

E–T-фазовая диаграмма релаксорного сегнетоэлектрика магнониабата свинца в спектрах рассеяния Мандельштама–Бриллюэна

С. Г. Лушников¹⁾, Дж.-Х. Ко⁺, С. Коджима*

Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе РАН, 194021 Санкт-Петербург, Россия

⁺R& D Center, Samsung Corning Co., LTD., 472 Sin-dong, Paldal-gu, Suwon-si, Gyeonggi-do, Korea

*Institute of Materials Science, University of Tsukuba, Tsukuba city, Ibaraki 305-8573, Japan

Поступила в редакцию 5 мая 2004 г.

Представлены результаты исследований скорости гиперзвуковых продольных акустических фононов в широком интервале температур при приложении постоянного электрического поля в релаксорном сегнетоэлектрике $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ – PMN. Анализ экспериментальных данных в рамках существующих E–T-фазовых диаграмм показал необходимость существенного изменения существующих представлений. Экспериментально обнаружено в индуцированной сегнетоэлектрической фазе два принципиально различные состояния – с обратимым и необратимым поведением скорости. Предложена модифицированная E–T-фазовая диаграмма кристалла PMN.

PACS: 63.20.–e, 64.60.Ht, 78.35.+c

Кристаллы $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ – PMN являются модельными при исследовании свойств большого семейства перовскитоподобных сегнетоэлектриков с общей формулой $\text{AB}'\text{B}''\text{O}_3$ [1, 2], структура и динамика решетки которых активно исследуется с помощью различных методов [3–7]. В кристаллах PMN разновалентные ионы Mg^{+5} и Nb^{+3} произвольным образом распределены в B-подрешетке перовскита ABO_3 . В результате, принципиальным образом меняется динамика фазовых превращений: вместо классического сегнетоэлектрического фазового перехода появляется частотно зависящая, “размытая” на сотни градусов аномалия диэлектрического отклика, не связанная со структурным сегнетоэлектрическим фазовым переходом, неэргодическая фаза и т.д. Эти особенности динамики кристаллической решетки послужили основой для названия обсуждаемого семейства кристаллов – релаксорные сегнетоэлектрики или релаксоры. Интерес к релаксорам обусловлен как широким использованием их уникальных свойств в промышленности, так и возможностью исследовать изменения физических свойств кристаллов при разупорядочении одной из подрешеток.

Еще более сложной оказывается динамика фазовых превращений и, соответственно, фазовая диаграмма при приложенном внешнем электрическом поле. Фазовая E–T-диаграмма кристалла PMN была

построена в [8] и развита в работе [9] на базе диэлектрических измерений (рис.1а), – назовем ее для краткости диаграммой Колла. Анализ литературных данных, проведенный в обзоре [10], позволил его автору, профессору Ёе, предложить свою E–T-диаграмму (рис.1б). Одним из основных факторов, учтенным в работе [10], было влияние различных режимов охлаждения (в поле, охлаждение без поля, но нагрев - в поле и т.д.) на результаты экспериментов. Это обстоятельство является принципиальным для частично разупорядоченных кристаллов. Поэтому фазовая диаграмма, построенная в работе [10], отражает не только границы фаз, но и свойства, проявляющиеся при различных режимах охлаждения кристалла PMN (например, индуцированные полем линейные и нелинейные оптические свойства [11]). Общим для обсуждаемых фазовых диаграмм кристалла PMN является появление индуцированной сегнетоэлектрической фазы с симметрией $R3m$. Но в рамках работы [9] сегнетоэлектрическая фаза (FE) возникает при охлаждении в приложенном электрическом поле с $E > E_{th}$ (рис.1а), в то время как на фазовой диаграмме Ёе (рис.1б) различаются две индуцированные сегнетофазы – с обратимой и необратимой поляризациями (2 и 3 области на рис.1б, соответственно, разделенные линией B). Более того, внутри области 2 с помощью штриховой дополнительной линии показана граница между состоянием с обратимой и необратимой поляризациями при обратном движении из области

¹⁾e-mail: sergey.lushnikov@mail.ioffe.ru

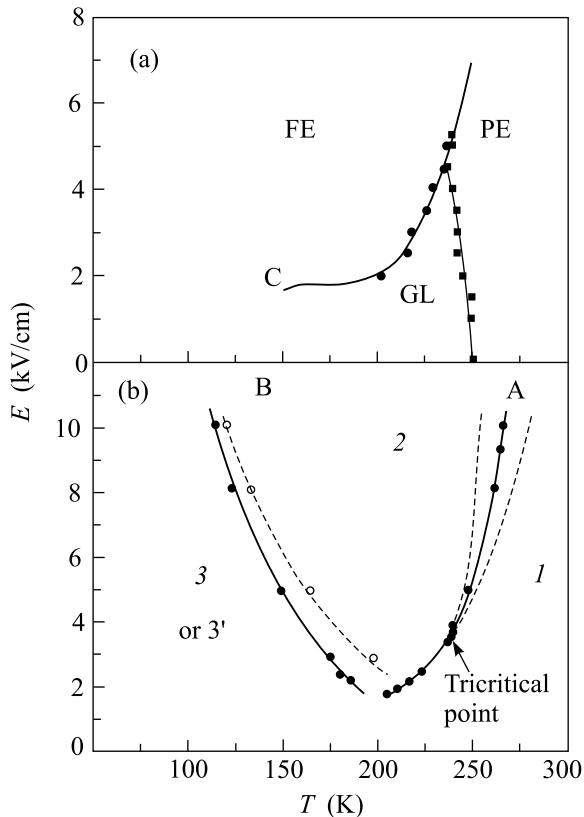


Рис.1. E – T -фазовая диаграмма PMN: (а) – наблюдаемая в режиме охлаждения в поле (FC режим $E \parallel [111]$) взята из [9]; (б) взята из [10], где A, B, C линии раздела фаз

3 в 2. Открытым остается вопрос о существовании фазовой границы, разделяющей параэлектрическую фазу (PE) от неэргодичной (стеклоподобной) CL) в малых полях ($E < E_{th}$) (рис.1а). Таким образом, сейчас в литературе опубликованы как минимум две существенно различающиеся E – T -фазовые диаграммы. До настоящего времени не появлялось работ, направленных на прямую экспериментальную проверку предложенных фазовых диаграмм кристалла PMN. В данной статье представлены результаты исследований поведения продольных акустических фононов в кристаллах PMN с помощью рассеяния света Мандельштама–Бриллюэна (МБР) в зависимости от величины приложенного электрического поля по анализу существующих E – T -фазовых диаграмм кристалла PMN.

В экспериментах исследовался монокристалл, приготовленный в форме параллелепипеда, со сторонами, ориентированными как $[111]/[1\bar{1}0]/[11\bar{2}]$ с размерами $1 \times 3 \times 5$ мм. Ориентация образца осуществлялась с помощью рентгеновского дифрактометра ДРОН-2. Две поверхности, перпендикулярные $[111]$,

были покрыты электродами из серебряной пасты. Высокое напряжение от стабилизированного блока питания (HJPM-P, Matsusada Precision Inc.) прикладывалось к направлению $[111]$ кристалла PMN. Свет возбуждался с помощью ионного Ar^+ -лазера с длиной волны $\lambda = 514.5$ нм, рассеивался на образце и анализировался высоконтрастным интерферометром Фабри-Перо конструкции Сандеркока (тандем 3+3). В экспериментах использовалась 180-градусная геометрия рассеяния, а свободный спектральный интервал тандема составлял 75 ГГц. При проведении температурных измерений образец помещался в криостатную ячейку (THMS 6000), где температура изменялась от -190 до 600 °C со стабилизацией ± 0.1 °C. В ходе измерений мы придерживались следующего порядка: образец охлаждался в нулевом электрическом поле, при достижении заданной температуры прикладывалось постоянное электрическое поле и его величина менялась в необходимых пределах. После проведения полевых измерений образец нагревался до комнатной температуры. Далее цикл повторялся снова.

В работе исследовалось рассеяние на продольных акустических (LA) фононах с $q_{ph} \parallel [1\bar{1}0]$. Сдвиг частоты $\Delta\nu$, определяемый непосредственно в ходе измерений, связан со скоростью акустических фононов V в данной геометрии рассеяния соотношением $V = \Delta\nu\lambda/(2n)$, где n – показатель преломления кристалла. Скорость LA-фонона, участвующего в рассеянии, определяется выражением $\rho V^2 = \frac{1}{2}(C_{11} + C_{12} + 2C_{44})$, где ρ – плотность кристалла, а величины C_{11} , C_{12} и C_{44} – упругие константы. В наших ранних работах исследовалось относительное изменение скорости гиперзвуковых LA-фононов в зависимости от направления приложенного электрического поля [12]. Максимального значения изменения скорости наблюдались для поля, приложенного в направлении $[111]$. Это и определило выбор геометрии эксперимента, используемый в настоящей работе.

Рассмотрим поведение акустических фононов при изменении величины приложенного внешнего электрического поля при различных температурах. При температуре $T = 255$ К зависимость скорости акустических фононов от величины приложенного электрического поля имеет две аномалии (рис.2а). Первая наблюдается при $E_t \approx 1$ кВ/см, и вторая – в окрестности 10 кВ/см. “Обратный ход”, то есть изменение скорости при уменьшении приложенного поля, показан на рис.2а (и на рисунках далее) черными кружками и не повторяет, как это видно из рисунка, первоначальную полевую зависимость скорости. Такой гистерезис соответствует фазовому переходу

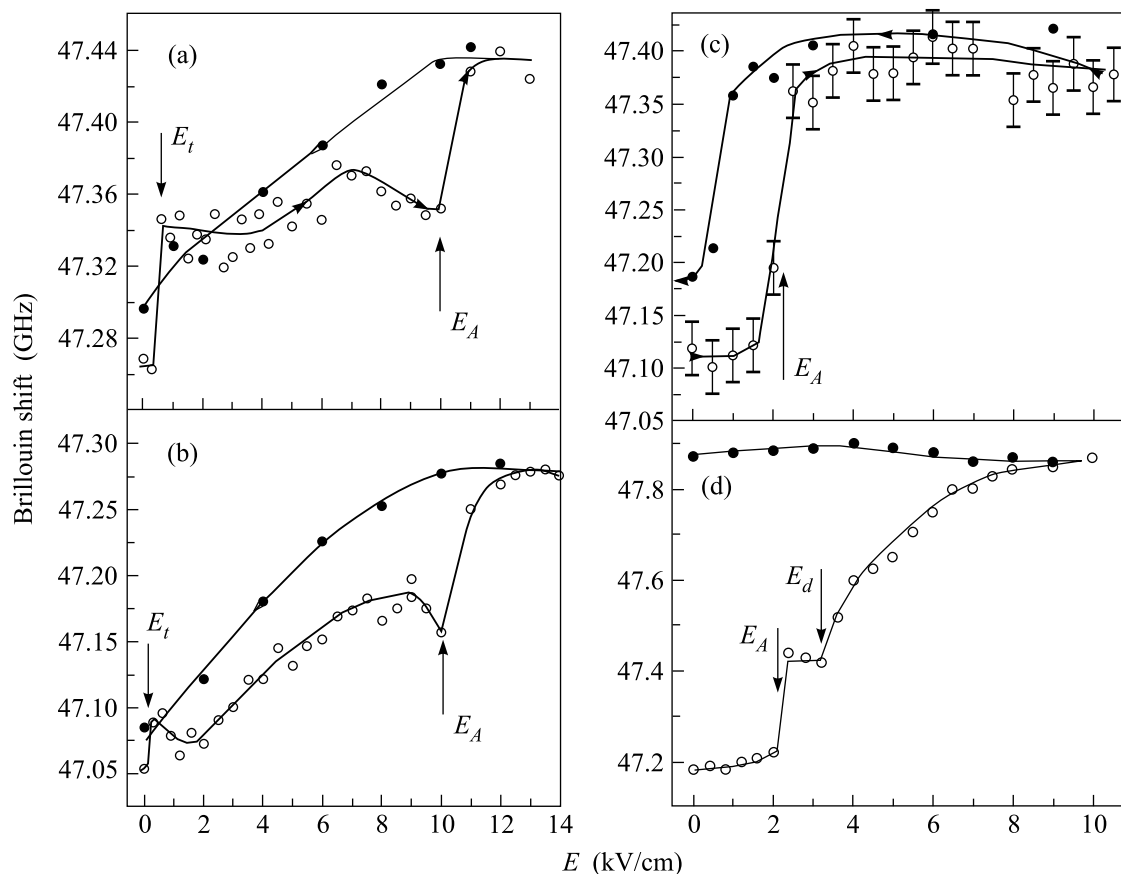


Рис.2. Зависимость сдвига частоты от приложенного электрического поля при различных температурах: (а) $T = 255$ К; (б) $T = 240$ К; (с) $T = 225$ К; (д) $T = 205$ К. Белые и черные кружочки отражают увеличение и уменьшение величины электрического поля, соответственно

первого рода. В следующей температурной точке, при $T = 240$ К, первая аномалия E_t на зависимости скорости от величины приложенного электрического поля фактически отсутствует – наблюдается лишь слабый излом в окрестности 1.5 кВ/см (рис.2б), в то время как аномалия в окрестности 10 кВ/см не сильно изменилась. Сопоставим обсуждаемые зависимости с соответствующей областью $E-T$ -фазовых диаграмм (рис.1). На фазовой диаграмме Йе (рис.1б) при малых полях отсутствуют указания на причины, которые могут привести к появлению аномалий скорости при $E \approx 1$ кВ/см, в то время как на фазовой диаграмме Коллы в области малых полей (рис.1а) существует граница между параэлектрической и стеклоподобной фазами. Эта граница между фазами проявляется в МБР света как скачок скорости гиперзвукового ЛА-фонона (рис.2). Аномалия скорости в окрестности 10 кВ/см соответствует фазовому переходу в индуцированную сегнетоэлектрическую фазу с обратимой поляризацией. Отметим, что “обратный ход” зависимости скорости ЛА-фонона на обсуждае-

мом участке $E-T$ -фазовой диаграммы обратим, то есть с учетом погрешности эксперимента и гистерезиса мы возвращаемся фактически в начальную точку при уменьшении величины приложенного поля.

При $T = 225$ К (рис.2с) величина скорости не меняется при изменении величины приложенного электрического поля вплоть до 2 кВ/см. Начиная с 2 кВ/см, увеличение поля приводит к плавному росту скорости, которое прекращается при $E = 4.5$ кВ/см. Дальнейшее повышение величины приложенного поля (вплоть до 12 кВ/см) не влияет на скорость акустического фонона. Аномалии скорости, подобной наблюдаемому случаю называют “размытой ступенькой”, и она хорошо воспроизводится при “обратном ходе” приложенного электрического поля. Наблюдаемая аномалия в полевой зависимости при $T = 225$ К (рис.2с) соответствует структурному фазовому переходу на фазовой $E-T$ -диаграмме. Отметим, что в рассматриваемой области температур ($T_{c0} < T < T_{tricit}$) версии Коллы и Йе фазовой $E-T$ -диаграммы сходятся.

Существенно более богатая событиями ситуация возникает при $T = 205$ К (рис.2d). На полевой зависимости скорости можно выделить четыре участка: от 0 до 2 кВ/см и от 7 до 10 кВ/см – скорость не зависит от величины приложенного поля, при $E_{th} \approx 2.2$ кВ/см скачок скорости и, начиная с $E_d \approx 3.8$ кВ/см, скорость плавно увеличивается, достигнув максимального значения при $E = 7$ кВ/см. Обращает на себя внимание тот факт, что обратное уменьшение величины поля не приводит к изменению скорости. Возможно, уменьшение скорости до первоначального состояния будет наблюдаться при изменении полярности приложенного электрического поля, как это наблюдалось в случае с PZN-PT [13]. Сопоставим рассмотренную зависимость скорости акустических фононов при $T = 205$ К с рассматриваемыми E–T-фазовыми диаграммами. Хорошо видно, что аномалия скорости при $E_{th} = 2.2$ кВ согласуется как с соответствующим фазовым превращением из фазы 1 в индуцированную сегнетоэлектрическую фазу 2 E–T-диаграммы Йе (рис.1b), так и из стеклоподобной фазы в ту же индуцированную сегнетоэлектрическую фазу E–T-диаграммы Коллы (рис.1a). Более сложная ситуация с аномалией скорости – гиперзвук в окрестности $E_d = 3.8$ кВ. На предложенных в литературе диаграммах нет никаких указаний на возможные причины такого изменения скорости. И только в последнее время появились указания на то, что в обсуждаемой области E–T-фазовой диаграммы реализуется перестройка нанодоменной структуры [14]. Поэтому можно связать увеличение скорости LA-фононов при увеличении величины поля, начиная с 3.8 кВ/см, с доменной динамикой. В результате нанодоменной перестройки реализуется переход из индуцированной сегнетоэлектрической фазы с обратимой поляризацией (N) в индуцированную сегнетоэлектрическую фазу с необратимой поляризацией (D). В пользу такого предположения говорит и то, что “обратный ход” зависимости скорости от величины приложенного поля при $T = 205$ К не зависит от приложенного поля. Такое фазовое превращение отсутствует в E–T-фазовой диаграмме, предложенной Коллой, но обсуждается в работе [10].

Таким образом, можно предложить модифицированную версию E–T-фазовой диаграммы PMN, учитывая особенность поведения скорости гиперзвуковых акустических фононов (рис.3). Линия раздела фаз B (рис.1b), отсутствующая на рис.1a, проявляется в настоящих исследованиях (рис.3), равно как и линия A. Необходимо исследование кристалла PMN в области малых полей и в диапазоне температур от 230 до 260 К. Возможно, что здесь су-

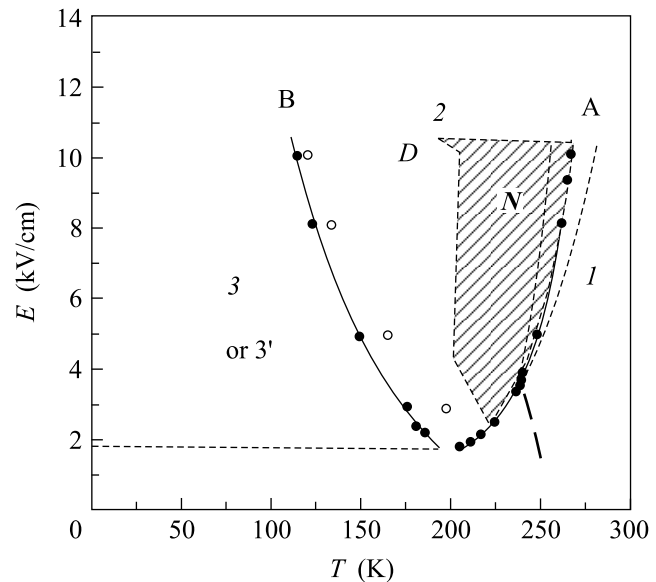


Рис.3. Модифицированная E–T-фазовая диаграмма PMN, построенная по результатам настоящей работы

ществует линия раздела фаз между парафазой и стеклоподобной фазой, обозначенная в диаграмме Коллы [9] и проявляющаяся в настоящих измерениях. Таким образом, полевые исследования скорости продольных акустических фононов позволили провести некоторые уточнения имеющимся в распоряжении исследователей E–T-фазовым диаграммам кристаллов PMN. Конечно, нельзя считать манделштамбриллоэновское рассеяние света совершенным методом исследования E–T-фазовых диаграмм, но результаты нашей работы позволяют предложить скорректированную версию фазовой диаграммы PMN и акцентировать внимание экспертов на наблюдающихся противоречиях в экспериментальных данных.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований грант # 02-02-17678, и гранта Президента РФ # НШ-2168.2003.2 и программы ОФН РАН.

1. G. A. Smolenskii, V. A. Isupov, N. N. Krainik et al., *Ferroelectrics and Related Materials*, Gordon and Breach Publisher, NY, 1984.
2. L. E. Cross, *Ferroelectrics* **76**, 241 (1987).
3. N. De Mathan, E. Husson, G. Calvarin et al., *J. Phys.: Condens. Matter* **3**, 8159 (1991).
4. I. G. Siny, S. G. Lushnikov, R. S. Katiyar, and V. H. Schmidt, *Ferroelectrics* **226**, 191 (1999).
5. H. Fu and R. E. Cohen, *Nature (London)* **403**, 281 (2000).
6. B. E. Vugmeister and H. Rabitz, *Phys. Rev.* **B65**, 024111 (2001).

7. S. N. Gvasaliya, S. G. Lushnikov, and B. Roessli, *Phys. Rev.* **B69**, 092105, (2004).
8. R. Sommer, N. K. Yushin, and J. J. van der Klink, *Phys. Rev.* **B48**, 13230 (1993).
9. E. V. Colla, E. Y. Koroleva, N. M. Okuneva, and S. B. Vakhrushev, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 1681, (1995).
10. Z.-G. Ye, *Key Engineering Materials*, **155&156**, 81 (1998).
11. K. Fujishiro, Y. Uesu, Y. Yamada et al., *Phys. Soc.* **32**, S964, (1998).
12. S. G. Lushnikov, I. G. Siny, and A. K. Tagantsev, *Abstract of the Eighth International Meeting on Ferroelectricity*, August 1993, Maryland, USA, 1993, p. 400; С. Г. Лушников, И. Г. Синий, *Кристаллография* **39**, 745 (1994).
13. Jae-Hyeon Ko and Seiji Kojima, *Appl. Phys. Lett.* **81**, 1077 (2002).
14. Robert Blinc, Valentin Laguta, and Bostjan Zalar, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 247601 (2003).