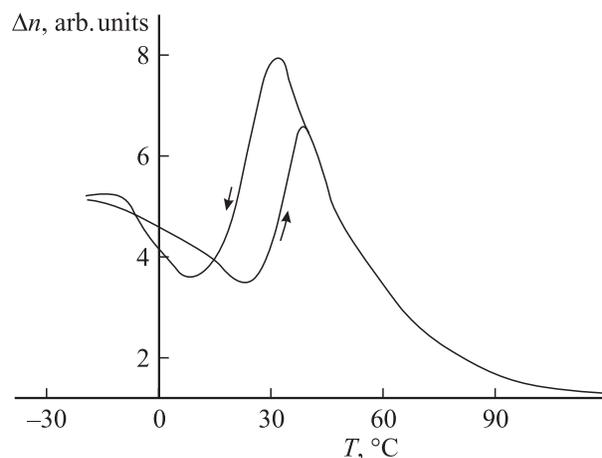
**Рис. 2.** Температурные зависимости двупреломления  $\Delta n$  для монокристалла PBSN-6, измеренные в режимах охлаждения и нагревания в разных электрических полях  $E$ , kV/cm: 0.7 (1), 1 (2), 1.5 (3).

скорость изменения температуры, тем меньше область существования индуцированной сегнетоэлектрической фазы и, следовательно, меньше ширина максимума  $\Delta n(T)$ . Разница в температурном ходе  $\Delta n$ , измеренном в режимах ZFC и FHaZFC, указывает на то, что процесс FHaZFC является метастабильным процессом. С другой стороны, температурная зависимость  $\Delta n(T)$  в процессе ZFHaFC (кривая 4) обнаруживает нормальное сегнетоэлектрическое поведение, и экстраполяция  $\Delta n \rightarrow 0$  дает температуру деполяризации  $T_d \approx 30-32^\circ\text{C}$ . В чисто релаксорных соединениях, таких как PMN и PLZT, температура Фогеля-Фулчера (температура „замерзания“) совпадает с температурой  $T_d$ , при которой пропадает остаточная поляризация. При этой же температуре расходятся кривые  $\Delta n$ , измеренные в режиме FH (кривая 2) и FC (кривая 3). (Температура  $T_d \approx 30-32^\circ\text{C}$  — режим FH совпадает с температурой деполяризации образца). Одинаковая для всего образца температура  $T_d$  означает, что процесс разрушения макродоменного состояния стал коллективным. Следует заметить, что в исследуемых соединениях PBSN-6, в которых в кубической неполярной матрице содержатся спонтанно-поляризованные области сегнетоэлектрической фазы, температура деполяризации не совпадает с температурой Фогеля-Фулчера.

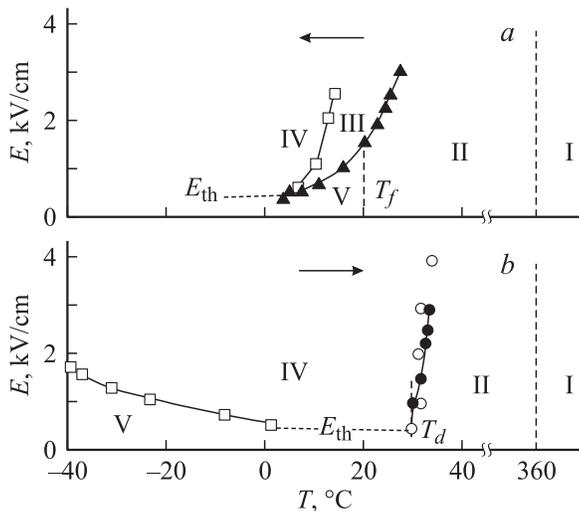
На рис. 2 показано поведение двупреломления в разных электрических полях. Ниже температуры  $T_d$  наблюдается большой температурный гистерезис, индуцированный замерзанием полярных кластеров. Отметим некоторые особенности наблюдаемого гистерезиса. Во-первых, существование двух сортов областей ниже температуры максимума  $\epsilon$  в кубической неполярной матрице кристалла приводит к появлению дополнительных аномалий на кривых двупреломления, полученных в режимах охлаждения и нагрева. Аномалия, наблюдаемая при охлаждении образца FC в районе  $15-19^\circ\text{C}$ , зависящая от напряженности электрического поля, соответствует фазовому переходу из релаксорной в сегнетоэлектрическую фазу в тех областях, в которых напряженности электрического поля достаточно для индуцирования этой фазы. Дальнейшее увеличение  $\Delta n$  связано с переходом в сегнетоэлектрическую фазу небольшой части областей с СФП (кривые 1, 2). Температура индуцированного фазового перехода при охлаждении в электрическом поле повышается с увеличением напряженности электрического поля.

Во-вторых, ширина гистерезиса уменьшается с увеличением напряженности электрического поля (кривые 1-3), что отличает исследуемые образцы от типичных релаксоров, в которых с увеличением напряженности поля гистерезис становится больше. Так, ширина температурного гистерезиса в PBSN-6 в поле  $\sim 0.7\text{ kV/cm}$  составляет  $\sim 16^\circ\text{C}$  (кривая 1), а в поле  $1.5\text{ kV/cm}$  уже  $\sim 10^\circ\text{C}$  (кривая 3). Причина такого поведения  $\Delta n$  окончательно неясна. Она может быть связана как с сосуществованием разного сорта областей в кубической матрице кристалла, так и с возможностью преобразования фазового перехода первого рода, имеющего место в малых полях, в фазовый переход второго рода в больших полях.

В-третьих, отсутствует насыщение  $\Delta n$  при низких температурах в полях до  $3\text{ kV/cm}$  (рис. 2, 3). Наличие насыщения характерно для монокристалла.



**Рис. 3.** Температурные зависимости двупреломления  $\Delta n$  для монокристалла PBSN-6, измеренные в режимах охлаждения и нагревания в электрическом поле  $3\text{ kV/cm}$ .



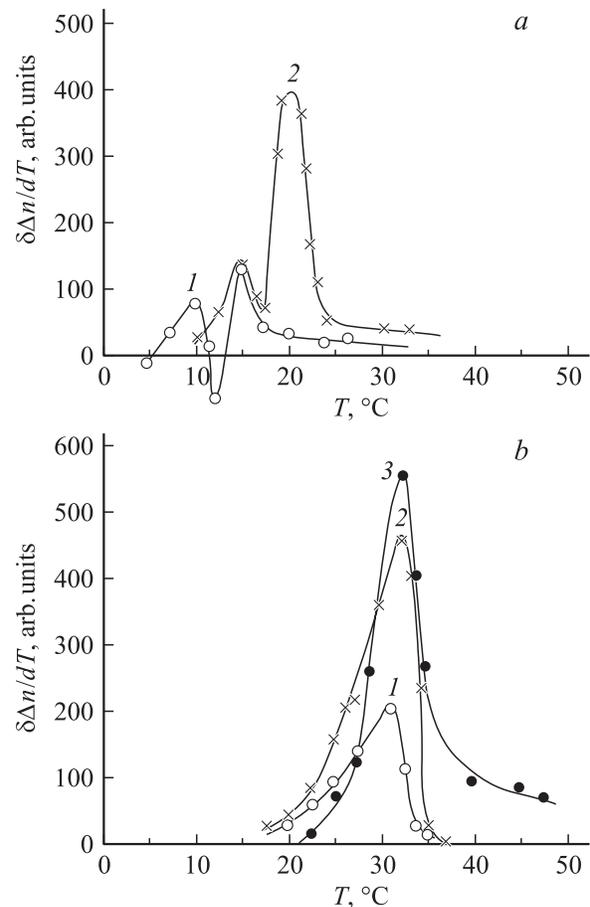
**Рис. 4.** Фазовые  $E-T$  диаграммы, полученные в режимах охлаждения (*a*) и нагрева (*b*) кристалла PBSN-6 по данным оптических (светлые значки) и диэлектрических (темные значки) исследований. Скорость изменения температуры образца  $2^\circ\text{C}/\text{min}$ . I — параэлектрическая фаза, II — эргодическая релаксорная фаза, III — неоднородная сегнетоэлектрическая (макродоменная фаза), IV — однородная сегнетоэлектрическая фаза, V — неэргодическая релаксорная фаза.  $T_f$  — температура Фогеля-Фулчера, взятая из работы [7]. Штриховая линия при  $T_f$  — граница между эргодической и неэргодической релаксорными фазами.

Можно предположить, что насыщения  $\Delta n$  удалось бы достичь, если бы электрическое поле прикладывалось в направлении спонтанной поляризации, т.е. в направлении  $\langle 111 \rangle$ . Наблюдаемый максимум на кривой  $\Delta n$  в полях  $> 1.5 \text{ kV/cm}$  (кривая 3 на рис. 2 и 3) связан с возникновением индуцированного электрооптического эффекта в части объема образца и с тем, что индуцированная разность фаз между обыкновенным и необыкновенным лучами достигла величины  $\pi/2$ . Уменьшение  $\Delta n$  при дальнейшем понижении температуры свидетельствует о неоднородности неполярной матрицы образца, связанной с наличием разного сорта областей, обладающих различными свойствами, и невозможностью получить однородное монокристаллическое состояние при охлаждении кристалла в электрическом поле. Кроме того, развитие дальнего порядка в присутствии электрического поля в соединениях PBSN-6 происходит достаточно медленно, с большим инкубационным периодом. В [9] сообщалось, что при охлаждении кристалла до более низких температур и выдержке образца при низкой температуре в течение длительного времени (больше 20–30 минут) удалось получить монокристаллическое состояние и насыщение  $\Delta n$ . Время проведения нашего эксперимента значительно меньше, чем время инкубационного периода, и, вероятно, поэтому достичь насыщения  $\Delta n$  не удалось. В то же время в соединениях PMN-0.1PT, в которых в отсутствие электрического поля одновременно существуют спонтанный фазовый переход и релаксорное состояние, за время проведения эксперимента удалось

индуцировать монокристаллическое однородное состояние при охлаждении [10]. Временным зависимостям  $\Delta n$  в соединениях PBSN-6 будет посвящена отдельная работа.

О неоднородности кубической неполярной матрицы кристалла свидетельствует и фазовая диаграмма, полученная в режиме охлаждения и нагрева кристалла и опубликованная в нашей работе [9] (рис. 4). Как видно из рис. 4, *a*, при охлаждении образца между эргодической релаксорной фазой II и однородной макродоменной сегнетоэлектрической фазой IV в определенном температурном интервале существует промежуточная неоднородная макродоменная фаза III, причем область существования этой фазы не уменьшается даже с увеличением напряженности электрического поля. Эта фаза практически отсутствует в соединении PBSN-6 при нагреве образца в электрическом поле (рис. 4, *b*).

Построенную в [4] фазовую диаграмму подтверждают более тщательные измерения  $\Delta n$ , проведенные в настоящей работе. Из температурных зависимостей  $\Delta n$  (рис. 2) в разных электрических полях, снятых в режимах охлаждения и нагрева, вычислялась производная  $(\delta\Delta n/dT)_{T=T_h} = (\Delta n_{h+1} - \Delta n_{h-1}) / (T_{h+1} - T_{h-1})$ , где  $\Delta n_h$  и  $T_h$  —  $h$ -е измерения двупреломления и температуры соответственно. Эти зависимости представлены



**Рис. 5.** Температурные зависимости производной двупреломления, снятые в режимах охлаждения (*a*) и нагрева (*b*) в разных электрических полях  $E$ , kV/cm: 0.7 (1), 1 (2), 1.5 (3).

на рис. 5. В режиме охлаждения (рис.5,*a*) на температурной зависимости четко видны два максимума. Максимум при более высокой температуре соответствует индуцированному фазовому переходу в большей части полярных нанообластей и переходу кристалла в неоднородную макродоменную фазу. Максимум при более низкой температуре соответствует переходу в сегнетоэлектрическое состояние областей, обладающих СФП. С увеличением напряженности электрического поля (кривая 2 на рис. 5,*a*) температуры максимумов повышаются, однако расстояние между ними практически не меняется, что соответствует фазовой диаграмме, приведенной на рис. 4,*a*. Наличие двух максимумов свидетельствует о невозможности получить однородное макродоменное состояние при охлаждении образца PBSN-6 в электрическом поле непосредственно из эргодической релаксорной фазы. На рис. 5,*b* представлены аналогичные зависимости, полученные при нагревании образца в электрическом поле. Заметим, что в этом случае образец выдерживался порядка 10 минут в электрическом поле при температуре  $\sim -20^\circ\text{C}$ , двупреломление практически достигало насыщения, после чего образец нагревался в электрическом поле. Наблюдается один максимум при температуре деполяризации образца  $T_d$ . Одинаковая для всего образца температура деполяризации при нагревании кристалла означает, что процесс разрушения макродоменного состояния, полученного в результате длительной выдержки образца в электрическом поле, стал коллективным.

Таким образом, проведенные подробные измерения двупреломления кристалла PBSN-6 в разных электрических полях и при разных режимах приложения электрического поля еще раз показали неоднородность кубической параэлектрической релаксорной фазы этого кристалла, в которой помимо спонтанно-поляризованных макродоменных областей, обладающих СФП, содержится еще и целый набор неполярных нанообластей с разными величинами критических полей, необходимых для индуцирования сегнетоэлектрической фазы. Кроме того, была подтверждена фазовая диаграмма, полученная нами ранее для этого кристалла, и уточнены условия получения макродоменного состояния.

Авторы выражают благодарность Н.Н. Крайник и О.Е. Квятковскому за помощь при обсуждении результатов работы.

## Список литературы

- [1] N. Setter, L.E. Cross. J. Appl. Phys. **51**, 8, 4356 (1980).
- [2] В.Г. Смотраков, И.П. Раевский, М.А. Малицкая, С.М. Зайцев, Ю.М. Попов, Н.А. Стрекнева. Изв. АН СССР. Неорг. материалы **19**, 1, 123 (1983).
- [3] Q. Tan, D. Viehland. Phys. Rev. B **53**, 21, 14 103 (1996).
- [4] O. Bidault, N. Menguy, B. Dkhil. Ferroelectrics **240**, 1-4, 191 (2000).
- [5] F. Chu, I.M. Reaney, N. Setter. Ferroelectrics **151**, 1-4, 343 (1994).
- [6] I.P. Raevskii, V.G. Smotrakov, V.V. Eremkin, E.G. Gagarina, M.A. Malitskaya. Ferroelectrics **247**, 1-3, 27 (2000).
- [7] И.П. Раевский, В.В. Еремкин, В.Г. Смотраков, Е.С. Гагарина, М.А. Малицкая. ФТТ **42**, 1, 154 (2000).
- [8] Л.С. Камзина, И.П. Раевский, В.В. Еремкин, В.Г. Смотраков. ФТТ **44**, 9, 1676 (2002).
- [9] Л.С. Камзина, И.П. Раевский, В.В. Еремкин, В.Г. Смотраков, Е.В. Сахар. ФТТ **45**, 6, 1061 (2003).
- [10] K. Fujishiro, T. Iwase, Y. Uesu, Y. Yamada, B. Dkhil, J.-M. Kiat, S. Mori, Y. Yamamoto. J. Phys. Soc. Jap. **69**, 7, 2331 (2000).