

Релаксационная динамика магнониобата-скандониобата свинца

Е.Ю. Королева
ФТИ им. А.Ф.Иоффе и Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого
Санкт-Петербург, Россия
e.yu.koroleva@mail.ioffe.ru

А.Ю. Молоков
ФТИ им. А.Ф.Иоффе
Санкт-Петербург, Россия
Molokov.Ayu@mail.ioffe.ru

С.Б. Вахрушев
ФТИ им. А.Ф.Иоффе и Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого
Санкт-Петербург, Россия
s.vakhrushev@mail.ioffe.ru

Аннотация— Изучена низкочастотная релаксационная динамика твердого раствора магнониобата-скандониобата свинца (0,45PMN-0,55PSN) в диапазоне частот 10 МГц - 1 МГц при температурах вблизи максимума диэлектрической проницаемости. Проанализированы частотные зависимости диэлектрического отклика и выявлены релаксационные процессы. Выявлен низкочастотный процесс, демонстрирующий критическую расходимость вблизи 306 К. Однако фазовый переход в при этой температуре не происходит. Вблизи 306 К обнаружено появление сверхструктуры М-типа. Появление дополнительного параметра порядка подавляет критическую расходимость сегнетоэлектрической моды, и фазовый переход происходит ниже 295 К. Обнаружены релаксационные процессы, аналогичные реориентационной и «дыхательной» модам PMN. Показано, что низкотемпературная фаза не является «нормальной» сегнетоэлектрической фазой, в ней сохраняются полярные нанодомены.

Ключевые слова— сегнетоэлектрики, релаксоры, фазовые переходы, диэлектрическая спектроскопия

I. ВВЕДЕНИЕ

Сегнетоэлектрики-релаксоры интересны как с прикладной (для создания преобразователей/актюаторов), так и с фундаментальной точек зрения [1-3]. Релаксоры имеют высокие значения диэлектрической проницаемости в широком диапазоне температур. Ключевым моментом в физике релаксоров является химическое упорядочение в катионных подрешетках. В модельном релаксоре магнониобате свинца $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ (PMN) невозможно получить полный химический порядок в В-позиции [4]. С другой стороны, в скандониобате свинца $\text{PbSc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ (PSN) может быть достигнута высокая степень химического порядка [5]. В твердых растворах PMN-PSN может быть получена различная степень химического порядка [6]. Это влияет на диэлектрический отклик твердого раствора и должно изменить его релаксационную динамику. Увеличение степени химического упорядочения приводит к появлению «нормального» сегнетоэлектрического поведения. Выявление релаксационных процессов, определяющих их диэлектрический отклик, и соответствующих им физических механизмов, могли бы помочь выявить причины различий между двумя типами релаксоров – со спонтанным сегнетоэлектрическим (СЭ) фазовым переходом и без него.

II. ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Монокристалл твердого раствора 0,45PMN– 0,55PSN (PMNPSN55) выращен из расплава (Южный

федеральный университет, г.Ростов-на-Дону). Образец представляет собой пластину $0,5 \times 0,4$ мм толщиной 0,15 мм с ориентацией [110]. Перед измерением образец отжигался в эргодической фазе для устранения эффектов памяти. Диэлектрические измерения проводились на диэлектрическом спектрометре с криосистемой Novocontrol BDS80. Диапазон измерительных частот 0,01 Гц – 3 МГц. Эволюция кристаллической структуры отслеживалась с помощью дифрактометра SuperNova.

На рис. 1 представлены температурные зависимости диэлектрической проницаемости ϵ' и диэлектрических потерь ϵ'' PMNPSN55 при охлаждении на нескольких измерительных частотах. Виден широкий максимум $\epsilon'(T)$ с частотной дисперсией. Положение максимума зависит от частоты. Низкотемпературное плечо максимума характеризуется резким уменьшением диэлектрической проницаемости, сопровождающимся существенно меньшей дисперсией. Ниже ~290 К $\epsilon'(T)$ медленно изменяется при охлаждении, но диэлектрическая дисперсия не исчезает. Известно, что резкое падение диэлектрического отклика ниже максимума в PSN и (х)PMN-(1-х)PSN с $x > 0,5$ указывает на спонтанный фазовый переход в низкотемпературную упорядоченную сегнетоэлектрическую фазу (СЭ).

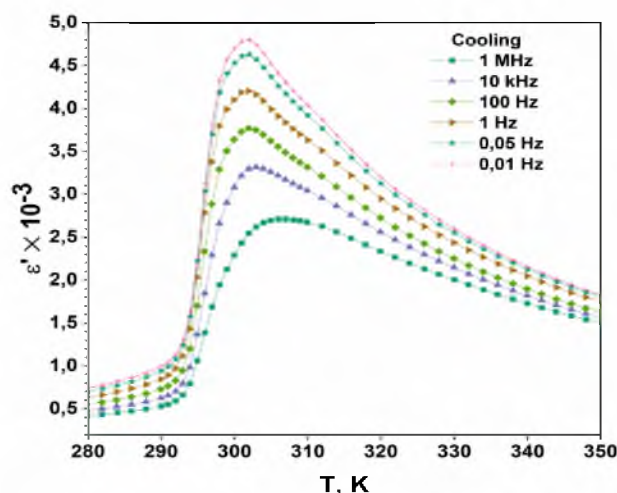


Рис.1. Температурные зависимости ϵ' PMNPSN55 при охлаждении на нескольких измерительных частотах

Для анализа релаксационной динамики PMNPSN55 были обработаны частотные зависимости диэлектрического отклика и выявлены релаксационные процессы. Для описания релаксационных процессов использовалась функция Коула-Коула, позволяющую описывать процессы, уширенные по сравнению с

Дебаевским. Модельная функция включала в себя несколько релаксационных процессов и вклад высокочастотной диэлектрической проницаемости:

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon_\infty + \sum_j \frac{\Delta\epsilon_j}{1 + (i\omega\tau_j)^\alpha_j}$$

где $\Delta\epsilon = (\epsilon_0 - \epsilon_\infty)$ - диэлектрическая сила процесса, ϵ_∞ - вклад фоновых мод, ϵ_0 - статическая диэлектрическая проницаемость, τ - характерное время релаксации, α - коэффициент уширения спектра относительно Дебаевского процесса, ω - циклическая частота, j - номер процесса. Были выделены 4 релаксационных процесса и получены температурные зависимости их параметров (рис.2).

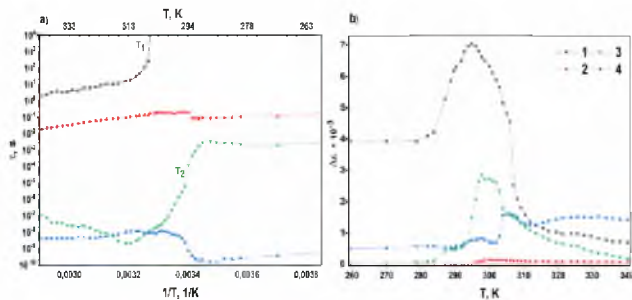


Рис.2. Температурные зависимости характерного времени релаксации (в Арениусовских координатах) и диэлектрической силы релаксационных процессов 1, 2, 3 и 4.

Вблизи 306 К (T_1) и 295 К (T_2) отчетливо видны резкие изменения τ и $\Delta\epsilon$. При приближении к $T_1 = 306$ К при охлаждении наблюдается критическое смягчение низкочастотной моды (процесс 1 - черные символы) (τ увеличивается на 4 порядка). Наблюдается критическое увеличение $\Delta\epsilon$ для этого процесса, однако фазовый переход в СЭ фазу не происходит, т.к. ниже 306 К $\Delta\epsilon$ продолжает медленно расти. Никакого критического поведения вблизи 306 К для других процессов не обнаружено. Проведенные рентгеновские дифракционные исследования показали, что ниже 320 К появляются сверхструктурные отражения М-типа ($h+1/2$ k+1/2 l). Эти отражения могут быть отнесены либо к вращениям кислородных октаэдров, либо к антипараллельным смещениям катионов свинца. Интенсивность этих отражений быстро растет при охлаждении от 305 К до 290 К. Интенсивность этого пика пропорциональна квадрату антисегнетоэлектрического параметра порядка. Появление второго параметра порядка может подавить критическую расходимость ϵ вблизи фазового перехода в полярную фазу.

Вторая специфическая температура составляет $T_2 = 295$ К. Около этой температуры поведение всех релаксационных процессов резко меняется. Эта температура совпадает с особенностью на низкотемпературной ветви максимума $\epsilon'(T)$, связанной с фазовым переходом в СЭ состояние. Мы предполагаем, что фазовый переход в полярную СЭ фазу происходит при этой температуре. Резкое смягчение 3-го процесса (зеленые символы) наблюдается при охлаждении от 315 К до 295 К. Поведение параметров этого процесса указывает на то, что он не связан с СЭ фазовым переходом, а похож на поведение низкочастотного

процесса в чистом PMN выше температуры замерзания. Этот процесс можно отнести к переориентации полярных нанообластей. Процесс 4 (синие символы) самый высокочастотный. Подобный процесс наблюдается и в чистом PMN и его связывают с «дыханием» полярных нанообластей.

Релаксационный процесс 2 (красные символы) - дебаевский процесс, дающий наименьший вклад в диэлектрический отклик. Мы предполагаем, что он связан либо с «одинокими» вакансиями О и Рb, либо с более сложными, например, вибранными состояниями.

При $T < 295$ К дисперсия диэлектрического отклика не исчезает вплоть до низких температур, и релаксационные процессы сохраняются. Известно, что низкотемпературная фаза в релаксорах не совсем «нормальная» сегнетоэлектрическая фаза.

III. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследована низкочастотная релаксационная динамика монокристалла $0.45\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - 0.55\text{Pb}(\text{Sc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$. Выявлена связь низкочастотной динамики диэлектрического отклика с фазовым переходом в СЭ фазу. Установлено, что в диэлектрическом спектре твердого раствора $0.45\text{PMN}-0.55\text{PSN}$ присутствуют как релаксационные моды, характерные для PMN, связанные с динамикой полярных нанообластей, так и мода, связанная с фазовым переходом в сегнетоэлектрическую фазу. При охлаждении наблюдается резкий рост $\Delta\epsilon$ при приближении к 306 К, однако фазовый переход в СЭ фазу происходит только при 295 К из-за появления антиферродисторсионного параметра порядка, о чем свидетельствуют возникающие сверхструктурные рефлексy М-типа. Ниже 295 К релаксационные процессы сохраняются, но их параметры практически не зависят от температуры. Низкотемпературная фаза не является в точности «нормальной» сегнетоэлектрической фазой, в ней сохраняются полярные нанообласти.

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-12-00328, <https://rscf.ru/project/22-12-00328/>.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Pramanick, A. Perspective on emerging views on microscopic origin of relaxor behavior / A. Pramanick, S. Nayak // J. Mater. Res. – 2021. – Vol. 36. – P. 1015.
- [2] Jayakrishnan, A.R. Are lead-free relaxor ferroelectric materials the most promising candidates for energy storage capacitors? / A.R. Jayakrishnan, J.P.B. Silva, K. Kamakshi, D. Dastan, V. Annapureddy, M. Pereira, K.C. Sekhar // Prog. Mater. Sci. – 2023. – P. 2023132.
- [3] Dong, S. Phase structures and electrical properties of Sm doped PSN-PMN-PT ceramics / S. Dong, F. Guo, H. Zhou, W. Long, P. Fang, X. Li, Z. Xi // J. Alloys Compd. – 2021. – Vol. 881. – P. 160621.
- [4] Bokov, A.A. Dielectric relaxation in relaxor ferroelectrics / A.A. Bokov, Z.G. Ye // J. Adv. Dielectr. – 2012. – Vol. 2, No. 2. – P. 1241010.
- [5] Takesue, N. Effects of B-site ordering/disordering in lead scandium niobate / N. Takesue, Y. Fujii, M. Ichihara, H. Chen, S. Tatamori, J. Hatano // J. Phys. Cond. Matt. – 1999. – Vol. 11, No. 42. – P. 8301.
- [6] Farber, L. Influence of Cation Order on the Dielectric Properties of $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-Pb}(\text{Sc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ (PMN-PSN) Relaxor Ferroelectrics / L. Farber, P. Davies // J. Am. Ceram. Soc. – 2003. – Vol. 86, No. 11. – P. 186.