

## Особенности сегнетоэлектрических фазовых переходов в монокристаллах твердых растворов $Pb_{0.96}Ba_{0.04}Sc_{0.5}Nb_{0.5}O_3$ и $Pb_{0.94}Ba_{0.06}Sc_{0.5}Nb_{0.5}O_3$

© Л.С. Камзина\*, И.П. Раевский, В.В. Еремкин, В.Г. Смотраков

\* 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 23 октября 2001 г.)

В окончательной редакции 18 декабря 2001 г.)

Впервые исследованы оптические свойства монокристаллов твердых растворов  $Pb_{0.96}Ba_{0.04}Sc_{0.5}Nb_{0.5}O_3$  (PBSN-4) и  $Pb_{0.94}Ba_{0.06}Sc_{0.5}Nb_{0.5}O_3$  (PBSN-6). Показано, что спонтанный фазовый переход, имеющий место в PBSN-4 в отсутствие электрического поля, сопровождается острым минимумом оптического пропускания, свидетельствующим о перколяционной природе перехода. На температурной зависимости оптического пропускания в монокристаллах PBSN-6 в отсутствие электрического поля не обнаружено никаких резких изменений. Однако достаточно совсем небольшого электрического поля  $\sim 0.4 \text{ kV/cm}$ , чтобы индуцировать сегнетоэлектрическое состояние в монокристаллах PBSN-6. Показано, что процесс разрушения индуцированного сегнетоэлектрического состояния является фазовым переходом первого рода, сопровождается аномально узким пиком интенсивности малоуглового рассеяния света (или минимумом оптического пропускания) и проходит по перколяционному типу.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 01-02-17801 и 01-03-33119).

В последнее время свойства композиционно-упорядочивающихся сегнетоэлектриков, к которым относятся соединения типа  $PbB'_{1/2}B''_{1/2}O_3$  (где  $B'$  — Sc,  $B''$  — Nb, Ta) привлекают все большее внимание исследователей. Это связано в первую очередь с тем, что свойства указанных веществ могут изменяться от свойств, присущих нормальным сегнетоэлектрикам, до релаксорных без изменения химического состава соединения. Наличие высокотемпературного фазового перехода порядок-беспорядок в распределении ионов  $B'$  и  $B''$  в однотипных кристаллографических положениях решетки приводит к тому, что степень упорядочения ( $s$ ) ионов  $B'$  и  $B''$  в соединениях может быть разной в зависимости от термообработки образцов или температурного режима выращивания [1,2]. К таким соединениям относятся и монокристаллы скандониобата свинца  $PbSc_{1/2}Nb_{1/2}O_3$  (PSN). В кристаллах с дальним порядком ( $s \approx 1$ ) наблюдается четкий фазовый переход и отсутствуют все основные черты, присущие релаксорным соединениям. В разупорядоченном состоянии ( $s \rightarrow 0$ ) сегнетоэлектрический переход размывается, но даже в этом случае происходит спонтанный фазовый переход из релаксорного (микродоменного) в макродоменное сегнетоэлектрическое состояние при температурах ниже максимума диэлектрической проницаемости  $\epsilon$ . Этому спонтанному переходу соответствуют скачок на температурной зависимости  $\epsilon(T)$  [3] и пик малоуглового рассеяния света (МРС), свидетельствующий о перколяционной природе перехода [4,5]. В частично упорядоченных соединениях ( $0 < s < 1$ ) релаксорное состояние охватывает довольно большую область температур и поэтому представляется

уникальная возможность проследить взаимосвязь обычного сегнетоэлектрического и релаксорного поведения в одном и том же соединении как в отсутствие электрического поля, так и при приложении внешних воздействий.

Однако получить устойчивое релаксорное поведение, подобное наблюдаемому в классическом релаксоре — магнониобате свинца (PMN), даже при полном беспорядке в расположении ионов  $Sc^{3+}$  и  $Nb^{5+}$  не удастся [6]. Для реализации устойчивого релаксорного поведения необходимо дополнительное разупорядочение кристаллической решетки. В керамических образцах PSN, казалось бы, удалось достичь „замороженного“ релаксорного состояния с помощью повышения концентрации вакансий по свинцу с 0.2–0.5 at.%, обычно присутствующих в керамике, до 1.4–2 at.%. Однако спонтанный фазовый переход все же имел место, хотя и был сильно размыт [6]. Оставалось неясным, при какой концентрации дефектов возможно „замораживание“ релаксорного состояния.

Для усиления релаксорных свойств в керамике PSN в работах [7,8] была предпринята попытка частичного замещения ионов Pb изовалентными ионами Ba. Это обусловлено следующим: 1) концентрацию и равномерность распределения изовалентных примесей в случае частичного замещения свинца барием контролировать проще, чем в случае свинцовых вакансий; 2) можно ожидать, что по мере повышения содержания бария удастся проследить постепенное повышение устойчивости релаксорного состояния в PSN вплоть до его полного „замораживания“.

Провести подобные исследования на керамических образцах с разным содержанием бария оказалось затруднительно ввиду сложности получения равновесных твердых растворов  $\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Sc}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$  (PBSN) из-за существенного различия реакционных способностей PSN и  $\text{BaSc}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$  (BSN) [9]. Эту трудность удалось преодолеть авторам работ [10,11], которые вырастили монокристаллические образцы твердых растворов  $\text{P}_{1-x}\text{B}_x\text{SN}$  ( $0 < x < 0.58$ ). Оказалось, что в кристаллах с  $0 \leq x \leq 0.04$  на температурной зависимости  $\epsilon$  несколько ниже температуры максимума наблюдается спонтанный фазовый переход из релаксорного в макродоменное состояние и сохраняются черты как нормального сегнетоэлектрического поведения, так и релаксорного. Спонтанный фазовый переход проявляется в виде скачка  $\epsilon$  и появления двупреломления [11]. В кристаллах с  $x > 0.08$  наблюдалось типично релаксорное поведение. Особое место отводилось кристаллам с  $x = 0.06$  (PBSN-6). Они занимали промежуточное положение между кристаллами с нормальными сегнетоэлектрическими свойствами (низкое содержание бария) и кристаллами с высоким содержанием Ba, обладающими типичными релаксорными свойствами. Вследствие этого кристаллы PBSN-6 имели достаточно низкую величину порогового поля, чтобы индуцировать в них переход в макродоменное сегнетоэлектрическое состояние [12]. Влияние постоянного электрического поля на диэлектрические и оптические свойства наиболее интересно изучать именно на таких соединениях с низкой величиной порогового поля, так как поле будет по-разному влиять на релаксорные свойства и на характер спонтанного сегнетоэлектрического перехода. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости монокристаллов составов PBSN-4 ( $x = 0.04$ ) и PBSN-6 и их изменения при приложении постоянного электрического поля изучались в работах [11,12]. Наблюдаемые аномалии были не всегда четко выражены, что представляло определенные экспериментальные трудности для их обнаружения.

Более чувствительными для изучения процессов, происходящих при фазовых переходах, являются оптические методы, а именно оптическое пропускание и MPC. Эти методы были успешно применены нами для изучения спонтанного сегнетоэлектрического фазового перехода в кристаллах PSN и PST [5,13,14] и индуцированного фазового перехода в релаксорах PMN и PZN [15]. В стехиометрических кристаллах PST и PSN с разной степенью упорядочения ионов на температурной зависимости интенсивности MPC в отсутствие электрического поля наблюдался узкий пик при температуре спонтанного сегнетоэлектрического фазового перехода, а в кристаллах PMN узкий пик MPC был обнаружен только в присутствии электрического поля. Если фазовый переход происходит по перколяционному типу, то средний размер кластера новой фазы на пороге протекания стремится к размеру образца, формируется крупномасштабная неоднородная структура и фазовый переход должен сопровождаться появлением аномально

узких пиков интенсивности MPC и, следовательно, минимумом оптического пропускания. Появление пиков на кривой температурной зависимости интенсивности MPC свидетельствует о перколяционном характере перехода между релаксорным и сегнетоэлектрическим состояниями. Теоретическое описание аномального рассеяния света вблизи точек фазовых переходов первого и второго рода в кристаллах с крупномасштабными неоднородностями приведено в работе [16].

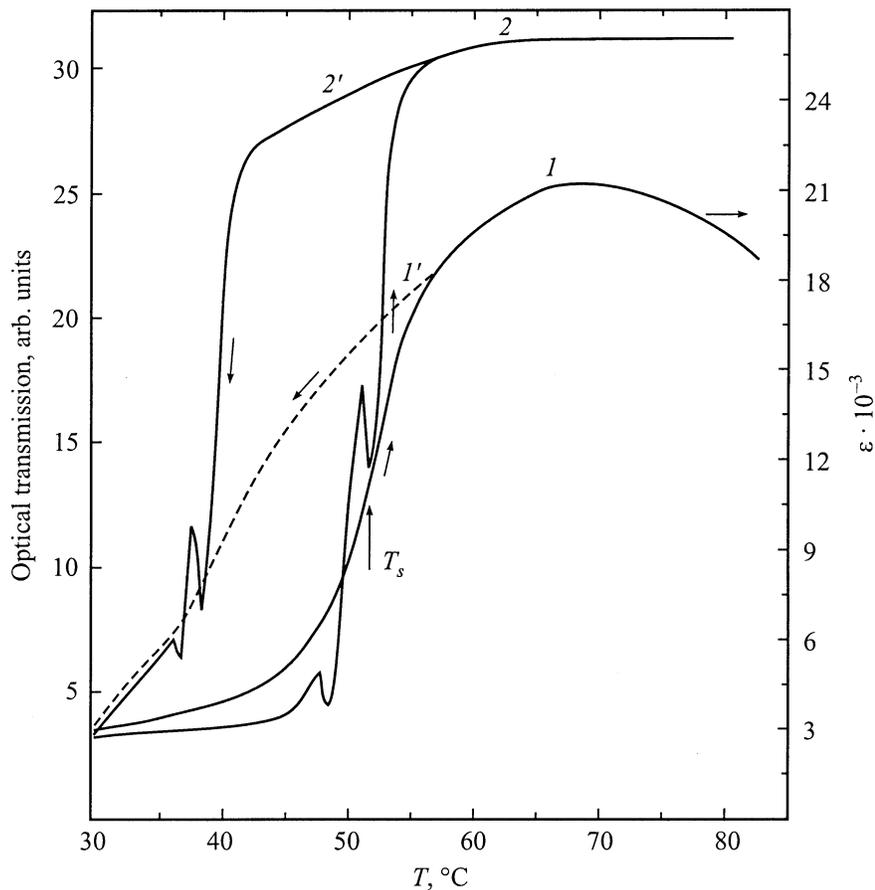
Целью данной работы было изучение влияния постоянного электрического поля на поведение сегнетоэлектрического и релаксорного состояний как в монокристаллах PBSN-6, в которых требуется небольшое электрическое поле, чтобы индуцировать сегнетоэлектрический фазовый переход, так и в монокристаллах PBSN-4, в которых и в отсутствие электрического поля наблюдаются сегнетоэлектрический фазовый переход и релаксорное поведение.

## 1. Выращивание монокристаллов и методика эксперимента

Монокристаллы PBSN-4 и PBSN-6 были выращены методом массовой кристаллизации. Методика выращивания, а также рентгеновские и диэлектрические исследования этих кристаллов описаны в работах [10,11]. Кристаллы в виде пластин толщиной 0.3–0.8 mm с гранями типа [100] были прозрачными и имели слегка желтоватую окраску. 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: нагрев в поле после охлаждения в поле (FHaFC) и нагрев в поле после охлаждения в отсутствие поля (FHaZFC). После каждого приложения поля образцы перед каждым новым измерением прогревались при температуре 500°C в течение часа. Чтобы получить воспроизводимые результаты и исключить эффект диэлектрического старения, который наблюдался в кристаллах PBSN-6 [11], диэлектрические и оптические измерения проводились непосредственно после отжига образцов. Исследовались оптическое пропускание и MPC, измеренное в геометрии пропускания [17]. Для оптических измерений использовался He-Ne-лазер. Диэлектрические измерения проводились на частоте 1 kHz. Скорость изменения температуры образца варьировалась от 1.5 до 4.5°C/min.

## 2. Экспериментальные результаты и обсуждение

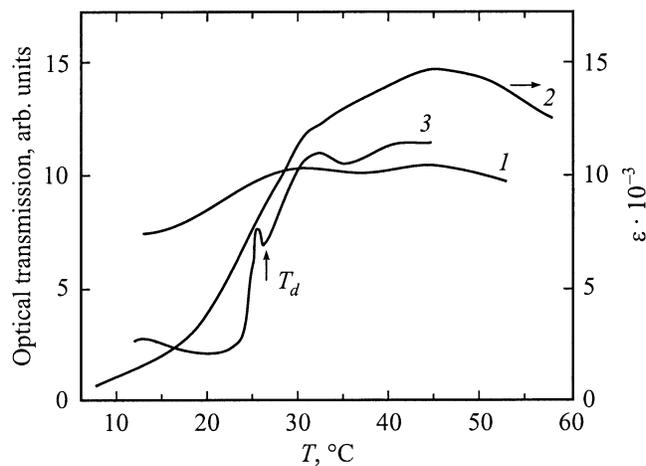
На рис. 1 представлены температурные зависимости диэлектрической проницаемости и оптического пропускания, полученные в режиме нагревания и охлаждения



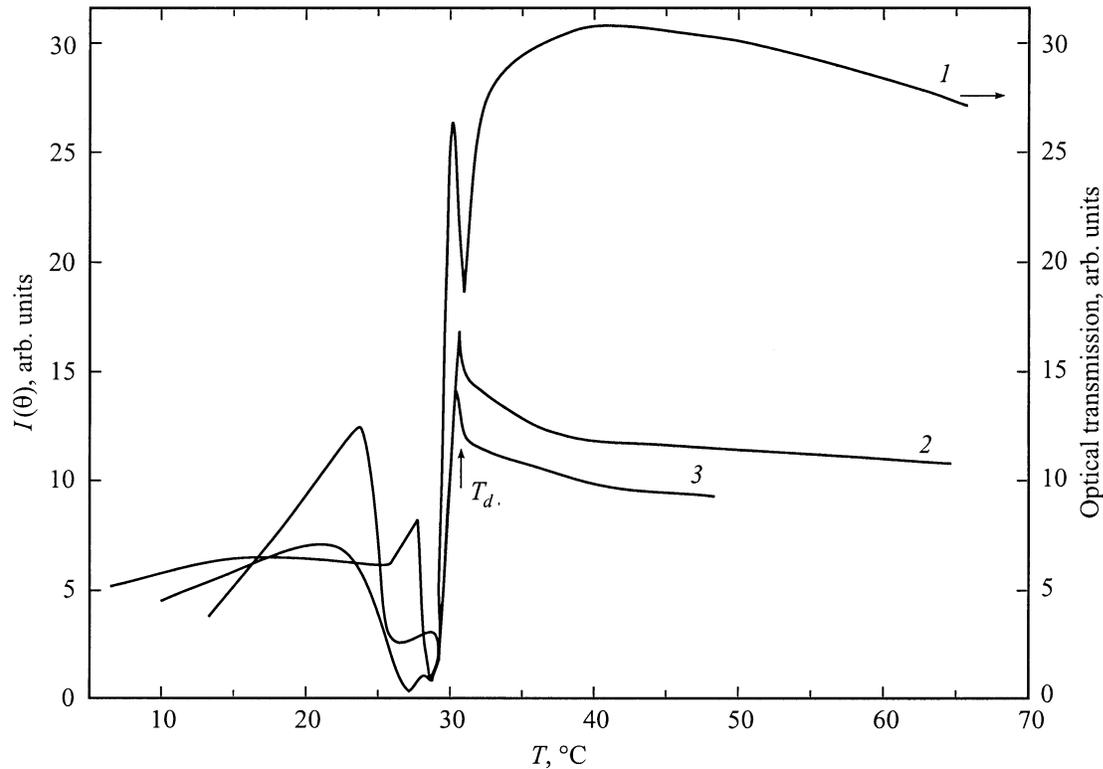
**Рис. 1.** Температурные зависимости диэлектрической проницаемости ( $I, I'$ ) и оптического пропускания ( $2, 2'$ ), полученные в режиме нагревания ( $I, 2$ ) и охлаждения ( $I', 2'$ ) для монокристалла PBSN-4.

для монокристаллов PBSN-4 в отсутствие электрического поля. При нагревании образца при температуре  $\sim 52^\circ\text{C}$  четко виден минимум на кривой 2 оптического пропускания, в то время как на кривой 1 при этой температуре наблюдается только быстрое возрастание (скачок)  $\epsilon$ . Эта температура ( $T_s$ ) соответствует температуре спонтанного фазового перехода из макромономерного в релаксорное состояние [11]. Как следует из работы [11], в кристаллах PBSN-4 наблюдались частотная дисперсия  $\epsilon$  и увеличение температуры максимума  $\epsilon$  с ростом частоты измерительного поля. В отличие от  $T_{\epsilon_{\max}}$  температурное положение скачка  $\epsilon$  практически не зависит от частоты. Нерелаксационный характер спонтанного перехода подтверждается и нашими оптическими и диэлектрическими измерениями, а именно совпадением температур минимального пропускания ( $T_s$ ) на нулевой частоте поля и быстрым возрастанием  $\epsilon$  при  $T_s$  на частоте 1 kHz. Минимум в оптическом пропускании (или максимум MPC) свидетельствует об образовании крупномасштабной неоднородной структуры при этой температуре и о реализации спонтанного фазового перехода перколяционного типа. Температурный гистерезис  $\sim 13^\circ\text{C}$ , наблюдаемый при оптических и диэлектрических измерениях

(рис. 1), является одной из основных черт фазового перехода первого рода. Температура спонтанного перехода на  $\sim 20^\circ\text{C}$  ниже температуры максимума  $\epsilon$ , что свидетельствует о достаточно широком температур-



**Рис. 2.** Температурные зависимости оптического пропускания ( $1, 3$ ) и диэлектрической проницаемости ( $2$ ) ( $f = 1 \text{ kHz}$ ) для монокристалла PBSN-6, измеренные в разных электрических полях.  $E_-, \text{kV/cm}$ :  $1, 2 — 0, 3 — 0.45$ .



**Рис. 3.** Температурные зависимости оптического пропускания ( $I$ ) и малоуглового рассеяния света (2,3), измеренные в электрическом поле  $3.5 \text{ kV/cm}$ , для кристалла PBSN-6 при разных режимах приложения поля. 1,2 — FHaZFC, 3 — FHaFC. Угол рассеяния  $30'$ .

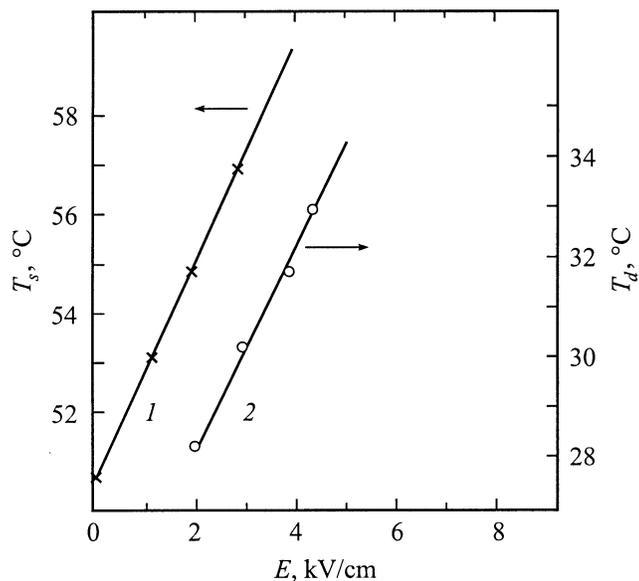
ном интервале существования релаксорного состояния в этом кристалле. Температурные зависимости оптического пропускания для кристаллов PBSN-4 и PSN [5] совпадают.

Совсем другая картина наблюдается в кристалле PBSN-6 (рис. 2). В отсутствие электрического поля оптическое пропускание достаточно плавно растет с повышением температуры, не обнаруживая резких скачков и четко выраженных максимумов (кривая 1), что характерно для чисто релаксорных соединений. Слабовыраженные максимумы при  $28$  и  $45^\circ\text{C}$ , скорее всего, связаны с неоднородностью исследуемых образцов. На температурной зависимости  $\epsilon$ , кроме четко выраженного максимума, не видно других существенных аномалий (кривая 2).

Картина оптического пропускания в кристалле PBSN-6 меняется в электрических полях. При приложении электрического поля  $E < E \approx 0.3 \text{ kV/cm}$  в режиме FHaZFC никаких изменений по сравнению с пропусканием, измеренным в нулевом поле, не происходит. Напряженности электрического поля  $E \sim 0.4 \text{ kV/cm}$  уже достаточно для изменения вида температурной зависимости оптического пропускания (кривая 3): наблюдается скачкообразное увеличение интенсивности, а при температуре  $\sim 27^\circ\text{C}$  появляется минимум. Картина оптического пропускания в электрическом поле для кристалла PBSN-6 становится похожей на картину опти-

ческого пропускания для кристалла PBSN-4 в отсутствие электрического поля (кривая 2 на рис. 1). Наблюдаемый минимум свидетельствует об индуцировании крупномасштабной структуры и сегнетоэлектрического состояния в электрическом поле, превышающем некоторое пороговое значение. Температура наблюдаемой аномалии совпадает с температурой деполяризации  $T_d$ , определенной из диэлектрических измерений в работе [11], и соответствует разрушению сегнетоэлектрической фазы, индуцированной в электрическом поле.

Более четко аномалии на температурных зависимостях оптического пропускания и MPC проявляются при приложении больших электрических полей. На рис. 3 представлены температурные зависимости оптического пропускания и MPC ( $I_\theta$ ), измеренные в электрическом поле  $3.5 \text{ kV/cm}$ , для кристалла PBSN-6 при разных режимах приложения поля: FHaZFC и FHaFC. Из рис. 3 видно, что при некоторой температуре, соответствующей температуре разрушения ( $T_d$ ) индуцированного при охлаждении сегнетоэлектрического состояния, на температурной зависимости MPC наблюдается узкий пик, свидетельствующий о перколяционной природе этого перехода (кривая 3). Эта температура при одном и том же электрическом поле совпадает с температурой разрушения сегнетоэлектрического состояния в режиме FHaZFC. Заметим, что из наших экспериментов по оптическому пропусканию с фиксированной скоростью



**Рис. 4.** Зависимость температуры спонтанного фазового перехода ( $T_s$ ) для кристалла PBSN-4 (1) и температуры разрушения индуцированного сегнетоэлектрического состояния ( $T_d$ ) для кристалла PBSN-6 (2) от величины электрического поля.

нагрева образца температуру индуцирования сегнетоэлектрического состояния в режиме FNaZFC определить не удалось. Это связано, вероятно, с тем, что процесс индуцирования сегнетоэлектрического состояния, как следует из работы [12], представляет собой кинетический фазовый переход и требует достаточно длительного времени для установления равновесного состояния.

В полях выше  $2 \text{ kV/cm}$  температура деполяризации  $T_d$  линейно повышается с полем (кривая 2 на рис. 4) для кристалла PBSN-6. Температура  $T_d$  определялась из положения максимума на температурной зависимости интенсивности МРС, измеренной в разных электрических полях. Интересно заметить, что в области полей  $0.4 < E < 2 \text{ kV/cm}$   $T_d$  практически не обнаруживала зависимости от величины электрического поля. Это, скорее всего, связано с неоднородностью исследуемых образцов. Наличие пика на температурной зависимости МРС при температуре разрушения индуцированной полем сегнетоэлектрической фазы, а также линейная зависимость указанной температуры от величины электрического поля в полях выше  $2 \text{ kV/cm}$  свидетельствуют о том, что этот переход имеет перколяционную природу и является переходом первого рода. О подобном „слабом“ переходе первого рода при разрушении индуцированной сегнетоэлектрической фазы упоминалось в работе [18] для керамики PLZT 9/65/35. Заметим, что для классических релаксоров PMN и PZN фазовый переход из индуцированной сегнетоэлектрической фазы в эргодическую релаксорную не проходит по перколяционному типу [15].

Одной из возможных причин наблюдаемого различия в природе фазового перехода разрушения индуци-

рованной сегнетоэлектрической фазы в монокристаллах PBSN-6 и классического релаксора PMN является то, что монокристаллы PBSN-6 находятся на границе устойчивости между нормальными сегнетоэлектриками и релаксорами. При увеличении концентрации Ва в составах PBSN и повышении устойчивости релаксорного состояния фазовый переход разрушения индуцированной сегнетоэлектрической фазы будет, по-видимому, проходить так же, как и в PMN. Для подтверждения этого предположения необходимы дальнейшие исследования. Линейная зависимость температуры спонтанного фазового перехода от величины электрического поля в исследуемом интервале полей наблюдалась нами и в кристаллах PBSN-4 (кривая 1 на рис. 4), что совпадает с аналогичной зависимостью для чистого PSN [5].

## 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. Неорган. материалы* **19**, 1, 123 (1983).
- [3] F. Chu, I.M. Reaney, N. Setter. *J. Appl. Phys.* **77**, 4, 1671 (1995).
- [4] L.S. Kamzinā, A.L. Korzhenevskii. *Ferroelectrics* **131**, 91 (1992).
- [5] Л.С. Камзина, Н.Н. Крайник. *ФТТ* **42**, 9, 1664 (2000).
- [6] F. Chu, I.M. Reaney, N. Setter. *Ferroelectrics* **151**, 1–4, 343 (1994).
- [7] М.Я. Дамбекалне, К.Я. Борман, А.Р. Штернберг, Е. Гердес, И.В. Бранте. *Изв. РАН. Сер. физ.* **57**, 3, 78 (1993).
- [8] C. Malibert, V. Dkhil, J.M. Kiat, D. Durand, J.F. Berar, A. Spasojevic-de Bire. *J. Phys. Cond. Matter* **9**, 7485 (1997).
- [9] И.П. Пронин, Т. Аязбаев, Н.В. Зайцева, Т.А. Шапльгина, В.А. Исупов. *Неорган. материалы* **32**, 12, 1528 (1996).
- [10] I.P. Raevskii, V.G. Smotrakov, V.V. Eremkin, E.S. Gagarina, M.A. Malitskaya. *Ferroelectrics* **247**, 1–3, 27 (2000).
- [11] И.П. Раевский, В.В. Еремкин, В.Г. Смотраков, Е.С. Гагарина, М.А. Малицкая. *ФТТ* **42**, 1, 154 (2000).
- [12] I.P. Raevskii, M.A. Malitskaya, E.S. Gagarina, V.G. Smotrakov, V.V. Eremkin. *Ferroelectrics*, in press.
- [13] Л.С. Камзина, А.Л. Корженевский. *ФТТ* **34**, 6, 1795 (1992); Л.С. Камзина, А.Л. Корженевский, Н.Н. Крайник, Л.М. Сапожникова. *Изв. АН СССР. Сер. физ.* **54**, 4, 614 (1990).
- [14] Л.С. Камзина, А.Л. Корженевский. *Письма в ЖЭТФ* **50**, 3, 146 (1989).
- [15] L.S. Kamzina, N.N. Krainik. *Ferroelectrics* **223**, 27 (1999).
- [16] А.Л. Корженевский. *ФТТ* **29**, 9, 2754 (1987).
- [17] Л.С. Камзина, А.Л. Корженевский, О.Ю. Коршунов. *ФТТ* **36**, 2, 479 (1994).
- [18] V. Bobnar, Z. Kutnjak, R. Pirc, A. Levstik. *Phys. Rev.* **B60**, 9, 6420 (1999).