

## СТЕКольНАЯ РЕЛАКСАЦИЯ В КРИСТАЛЛАХ МАГНОНИОБАТА – ТИТАНАТА СВИНЦА

*П.Н.Тимонин, Ф.И.Савенко, С.М.Емельянов, Л.П.Панченко*

*Институт физики Ростовского государственного университета*

*344104 Ростов-на-Дону, Россия*

Поступила в редакцию 13 декабря 1994 г.

Исследована долговременная ( $t \leq 104$  с) релаксация поляризации в кристалле  $0,87\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3 - 0,13\text{PbTiO}_3$  в фазе дипольного стекла. Установлено наличие степенной релаксации, предсказываемой динамическим скейлингом, расходимости статической "zero-field-cooled"-восприимчивости в точке перехода в смешанную фазу и ее отличие от "field-cooled"-восприимчивости, демонстрирующее нарушение эргодичности в стекольной фазе.

Магнониобат свинца  $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$  (PMN) является классическим примером сегнетоэлектрика с размытым фазовым переходом (релаксора) [1, 2]. К тому же классу относятся и его растворы с титанатом свинца  $\text{PbTiO}_3$  (PT):  $(1-x)\text{PMN}-x\text{PT}$  [3, 4]. При  $x < 0,3$  физические свойства таких растворов подобны свойствам чистого PMN, при этом с ростом  $x$  степень размытия перехода заметно снижается [5], что проявляется в заметном уменьшении амплитуды релаксационных процессов, позволяющем проследить за изменением формы квазистатических (0,01 Гц) петель гистерезиса при охлаждении [6]. Эти изменения наглядно свидетельствуют о том, что размытие перехода в кристаллах PMN-PT связано с существованием промежуточных фаз – фазы дипольного стекла и смешанной (частично упорядоченной) фазы – между параэлектрической и сегнетофазой [6]. Эти выводы подтверждаются и рентгеноструктурными исследованиями этих кристаллов, обнаруживающими уширение брэгговских пиков в предполагаемой области существования фазы дипольного стекла и ромбоэдрические искажения в смешанной и сегнетофазе [7].

Исследования дисперсии диэлектрической проницаемости в кристаллах  $0,87\text{PMN} - 0,13\text{PT}$  также указывают на существование промежуточной стекольной фазы с характерной степенной дисперсией  $\epsilon(\omega)$  [8]. Согласно [8], критическое замедление в парафазе ( $T > T_{DG}$ ) некоторой релаксационной моды с хаотическими атомными смещениями и обратным временем релаксации  $\nu_0 \rightarrow 0$  приводит в рамках скейлинговой гипотезы к дисперсии вида

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_1 [1 - (\omega\tau)^\lambda (1 - itg(\pi\lambda/2))], \quad \nu_0 \leq \omega \leq 1/\tau, \quad (1)$$

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_0 [1 + (\nu_0\tau')^\lambda (i\omega/\nu_0 - c\omega^2/\nu_0^2)], \quad \omega \leq \nu_0. \quad (2)$$

При этом квазиДебаевская (аналитическая) дисперсия  $\epsilon(\omega)$  при  $\omega \leq \nu_0$  связана с релаксацией крупномасштабных флуктуаций поляризации с размерами, превышающими стекольный радиус корреляций  $\xi$ , а степенная дисперсия при  $\omega \geq \nu_0$  обусловлена релаксацией флуктуаций с размерами, меньшими  $\xi$ . В стекольной фазе ( $T < T_{DG}$ ) наиболее вероятно, что  $\xi = \infty$  [9] и степенная дисперсия имеет место при всех  $\omega \leq 1/\tau$ . Именно такой характер дисперсии  $\epsilon(\omega)$  обнаружен в кристаллах  $0,87\text{PMN} - 0,13\text{PT}$  в окрестности  $T_{DG} \approx 320\text{K}$  при  $10^{-2}\text{Гц} < \omega/2\pi < 10^4\text{Гц}$ .

Вид  $\epsilon(\omega)$  при  $\omega \rightarrow 0$  однозначно определяет и характер долговременной релаксации поляризации  $P(t)$  при включении или выключении слабого постоянного электрического поля [8]. Так, степенной дисперсии (1) соответствует релаксация  $P(t)$  при включении поля  $E$  при  $t=0$  следующего вида [8]:

$$P(t) = P_{\infty}[1 - (\tau/t)^{\lambda}], \quad \tau \leq t \leq 1/\nu_0, \quad (3)$$

$$P_{\infty} = \chi E, \quad \chi = [\epsilon(0) - 1]/4\pi. \quad (4)$$

В стекольной фазе с  $\xi = \infty$  степенная релаксация (3) должна иметь место при всех  $t \gg \tau$ , причем статическая восприимчивость в режиме "охлаждение без поля" (zero-field cooled, ZFC), фигурирующая в формуле (4),

$$\chi = \chi_{ZFC} = \lim_{\omega \rightarrow 0} \chi(\omega),$$

будет отличаться от восприимчивости в режиме "охлаждение в поле" (field-cooled, FC):

$$\chi_{FC} = \lim_{E \rightarrow 0} \partial P / \partial E,$$

что является характерным признаком стекольной фазы, отражающей ее неэргодичность [10].

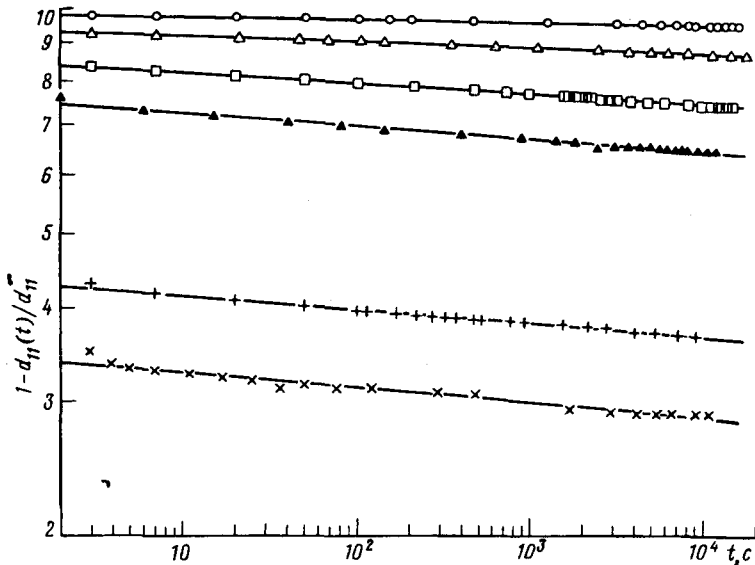


Рис.1. Временная зависимость  $d_{11}^{ZFC}(\omega)$  в двойном логарифмическом масштабе,  $\times$  - 311 К,  $+$  - 308 К,  $\Delta$  - 305 К,  $\square$  - 303 К,  $\Delta$  - 301 К,  $o$  - 298 К. Прямые линии соответствуют степенной релаксации (3)

Таким образом, экспериментальное исследование релаксации поляризации в фазе дипольного стекла позволяет установить как справедливость скейлинговых закономерностей, использованных при выводе (3), так и наличие неэргодичности в этой фазе. В настоящей работе такая релаксация исследовалась с помощью измерения динамического пьезомодуля  $d_{11}^{ZFC}(\omega)$ , индуцированного включением постоянного поля  $E = 30$  В/см, параллельного оси [100]. В кубическом кристалле, каким является 0,87 РМН - 0,13 РТ при  $T > 296$  К [6, 7],

$$d_{11}^{ZFC}(\omega) = \partial e_1(\omega) / \partial E(\omega) = 2\theta_{11} P_1 \chi(\omega),$$

где  $\theta_{11}$  – стрикционная константа, а  $P_1$  – индуцированная полем  $E$  поляризация. Таким образом, временная зависимость  $d_{11}^{ZFC}(\omega)$  появляющегося при включении поля следует зависимость  $P_1 = P_1(t)$ .

Измерения  $d_{11}^{ZFC}(\omega)$  проводились на образцах, имеющих форму пластинок с размерами  $5 \times 2 \times 1$  мм, вырезанных параллельно естественным граням вращенных кристаллов, методом слабой пульсирующей нагрузки на частоте  $\omega/2\pi = 100$  Гц. На этой же частоте были выполнены измерения  $\chi(\omega)$  мостом переменного тока P 5083.

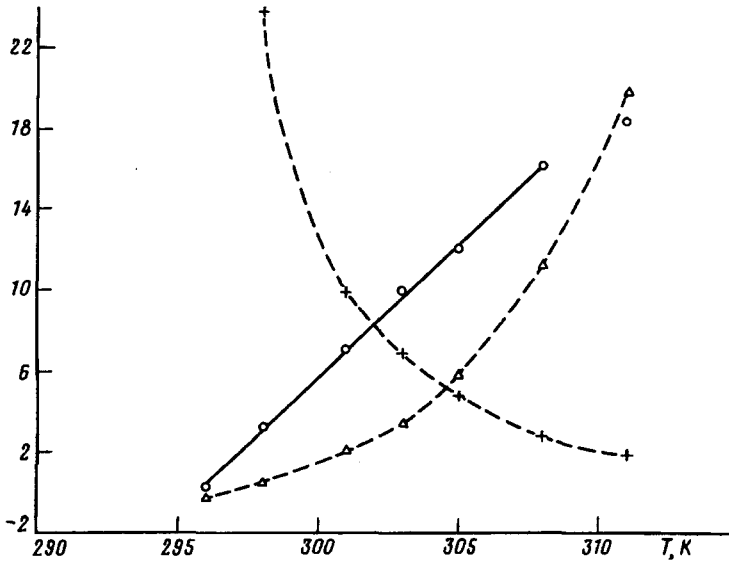


Рис.2. Температурные зависимости  $\lambda \cdot 1000$  (о),  $\lg(1 c / \tau)$  ( $\Delta$ ) и  $d_{11}^{\infty}(\omega) \cdot 10^{11}$ , Кл/н (+)

На рис.1 приведены результаты сравнения экспериментальных данных с формулой (3) в интервале существования стекольной фазы  $296 \text{ K} < T < 320 \text{ K}$  [6, 7], демонстрирующие их хорошее согласие. На рис.2 представлены температурные зависимости  $\lambda$ ,  $\tau$  и

$$d_{11}^{\infty}(\omega) = 2\theta_{11}\chi(\omega)P_{\infty} = 2\theta_{11}\chi(\omega)\chi_{ZFC}E,$$

полученные с помощью подгонки методом наименьших квадратов. Отметим резкое уменьшение  $\lambda$  при приближении к переходу в смешанную фазу при  $T_M \approx 296 \text{ K}$ , которое хорошо описывается линейной зависимостью  $\lambda = 1,310 \cdot 10^{-3}(T - 295,67 \text{ K})$ , тогда как резкий рост  $d_{11}^{\infty}(\omega)$  при  $T \rightarrow T_M$  отражает аномалию  $\chi_{ZFC} \sim (T - T_M)^{-1}$ , предсказываемую феноменологической теорией такого перехода [6].

Физически расходимость однородной восприимчивости при переходе из стекольной в смешанную фазу связана с появлением в последней областей с однородной спонтанной поляризацией (наряду с областями с хаотически полярными смещениями атомов), фиксируемыми в рентгеноструктурных экспериментах [7]. Поскольку нет физических оснований предполагать заметные аномалии в поведении  $\theta_{11}$  вблизи  $T_M$ , можно достаточно точно определить температурную зависимость  $\chi_{ZFC}$ , рассмотрев поведение величины  $g_{11}^{ZFC} = d_{11}^{\infty}(\omega)/\chi(\omega) = 2\theta_{11}\chi_{ZFC}E$ . Как показано на рис.3,  $g_{11}^{ZFC}$  хорошо аппроксимируется степенной зависимостью  $g_{11}^{ZFC} = g(T/T_M - 1)^{-\gamma}$ , где

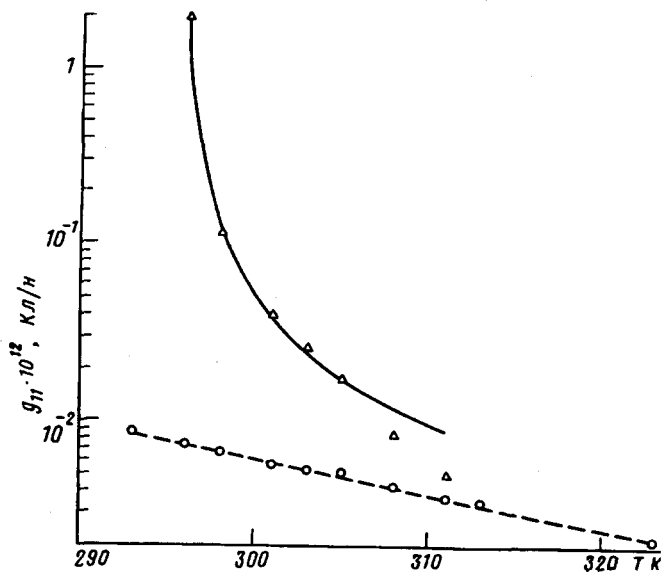


Рис.3. Температурные зависимости  $g_{11}^{FC}$  (○) и  $g_{11}^{ZFC}$  (△). Сплошная линия соответствует степенной зависимости, указанной в тексте

$g = 1,621 \cdot 10^{-16}$  Кл/н,  $T_M = 295,72$  К,  $\gamma = 1,352$ . Индекс  $\gamma$  несколько отличается от предсказываемого в рамках эффективно-полевого подхода  $\gamma = 1$  [6], что является, по-видимому, следствием флуктуаций параметра порядка [11]. Наряду с  $g_{11}^{ZFC}$ , на рис.3 приведена также величина  $g_{11}^{FC} = d_{11}^{FC}(\omega)/\chi_E(\omega) = 2\theta_{11}\chi_{FC}E$ , где  $d_{11}^{FC}(\omega)$  – динамический пьезомодуль, измеренный при охлаждении в постоянном поле той же величины  $E = 30$  В/см, а  $\chi_E(\omega)$  – динамическая восприимчивость в этом поле. При  $T > T_{DG} \approx 320$  К  $g_{11}^{ZFC} = g_{11}^{FC}$ , однако при  $T < T_{DG}$  эти величины различны, что наглядно демонстрирует нарушение эргодичности в стекольной и смешенной фазах.

Действительно, указанное различие нельзя объяснить, предположив, что наблюдаемые значения  $g_{11}^{FC}$  являются неравновесными в результате резкого возрастания аррениусовского времени релаксации для прыжков по неупорядоченным атомным позициям, разделенным энергетическим барьером  $E_a$   $\tau_a = \tau_0 \exp(E_a/T)$ . Чтобы объяснить релаксацию в течение  $t > 10^4$  с при типичных  $\tau_0 \sim 10^{-12}$  с, придется предположить чрезвычайно большие значения  $E_a > 1$  эВ. Кроме того, такая термоактивированная релаксация должна быть экспоненциальной как для  $d_{11}^{FC}(\omega)$ , так и для  $d_{11}^{ZFC}(\omega)$ . Наблюдаемая же степенная релаксация указывает на существование широкого спектра времен релаксации, простирающегося вплоть до  $\tau = \infty$  [8]. Поэтому единственным объяснением наблюдаемых отличий  $g_{11}^{FC}$  и  $g_{11}^{ZFC}$  является их соответствие различным метастабильным состояниям, появляющимся в фазе дипольного стекла и обуславливающих ее неэргодичность [6, 10].

Таким образом, результаты исследования долговременной релаксации в кристаллах 0,87PMN–0,13РТ дают согласованную физическую картину, включающую как существование неэргодической стекольной фазы со скейлинговой (стекольной) внутримолекулярной релаксацией поляризации, так и переход из нее в смешанную фазу при  $T_M \approx 296$  К.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант 94-02-03573-а.

- 
1. L.E.Gross, *Ferroelectrics* **76**, 241 (1987).
  2. В.А.Боков, И.Е.Мыльникова, *ФТТ* **3**, 841 (1961).
  3. S.W.Choi, T.R.ShROUT, S.J.Jang, and A.S.Bhalla, *Ferroelectrics* **100**, 29 (1989).
  4. D.Viehland, S.J.Jang, L.E.Gross, and M.Wuttig, *Phys. Rev. B* **46**, 8003 (1992).
  5. Ф.И.Савенко и др., *Известия АН СССР, сер. физ.* **54**, 1196 (1990).
  6. S.M.Emelyanov, F.I.Savenko, Yu.A.Trusov et al., *Phase Transitions* **45**, 251 (1993).
  7. О.А.Бунина, И.Н.Захарченко, С.М.Емельянов, *Известия РАН, сер. физ.* **57**, 160 (1993).
  8. Ф.И.Савенко, П.Н.Тимонин, *Изв. РАН, сер. физ.* **57**, 200 (1993).
  9. R.N.Bhatt and A.P.Young, *Phys. Rev. Lett.* **54**, 924 (1985).
  10. K.Binder and A.P.Young, *Rev. Mod. Phys.* **58**, 801 (1986).
  11. А.З.Пагашинский, В.Л.Покровский, *Флуктуационная теория фазовых переходов*, М.: Наука, 1982.