КРИСТАЛЛОГРАФИЯ, 2023, том 68, № 5, с. 754–760

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ

УДК 538.913

Посвящается памяти Л.А. Шувалова

ПЕРЕСТРОЙКА СТРУКТУРЫ РЕЛАКСОРА $PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$ В ПРОЦЕССЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПЕРЕКЛЮЧЕНИЯ

© 2023 г. С. Б. Вахрушев[1,*], Ю. А. Бронвальд[1], С. А. Удовенко[2], Е. Ю. Королева[1], А. Ю. Молоков[1]

[1]*Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия*

[2]*Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия*

*****E-mail: svakhrushev@gmail.com*

Поступила в редакцию 13.02.2023 г.
После доработки 13.02.2023 г.
Принята к публикации 16.02.2023 г.

Одной из наиболее важных особенностей релаксоров является возможность индуцирования устойчивой сегнетоэлектрической фазы путем приложения электрического поля. Такого рода индуцированный фазовый переход многократно исследовался, в том числе прослеживались изменения структуры в процессе перехода и его кинетика. Однако процессы, происходящие при электрическом переключении, остаются малоизученными, а структурная перестройка в процессе переключения вообще не исследовалась. Для заполнения этого пробела прослежена временная эволюция картины брэгговского и диффузного рентгеновского рассеяния классического релаксора $PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$ при $T = 175$ K в процессе многократного переключения направления постоянного внешнего поля $E = \pm 6.25$ кВ/см. Показано, что после включения поля происходит распад стеклоподобного состояния и формируется смешанная сегнето-стекольная фаза. При переключении знака поля наблюдается рост дипольно-стекольных корреляций, однако не обнаружены признаки возникновения неоднородного состояния, содержащего ограниченные области дипольно-стекольной и сегнетоэлектрической фаз. При переключении в первоначальное направление поля происходит быстрое формирование сегнетофазы, роста дипольно-стекольных корреляций не выявлено. При повторном переключении наблюдается уменьшение интенсивности брэгговского рассеяния, связанного с дальним порядком. Этот эффект можно предположительно связать с возникновением случайных слабо скоррелированных ионных смещений, нарушающих дальний порядок.

DOI: 10.31857/S0023476123600568, **EDN:** DOYPLN

ВВЕДЕНИЕ

Релаксоры представляют собой большую группу кислородно-октаэдрических соединений (преимущественно перовскитоподобных), отличительной особенностью которых является дисперсия диэлектрического отклика в интервале частот от микрогерц до терагерц. Эти материалы впервые были получены более 60 лет назад в лаборатории Г.А. Смоленского [1] (первоначально они были названы “сегнетоэлектрики с размытым фазовым переходом”). Классическим, наиболее исследованным релаксором является магнониобат свинца $PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$ (**PMN**). Он демонстрирует широкий, частотно зависимый максимум на температурной зависимости диэлектрической проницаемости $\varepsilon(T)$ вблизи комнатной температуры, однако переход в сегнетоэлектрическое состояние не наблюдается. Детальный анализ спектра диэлектрических потерь и нелинейного отклика позволяет сделать вывод о формировании стеклоподобной фазы ниже температуры фризинга $T_f \approx 240$ K [2].

Структурные исследования PMN показывают, что кристалл имеет кубическую симметрию вплоть до температуры жидкого гелия. При охлаждении ниже так называемой температуры Бернса [3] в кристалле возникает интенсивное критическое рассеяние [4], форма которого вдали от T_f описывается законом Орнштейна–Цернике:

$$I(q) = \frac{A}{q^2 + \varkappa^2}.$$

Здесь q – модуль приведенного волнового вектора, $\varkappa$ – обратный радиус корреляции, A – константа. В области T_f возникает отклонение от указанного закона. При $q \gg$ к можно записать $I(q)\sim$

$\sim q^{-\alpha}$. При $T \approx T_f$ параметр α меняет свое значение от ~2, что соответствует обычным термодинамическим флуктуациям параметра порядка, до ~3.4, что указывает на возникновение фрактальных кластеров [5]. Такой вид зависимости часто наблюдается в спиновых стеклах.

В целом в отсутствие приложенного постоянного электрического поля наблюдается тесная аналогия свойств релаксоров и спиновых (дипольных) стекол. Однако в достаточно сильных полях возникает существенное различие. При охлаждении PMN в полях больше порогового ($E_{tr} \approx 2.3$ кВ/см для направления поля вдоль оси (111)) происходит индуцированный переход в ромбоэдрическую полярную фазу [6, 7]. Эта фаза может быть охарактеризована как сегнетоэлектрическая, поскольку поляризация сохраняется при снятии поля. Исследования [7, 8] поведения PMN в электрических полях позволили получить фазовую диаграмму в координатах температура–поле. Была выявлена область, в которой фазовое состояние зависит от траектории в плоскости E–T. Большую часть измерений осуществляли ранее в режимах охлаждения или нагрева при фиксированных значениях поля. Наряду с этим проводили измерения, когда поле прикладывали к охлажденному образцу. В случае, когда поле прикладывали к кристаллу, находившемуся в стеклоподобном состоянии, возникала необычная кинетика [9]. На начальном этапе возникала логарифмическая релаксация диэлектрического отклика, а затем через время задержки t_{del}, зависящее от температуры и напряженности поля, происходил скачкообразный переход в сегнетофазу. Исследования рассеяния нейтронов в приложенных полях показали, что индуцированный переход в фазу с дальним порядком приводит к резкому росту интенсивности брэгговских отражений и ослаблению диффузного рассеяния, связанного с замороженными дипольно-стекольными корреляциями [10] (отметим, что представленные в [11] экспериментальные данные совпадают с [10], но их не считают связанными с фазовым переходом. Рентгеноструктурные исследования в реальном времени подтвердили факт “задержанного” перехода и наличие участка логарифмического изменения электрострикционной деформации [12]. Исследования временной эволюции диффузного рассеяния не проводились.

Как отмечено выше, индуцированная полем фаза является сегнетоэлектрической, и поляризация и структурные искажения сохраняются после снятия поля, однако принципиальным оказывается проблема переключения знака поля. В какой-то момент поляризация становится равной нулю. Важен вопрос, возникает ли при этом вновь стеклоподобное состояние. В работе [13], выполненной с использованием комбинации методов диэлектрической спектроскопии и атомной силовой микроскопии пьезоотклика, было выявлено, что в процессе переключения поляризации действительно формируется неполярная фаза, которая может быть охарактеризована как стеклоподобная.

Однако до сих пор отсутствуют какие-либо рентгено- или нейтроноструктурные исследования процессов электрического переключения в релаксорах. В настоящей работе проведены первые исследования временной эволюции дифракционной картины монокристалла PMN при приложении электрического поля и последующего многократного изменения его направления.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исследованный образец был вырезан из монокристалла PMN с помощью алмазного диска и имел форму пластины толщиной 300 мкм. На пластину напыляли электроды, включающие в себя слои хрома и золота толщиной 4 и 80 нм соответственно. Площадь электродов составила 5000 мкм^2. Нормаль к поверхности (направление приложения электрического поля) соответствовала кристаллографическому направлению [110]. Образец крепили в специально разработанной ячейке, детально описанной в [14]. Измерения рентгеновской дифракции проводили на дифрактометре Supernova. Использовали острофокусную рентгеновскую трубку (MoK_α-излучение, λ = = 0.71 Å), двумерный позиционно-чувствительный детектор Atlas CCD Detector Agilent Technologies. Управление спектрометром и первичную обработку данных осуществляли с помощью программы CrysAlis [15].

Анализ результатов эксперимента проводили с использованием представления исходных данных в виде двумерных карт рассеяния, построенных в координатах π–2θ, θ – угол Брэгга. Координата π определяет положение пика (угол поворота) в собственных полярных координатах матрицы детектора. Для ускорения и упрощения дальнейших расчетов было проведено интегрирование интенсивности рассеяния вдоль сканирующей оси гониометра путем последовательного сложения дифракционных картин. Для каждого отражения суммирование осуществлялось в узком диапазоне углов вращения. Таким образом, каждая из полученных π–2θ-карт (карт рассеяния) соответствовала распределению интенсивности вблизи какого-либо одного брэгговского отражения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Образец PMN предварительно нагревали до 450 K, что обеспечивало воспроизводимость результатов, после чего охлаждали до температуры 175 K, при которой проводили все измерения.

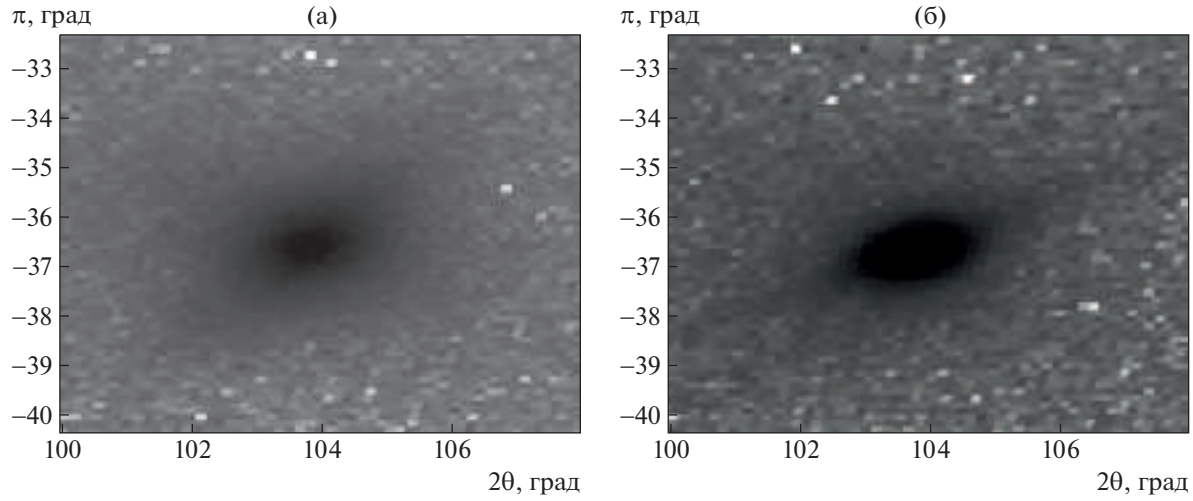

Рис. 1. Двумерные π–2θ-карты отражения 140 перед включением поля (а) и через 10800 с после включения поля (б).

Каждый набор данных включал в себя 180 фреймов, время экспозиции 2 с. Каждый фрейм снимали дважды для снижения вклада шумов детектора. Таким образом, измерение одного набора данных занимало 720 с. После стабилизации температуры проводили первые три измерения, после чего к образцу прикладывали постоянное электрическое поле 6.25 кВ/см.

Момент первого приложения положительного напряжения в дальнейшем будем считать нулевым ($t = 0$). Переключение поля проводили в моменты t_1 = (+/–), t_2 = (–/+) и t_3 = (+/–). Измерения были завершены в момент времени t_4 = = 126000 с. Таким образом, можно выделить четыре временных интервала: I – 0–t_1, II – t_1–t_2, III – t_2–t_3, IV – t_3–t_4. Ограниченный объем данных в наборе делал невозможной сколько-нибудь полную трехмерную реконструкцию обратного пространства. В связи с этим для анализа данных использовали π–2θ-карты. На рис. 1а приведены карты для отражения 140 перед включением поля и на рис. 1б – через 10800 с после включения поля. На рис. 1а хорошо видно характерное для стеклоподобной фазы диффузное рассеяние, окружающее брэгговский пик, которое существенно ослабевает после включения поля. Карты рассеяния были получены для окрестностей 12 узлов обратной решетки. Во всех случаях наблюдались усиление брэгговских пиков и ослабление диффузного рассеяния, что согласуется с результатами [10, 11]. В настоящей работе появления сильных полос диффузного рассеяния, описанных в [16] в случае охлаждения PMN в электрическом поле, не наблюдали.

Для дальнейшего анализа использовали одномерные зависимости интенсивности рассеяния $I(2\theta)$, получаемые путем интегрирования двумерных карт π–2θ по углу π. На рис. 2 показана временная эволюция формы линии этих зависимостей в интервале I – она быстро меняется в первые 6000 с, после чего изменения становятся менее явными. Зависимости $I(2\theta)$ были аппроксимированы суммой вкладов брэгговского пика, описываемого функцией Гаусса, и диффузного рассеяния, описываемого функцией Лоренца:

$$I(2\theta) = G\exp-\frac{1}{2}\left(\frac{2\theta - 2\theta_0}{\Delta_G}\right)^2 + \frac{L\Delta_L^2}{(2\theta - 2\theta_0)^2 + \Delta_L^2}.$$

Здесь G – пиковая интенсивность гауссиана, $2\theta_0$ – положение максимума пика, одинаковое для брэгговской и диффузной компонент, Δ_G = = 0.37° – ширина гауссовой линии, которую считали постоянной и равной аппаратному разрешению, L – пиковая интенсивность лоренциана, Δ_L – параметр, характеризующий ширину лоренцевой линии. Лоренцева компонента описывает ближний порядок смещений атомов (в первую очередь свинца) [17], который может быть пересчитан в усредненный радиус корреляции этих смещений:

$$r_c = \left[(4\pi/\lambda)\cos\theta(\Delta_L/2)\right]^{-1}.$$

Величина r_c получается в результате усреднения по углам вращения анизотропной картины диффузионного рассеяния и не является истинным радиусом корреляции. Более того, ввиду анизотропии диффузного рассеяния оказывается невозможным учет аппаратного разрешения. Однако эта величина хорошо отражает качественные изменения реальной корреляционной длины.

Как было отмечено ранее, приложение электрического поля к находящемуся в стеклоподобном состоянии образцу сначала вызывает лога-

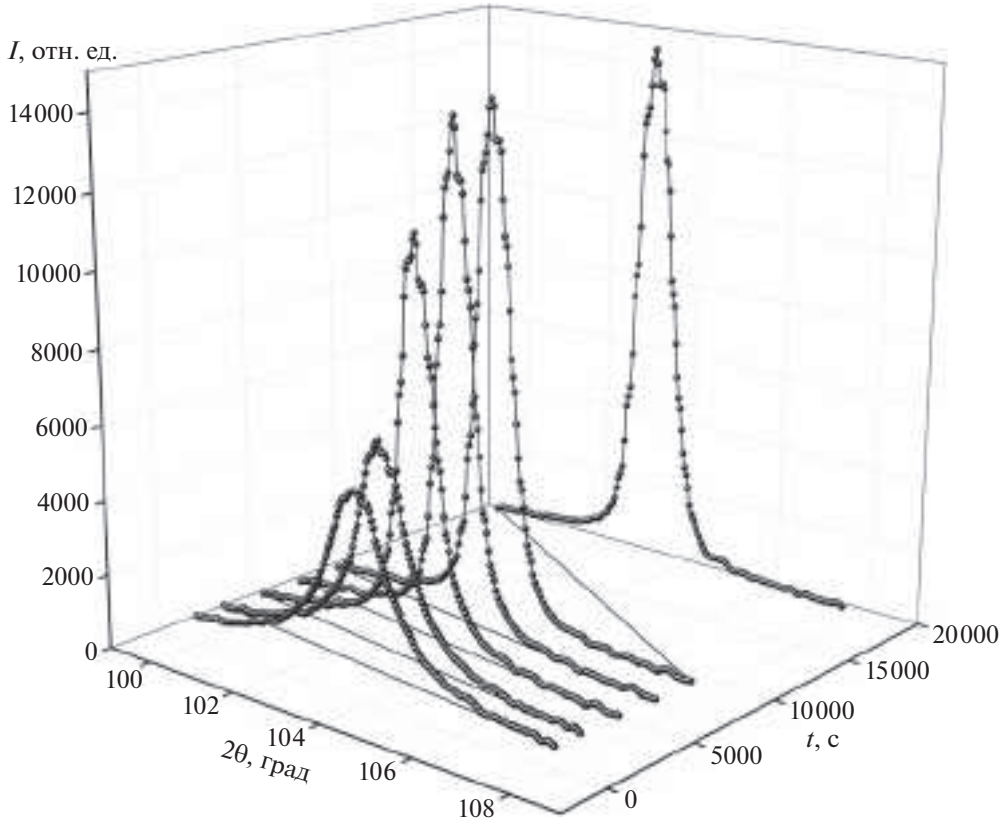

Рис. 2. Временная эволюция одномерных зависимостей интенсивности рассеяния $I(2\theta)$, полученных путем интегрирования двумерных карт π–2θ по углу π в первые 20000 с.

рифмически медленное изменение диэлектрического отклика [9] и появление зародышей сегнетофазы размером ~16 Å [12]. Этот период составляет время τ_w, зависящее от температуры и напряженности приложенного поля, после чего начинается растянутый во времени переход первого рода в сегнетофазу. В настоящем исследовании τ_w составляет ~1 с и не попадает во временную шкалу эксперимента.

На рис. 3 показана временная зависимость величин G и L и радиуса корреляции r_c. Моменты переключения обозначены тонкими вертикальными линиями, отмечены номера интервалов и знак приложенного поля. Приложение поля приводит к росту интенсивности брэгговского рассеяния и уменьшению интенсивности диффузного рассеяния, что говорит о постепенном переходе из стекольной фазы в сегнетоэлектрическую. Значение G выходит на насыщение через ~6000 с, интенсивность диффузного рассеяния и значение r_c достигают минимума. С этого момента происходит своеобразное “старение”. Интенсивность брэгговского рассеяния меняется слабо, в то же время растут пиковая интенсивность диффузного рассеяния и величина r_c. Пик диффузного рассеяния уширяется, и интегральная интенсивность меняется слабо.

При переключении знака поля существенные изменения брэгговского и диффузного рассеяния наступают с задержкой t_{w1} ~12000 с. До этого момента наблюдается некоторое уширение пика диффузного рассеяния (уменьшение r_c). Через t_{w1} начинает уменьшаться интенсивность брэгговского рассеяния и расти диффузное рассеяние с одновременным ростом радиуса корреляции r_c. Пиковая интенсивность L выходит на насыщение приблизительно через 23000 с после переключения знака поля, одновременно возникает небольшой скачок на зависимости $G(t)$. Интенсивность брэгговского рассеяния продолжает уменьшаться до момента t_2, когда знак поля вновь меняется на положительный.

В третьем цикле наблюдается поведение, качественно аналогичное первому: в первые 6000 с происходит рост интенсивности брэгговского рассеяния с незначительным ослаблением диффузного рассеяния, затем обе величины стабилизируются.

Четвертый цикл существенно отличается от второго. Непосредственно после переключения начинается ослабление брэгговского рассеяния и

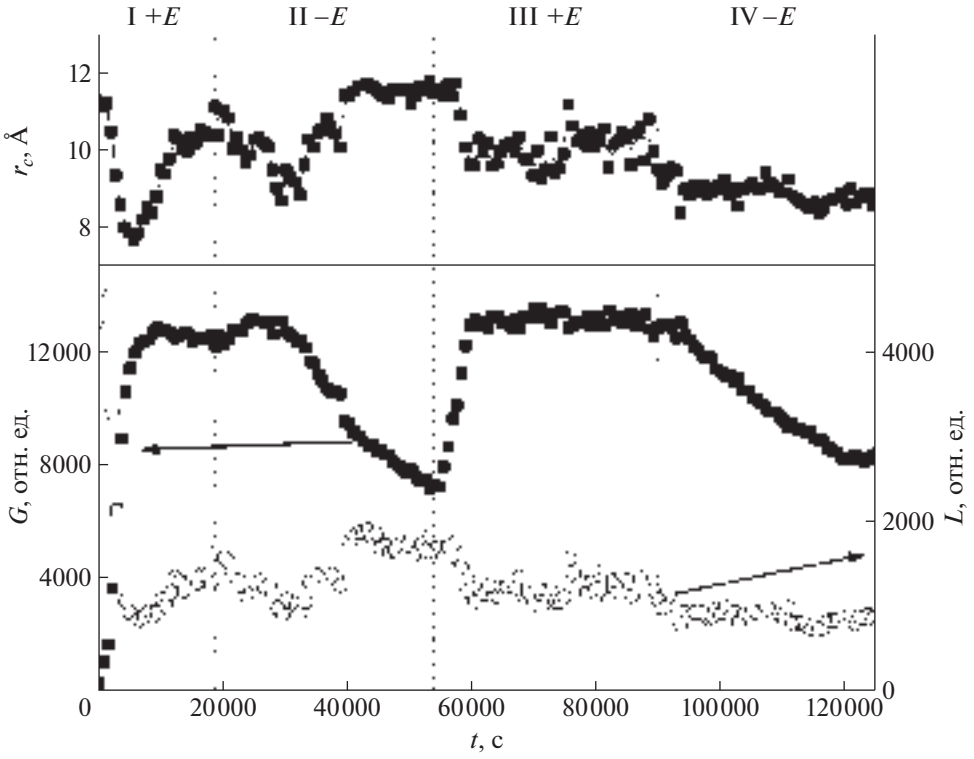

Рис. 3. Временная зависимость пиковых интенсивностей брэгговского G (*1*) и диффузного рассеяния L (*2*) и радиуса корреляции r_c. Моменты переключения обозначены тонкими вертикальными линиями, отмечены номера интервалов и знак приложенного поля.

скачкообразно уменьшается интенсивность диффузного рассеяния, которое затем стабилизируется, одновременно уменьшается радиус корреляции, который также быстро теряет зависимость от температуры. Приблизительно через 30 000 с интенсивность брэгговского рассеяния проходит через минимум и начинает возрастать.

ОБСУЖДЕНИЕ

Рассмотрим физический смысл возможных изменений интенсивностей брэгговского и диффузного рассеяния в релаксоре. Все наблюдаемые брэгговские пики существуют в параэлектрической, стеклоподобной и сегнетофазах. В стеклоподобной фазе интенсивность отражений сильно ослаблена из-за вмороженного беспорядка, что можно рассматривать как аналог статического фактора Дебая–Уоллера. Приложение электрического поля разрушает беспорядок и приводит к росту интенсивностей брэгговских отражений [10, 11]. Диффузное рассеяние описывается с помощью фурье-образа парного коррелятора смещений. Оно не может быть соотнесено с компактными полярными областями, поскольку форма пика Лоренца соответствует рассеянию на фрактальных объектах.

Анализируя описанные выше данные, можно предположить два варианта: стекольная фаза сохраняется в доменных границах, и возникает гетерогенная ситуация; либо формируется смешанная сегнетостекольная фаза [18–20], в которой сосуществуют дальний сегнетоэлектрический порядок и замороженные дипольно-стекольные корреляции.

В гетерогенной модели величину G качественно можно рассматривать как сумму вкладов рассеяния на сегнето- и стеклоподобной фазах, умноженных на соответствующие концентрации. Однако количественно эти концентрации не могут быть определены, поскольку интенсивности пиков стеклоподобной фазы, безусловно, модифицируются под действием поля. В сегнетостекольной модели понятие концентрации фаз исчезает, и можно говорить лишь о росте или уменьшении степени беспорядка в кристалле.

Очевидно, что за первые 6000 с реализуется неоднородное состояние. Выполняется своего рода “правило сумм”, когда ослабление диффузного рассеяния компенсируется ростом интенсивности брэгговского рассеяния. Однако возникающее после этого состояние с большей вероятностью можно охарактеризовать как сегнетостекольное. Действительно, трудно ожидать, что после формирования сегнетофазы в значительной концентрации

происходит ее распад при сохранении приложенного поля. Нельзя говорить и о приэлектродных эффектах, так как образец имел форму стержня с электродами на его концах, а рентгеновским пучком засвечивалась только центральная часть стержня. Как отмечено выше, при $t > 6000$ с происходит старение сформированной сегнетостекольной фазы. Аналогия этого процесса со старением релаксоров без приложения поля [21] проявляется в восстановлении состояния, сформированного при первичном возникновении сегнетостекольной фазы, после переключения знака поля. Это явление аналогично процессам восстановления не состаренной фазы после скачкообразного изменения температуры (rejuvenation) [22].

Падение интенсивности брэгговского рассеяния и рост интенсивности диффузного рассеяния можно связать с ростом дипольно-стекольных корреляций в сегнетостекольной фазе. Из сравнения интенсивностей в этом цикле с этапом первоначального формирования сегнетофазы видно, что неоднородное состояние не возникает. Невозможно однозначно описать причину падения интенсивности брэгговского рассеяния после стабилизации диффузного рассеяния (такой же эффект наблюдается в четвертом цикле). Было проанализировано поведение интенсивностей в окрестности 12 узлов обратной решетки, описанное поведение наблюдалось во всех случаях. Эффект был максимальным в случае отражений с большими волновыми векторами. Это делает маловероятной связь обнаруженного эффекта с перестройкой доменной структуры при поляризации. Наиболее реалистично появление в процессе переполяризации нескоррелированных или слабо скоррелированных ионных смещений, дающих практически нерегистрируемый вклад в диффузное рассеяние, но приводящих к существенному росту статического фактора Дебая–Уоллера.

Структурные перестройки, наблюдаемые в третьем цикле, сходны с первым, однако диффузное рассеяние становится очень слабым, и процессы старения не наблюдаются. В результате формируется сегнетофаза со слабо выраженными дипольно-стекольными корреляциями. В четвертом цикле диффузное рассеяние еще больше ослабевает и перестает зависеть от времени. Весьма вероятно, что в этом случае наблюдается обычное термодиффузное рассеяние, связанное с существованием низколежащих акустических фононных ветвей. Как отмечалось выше, падение интенсивности брэгговского рассеяния связано с возникновением слабо скоррелированных случайных смещений, постепенно исчезающих на больших временах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования временной эволюции брэгговского и диффузного рассеяния в монокристалле PMN в процессе электрического переключения показали следующие результаты.

Начальное разрушение сегнетофазы происходит через неоднородное состояние, в котором сосуществуют области сегнетофазы и стеклоподобной фазы. В результате возникает сегнетостекольная фаза, где сосуществуют дальний сегнетоэлектрический порядок и замороженные дипольно-стекольные корреляции.

После завершения формирования сегнетостекольной фазы происходит ее старение, существенно усиливаются дипольно-стекольные корреляции и возрастает радиус корреляции. При переключении знака поля сначала восстанавливается состояние, возникшее до старения, а затем постепенно усиливаются корреляции и растет радиус корреляции. Существенно ослабевает брэгговское рассеяние, что можно соотнести с формированием слабо скоррелированных случайных смещений.

При возврате к первоначальному знаку поля формируется практически полностью упорядоченное сегнетоэлектрическое состояние. При повторном переключении знака признаков формирования сегнетостекольного состояния не наблюдается, однако брэгговское рассеяние вновь ослабевает.

Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда (грант № 22-12-00328, https://rscf.ru/project/22-12-00328/).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Смоленский Г.А., Исупов В.А., Аграновская А.И., Попов С.Н.* // ФТТ. 1960. Т. 2. № 11. С. 2906.
2. *Colla E.V., Koroleva E.Y., Okuneva N.M., Vakhrushev S.B.* // J. Phys. Condens. Matter. 1992. V. 4. № 13. P. 3671. https://doi.org/10.1088/0953-8984/4/13/026
3. *Burns G., Scott B.A.* // Solid State Commun. 1973. V. 13. № 3. P. 423. https://doi.org/10.1016/0038-1098(73)90622-4
4. *Вахрушев С.Б., Квятковский Б.Е., Малышева Р.С.* // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1987. Т. 51. № 12. С. 2142.
5. *Vakhrushev S.B., Naberezнov A.A., Sinha S.K.* // J. Phys. Chem. Solids. 1996. V. 57. № 10. P. 1517. https://doi.org/10.1016/0022-3697(96)00022-4
6. *Ye Z.G., Schmid H.* // Ferroelectrics. 1993. V. 145. № 1. P. 83. https://doi.org/10.1080/00150199308222438
7. *Колла Е.В., Вахрушев С.Б., Королева Е.Ю., Окунева Н.М.* // ФТТ. 1996. Т. 38. № 7. С. 2183.
8. *Zhao X., Qu W., Tan X.* // Phys. Rev. B. 2007. V. 75. № 10. P. 104106. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.75.104106
9. *Colla E.V., Koroleva E.Y. Okuneva N.M., Vakhrushev S.B.* // Phys. Rev. Lett. 1995. V. 74. № 9. P. 1681. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.74.1681

10. *Vakhrushev S.B., Kvyatkovsky B.E., Naberezhnov A.A.* // Ferroelectrics. 1989. V. 90. № 1. P. 173. https://doi.org/10.1080/00150198908211287

11. *Stock C., Xu G., Gehring P.M.* // Phys. Rev. B. 2007. V. 76. № 6. P. 064122. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.76.064122

12. *Vakhrushev S.B., Kiat J.M., Dkhil B.* // Solid State Commun. 1997. V. 103. № 8. P. 477. https://doi.org/10.1016/S0038-1098(97)00222-6

13. *Вакуленко А.Ф., Вахрушев С.Б., Королева Е.Ю.* // ФТТ. 2020. Т. 62. № 10. С. 1670. https://doi.org/10.21883/FTT.2020.10.49917.103

14. *Удовенко С.А., Чернышов Д.Ю., Андроникова Д.А.* // ФТТ. 2018. Т. 60. № 5. С. 960.

15. *Rigaku O.D.* // Rigaku Oxford Diffraction Ltd. 2015, Yarnton, Oxfordshire, England.

16. *Xu G., Zhong Z., Bing Y.* // Nat. Mater. 2006. V. 5. № 2. P. 134. https://doi.org/10.1038/nmat1560

17. *Кривоглаз М.А.* Диффузное рассеяние рентгеновских лучей и нейтронов на флуктуационных неоднородностях в неидеальных кристаллах. Киев: Наук. думка, 1984. 287 с.

18. *Glinchuk M.D., Farhi R.* // J. Phys. Condens. Matter. 1996. V. 8. № 37. P. 6985. https://doi.org/10.1088/0953-8984/8/37/019

19. *Glinchuk M.D., Eliseev E.A., Stephanovich V.A., Hilczer B.* // Ferroelectrics. 2001. V. 254. № 1. P. 13. https://doi.org/10.1080/00150190108214983

20. *Bokov A.A., Ye Z.G.* // Reentrant phenomena in relaxors. Nanoscale Ferroelectrics and Multiferroics: Key Processing and Characterization Issues, and Nanoscale Effects, 2016. P. 729. https://doi.org/10.1002/9781118935743.ch23

21. *Chao L.K., Colla E.V., Weissman M.B.* // Phys. Rev. B. 2006. V. 74. № 1. P. 014105. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.74.014105

22. *Dupuis V., Vincent E., Alba M., Hammann J.* // Eur. Phys. J. B. 2006. V. 29. P. 19. https://doi.org/10.1140/epjb/e2002-00257-y