

УДК 536.48; 538.913

**ФОНОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКОВ С РАЗМЫТЫМ
ФАЗОВЫМ ПЕРЕХОДОМ В ОБЛАСТИ ГЕЛИЕВЫХ ТЕМПЕРАТУР.**

Е.Н.Хазанов А.В.Таранов

ИРЭ им В.А.Котельникова РАН, 125009, Москва, Моховая 11 стр.7

Аннотация

Проанализированы особенности транспортных характеристик неравновесных фононов тепловых частот в области гелиевых температур в сегнетоэлектриках с размытым фазовым переходом (релаксорах). Показано, что формирование области «плато» в температурной зависимости теплопроводности в этих материалах может быть связано с возникновением «щели» в спектре фононных состояний.

Ключевые слова: неравновесные фононы, релаксор, поликристаллическая керамика, сегнетоэлектрик.

1. Введение

Интерес к исследованиям кинетики фононов в сегнетоэлектрических релаксорах связан с наличием различных фазовых состояний, доменных структур, аномалий термодинамических характеристик в области гелиевых температур [1].

Исследуемые в настоящей работе сегнетоэлектрики-релаксоры $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ (PMN), $\text{PbSc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ (PSN) и сегнетоэлектрики-релаксоры с магнитным упорядочением (мультиферроики) $\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ (PFN) имеют перовскитоподобную структуру. Релаксоры, в отличие от классических сегнетоэлектриков с резким фазовым переходом, обладают значительной дисперсией, высокими значениями диэлектрической, пьезоэлектрической и электрооптической восприимчивости. Уникальные свойства релаксоров связаны с тем, что ниже температуры перехода в релаксорное состояние эти материалы демонстрируют свойства, являющиеся универсальными для стеклообразных систем. Структура релаксоров

представляет собой неполярную матрицу со статистическим набором наноразмерных 3D полярных кластеров. Как правило, перечисленные материалы разупорядочены. Кроме того, ионы Fe^{3+} в решетке могут приводить к возникновению антиферромагнитного перехода в области сегнетоэлектрического релаксорного состояния. Для низкотемпературной термодинамики различных видов сегнетоэлектриков с размытым фазовым переходом характерно стеклоподобное поведение, которое заключается в избыточной (по сравнению с дебаевской) теплоемкости, что проявляется в виде максимума на кривой $C/T^3(T)$ в области «плато» в температурной зависимости теплопроводности $\kappa(T)$ при $T < 10\text{K}$. [2],[3]

Для объяснения аномального поведения теплофизических свойств аморфного состояния за последние 30 лет были разработаны различные феноменологические модели, которые ввели в рассмотрение ряд низкоэнергетических элементарных возбуждений: туннелирующие двухуровневые системы (ДУС) [4], [5], отвечающие за свойства при $T < 1\text{K}$, релаксационные системы и низкочастотные квазилокальные колебательные моды [6], формирующие плато ($T < 10\text{K}$). Модель мягких потенциалов описывает ДУС, релаксационные системы и низкочастотные колебательные моды в рамках единого подхода [7]. В работе [8] была обнаружена аномальная температурная зависимость коэффициента диффузии фононов $D(T)$, близкая к T^{-5} , в плавном кварце при приближении температуры к области плато. На возможность более резкой, чем релеевская, температурной зависимости $D(T)$ указывалось в теоретических работах [9],[10], посвященных анализу транспортных характеристик слабонеравновесных фононов (НФ) в аморфных системах. Однако, вопрос о механизме рассеяния фононов при температурах, характерных для области «плато» теплопроводности и выше, в настоящее время остается открытым для дискуссии.

В экспериментальной работе [11] по анализу теплопроводности в плавном кварце, керамике и агрегатах из наноразмерных частиц было отмечено, что в области плато особенностью стеклоподобного состояния является наличие корреляционной длины (в агрегатах - размер частиц), сопоставимой с длиной свободного пробега l и длиной волны λ

теплового фонона. Выполнение критерия $ql \approx 1$ (q – волновой вектор фонона) для высокотемпературного края плато рассматривалось авторами, как один из вариантов локализации фононов. При этом значение корреляционной волны в плавленом кварце оценивалось равной 20-40Å.

В работе [12], выполненной с учетом результатов работ [13,14] было показано, что динамические свойства аморфного материала качественно соответствуют поведению кристаллической решетки, включающей объемные структурные дефекты-«кластеры», размеры которых могут составлять десятки нанометров, что сопоставимо с длиной волны фононов в области гелиевых температур.

Для того, чтобы фононы эффективно, резонансным образом рассеивались на подобного рода дефектах, им должна соответствовать достаточно большая (порядка суммы масс всех атомов кластера) эффективная масса и слабая связь с матрицей. Известно, что резонансное рассеяние фононов может приводить к кроссовому расщеплению акустической ветви, т.е. возникновению «щели» в спектре фононов. Если в случае плавленого кварца структурной единицей является корреляционная длина, то в релаксорах это может быть размер полярных областей.

Цель данной работы – исследование механизма рассеяния и общих особенностей транспортных характеристик фононов тепловых частот в образцах сегнетоэлектриков-релаксоров и плавленого кварца.

2. Методика и особенности эксперимента

Исследуемые образцы имели форму пластинок площадью $\sim 0.5\text{см}^2$ и толщиной около 100 мкм. Используемая методика основана на измерении температурных зависимостей транспортных характеристик НФ в режиме диффузии в области гелиевых температур. Нагрев металлической (Au) пленки инжектора НФ осуществлялся короткими ($< 0.1\text{мксек}$) импульсами электрического тока до температуры $\Delta T = T_h - T_0 \ll T_0$, что позволяло

исследовать температурные зависимости НФ путем изменения температуры термостата T_0 . Импульсы НФ регистрировались на противоположной инжектору грани образца сверхпроводящим болометром (Sn, In).

Регистрируемые сигналы хорошо описываются решением одномерного уравнения диффузии

$$\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = \frac{1}{D} \frac{\partial T}{\partial t}$$

Измеряемой величиной являлось время максимума сигнала $t_m = L^2 / 2D(T)$, однозначно связанное с коэффициентом диффузии $D(T)$ (случай “плоской” геометрии). Измерение временных характеристик рассеяния позволяет избежать необходимости калибровки болометра при измерении образцов с различной степенью дефектности структуры. Нахождение измеряемого образца в жидком гелии позволяет обеспечить малую инерционность болометра (< 0.1 мксек) и контролировать теплоотвод с поверхности пленки инжектора. Температура термостата изменялась путем откачки паров гелия, смещение рабочей точки болометра осуществлялось магнитным полем. В кристаллах с дефектами при гелиевых температурах в условиях $\Delta T \ll T_0$ неупругими фонон-фононными процессами, обусловленными ангармонизмом решетки, как правило, можно пренебречь, и рассеяние НФ определяется только структурными особенностями материала.

Исследование температурных зависимостей рассеяния слаборавновесных тепловых фононов в области гелиевых температур (длина волны $\lambda = 20-50$ нм) в сильно диссипативных средах в режиме диффузии является эффективным методом анализа низкоэнергетических возбуждений различной природы [15], а также различных резонансных явлений, возникающих при соразмерности длины волны фонона и элементов структуры исследуемого материала.

Представление о характере рассеяния НФ в образце сегнетоэлектрической керамики с размытым фазовым переходом PZTL($\text{Pb}_{1-1.5x}\text{Zr}_{0.65}\text{Ti}_{0.35}\text{La}_x$), $x=0,08$, в которой из-за введения

примеси La появляется сильное ионное разупорядочение и нарушение трансляционной симметрии [16], дает рис.1 из работы [17].

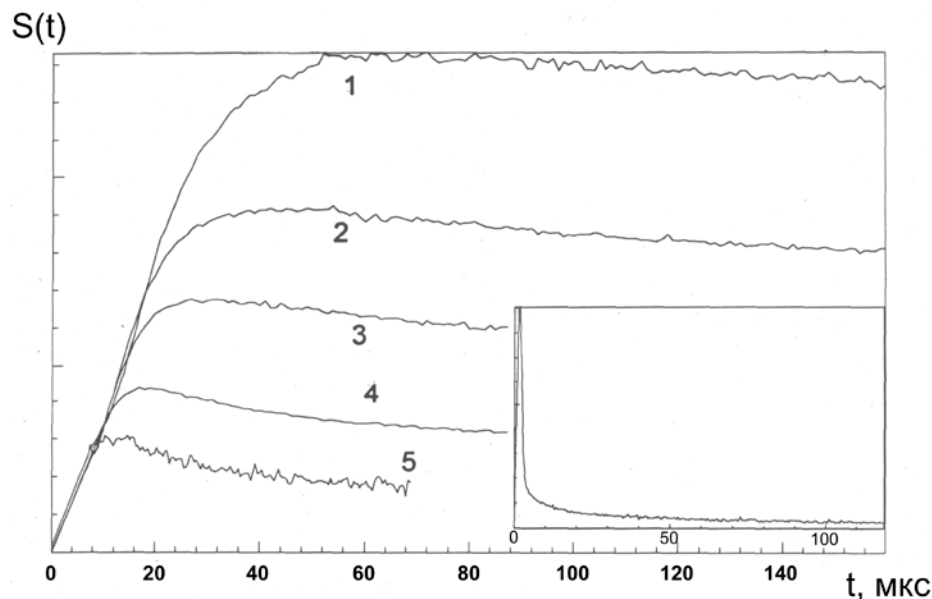


Рис.1. Сигналы фоновой неравновесности в образце керамики PZTL из работы [17], $L=0,08\text{cm}$; 1- $T=3,81\text{K}$, 2-3,43K, 1- 3,17K, 4- 2,8K, 5- 2,49K. Врезка к рисунку: сигнал фоновой неравновесности в образце керамики PZT, $L=0,1\text{cm}$, $T=3,82\text{K}$

На вставке к рис.1 представлены сигналы фоновой неравновесности для керамики PZT(0.65/0.35) без примеси La. Времена распространения заметно уменьшаются и равны единицам микросекунд. Можно использовать термин “квазибаллистическое” распространение. В керамике этого состава фазовый переход острый, а кинетические свойства фононов - кристаллического типа.

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Наноразмерный характер полярных областей в образцах сегнетоэлектриков с размытым фазовым переходом затрудняет наблюдение и трансформацию их структуры в зависимости от температуры и химического состава материала. Данное обстоятельство долгое время ограничивало исследования релаксационного состояния набором косвенных интегральных

методов (диэлектрическая восприимчивость, гистерезис, токи переключения и т.п.).

Исследование образцов керамики PZTL методом атомно-силовой микроскопии с использованием пьезоэлектрической моды [18],[19] и рентгеноструктурные исследования образцов PMN, PSN и твердых растворов на их основе [20] наглядно продемонстрировали наноразмерный характер полярной структуры и ее реакцию на воздействие электрического поля.

На рис.2 приведены экспериментальные зависимости времени прихода максимума диффузионного сигнала НФ от температуры термостата в интервале 2.2-3.85К в керамиках PSN, PMN и твердых растворах 0.25PMN-0.75PSN, 0.55PMN-0.45PSN (время отжига 30 мин, толщина образцов 80мкм). Все зависимости соответствуют характеру рассеяния НФ в аморфизованных материалах в области плато $t_m \sim T^5$. Время прихода максимума $t_m \sim L^2$ для образцов всех составов, что характерно для диффузионного режима распространения НФ.

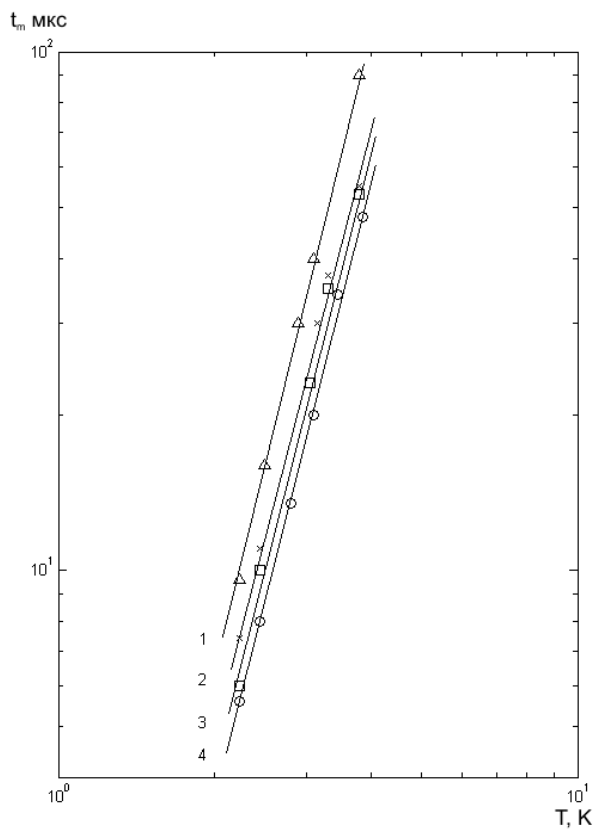


Рис.2. Зависимости времени прихода максимума диффузионного сигнала НФ t_m от температуры термостата в интервале 2.2-3.85К в керамиках PSN, PMN и твердых растворах на их основе. (толщина образцов 80мкм). 1 – PSN, 2 – 0.55PMN-0.45PSN, 3 - 0.25PMN-0.75PSN, 4 - PMN.

На рис.3 представлена структура скола образца горячепрессованной поликристаллической керамики PMN (размер зерна $R=5-6$ мкм).

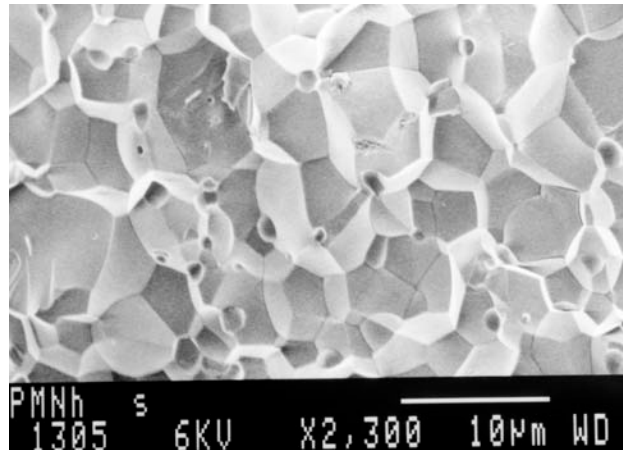


Рис.3. Структура скола образца керамики PMN

Характерная длина свободного пробега $l = \frac{3L^2}{2 \cdot v \cdot t_m}$. Например, в образце 0.55PMN-0.45PSN ($v_1=4.5 \times 10^5$, $v_2=2.58 \times 10^5$, $v_3=3.5 \times 10^5$)[21] при температуре $T=3.8$ К, $qR \gg 1$, а $l < 10^{-5}$ см. Во всех случаях $R/l \gg 1$, поэтому вкладом межзеренной границы в рассеяние НФ можно пренебречь [22]. Исследованные образцы мультиферроика PFN оказались более диссипативны. Длина свободного пробега фононов в области гелиевых температур $l \leq 10^{-6}$ см, что на порядок меньше, чем в тестовых образцах PSN, PMN и твердых растворах на их основе, что может быть связано с особенностями магнитного диполь-дипольного взаимодействия и наличием низкоэнергетических уровней ионов Fe^{3+} .

Необходимо отметить, что исследованные образцы PFN имели плотность ниже теоретической, что затруднило на данном этапе анализ температурных зависимостей рассеяния фононов и особенностей фононного спектра материала.

Таким образом, можно считать, что в исследованных образцах рассеяние НФ определяется только сегнетоэлектрической наноразмерной доменной структурой материала.

Оказалось, что в исследуемом диапазоне температур 2.2-3.8К в образцах керамики с размытым фазовым переходом в области температур начала плато теплопроводности коэффициенты диффузии НФ $D(T) \sim T^{-5}$, т.е. аналогичны наблюдаемым в стеклах различного состава [12].

Таким образом, транспортные характеристики НФ в области гелиевых температур в керамике с размытым фазовым переходом PSN, PMN и твердых растворах на их основе свидетельствуют о сильном разупорядочении структуры. При этом длины свободного пробега НФ имеют тот же порядок, что и в плавленом кварце, и аналогичный характер температурной зависимости $t_m(T)$.

Абсолютное значение коэффициента диффузии в PMN соответствует данным, полученным из стационарных измерений ($D=K/C$), что свидетельствует о равновесии в системе фононы-ДУС [23]. эффективная длина свободного пробега фононов $l_{eff} \approx 10^{-5}$ см, что при средней по поляризациям скорости акустических волн в подобных материалах $v=3-4 \cdot 10^5$ см/сек соответствует времени релаксации $\tau_{eff} \leq 10^{-10}$ сек. Однако оценка времени термализации за счет процесса эффективного ангармонизма ДУС (возбуждение + девозбуждение с излучением двух фононов) при $T=3$ К составляет значение $\tau_{ils} = 10^{-8}$ сек [24]. Термализация же за счет обычного ангармонизма решетки (распады, слияния) при той же температуре возможна лишь за времена 10^{-2} сек [24].

Таким образом, время релаксации τ_{eff} на два порядка меньше τ_{ils} , что предполагает наличие дополнительного, более эффективного механизма рассеяния фононов. Подобный темп рассеяния фононов $D < 1$ см²/сек наблюдался нами ранее только в плотных наноструктурированных керамиках при формировании «щели» в спектре фононов, когда длина волны фонона соизмерима с характерным размером зерна [25].

Универсальность кинетических характеристик фононов в плавном кварце и релаксорах, заключающаяся в слабой зависимости положения плато от химического состава, явной корреляции положения области плато и максимума зависимости c/T^3 , наличие более резкой, чем в случае релеевского рассеяния температурной зависимости коэффициента диффузии $D(T)$ в области температур, предшествующей плато, а также малые значения длины свободного пробега фононов ($l \approx 10^{-6} - 10^{-5}$ см) может свидетельствовать о единой природе механизма рассеяния НФ в области плато теплопроводности.

Расчет температурных зависимостей коэффициента диффузии и теплопроводности в модели, предложенной в [12], допускающей возникновение щели в спектре фононов для образцов плавного кварца приведен на рис.4.

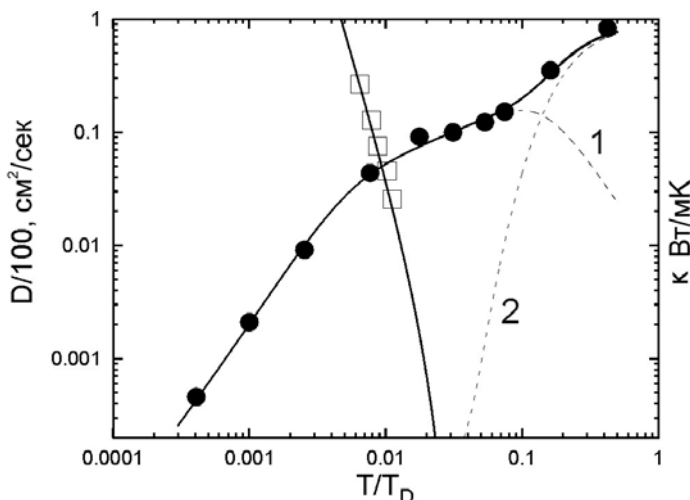


Рис.4. Температурные зависимости коэффициента диффузии и теплопроводности.

Штриховые кривые относятся к вкладам от первой (1) и второй (2) зоны.

При вычислении теплопроводности в работе были учтены U-процессы. При кроссовом расщеплении фононного спектра, приводящем к образованию двух зон, в U-процессах могут принимать участие коротковолновые фононы обеих зон. Для нижней зоны это фононы с частотой, лежащей чуть ниже частоты резонанса, а для верхней - фононы с частотой порядка дебаевской. Вклады от нижней (1) и верхней (2) зон в общую теплопроводность изображены на рис.4 пунктирными линиями. Как следует из рис.4, в этой модели

теплопроводность при низких температурах (до плато) формируется фононами первой зоны, а ее рост выше плато обусловлен "включением" фононов второй зоны. На рисунке также представлена экспериментальная и расчетная зависимость коэффициента диффузии от температуры. Необходимо отметить, что при тех температурах, для которых измерялся коэффициент диффузии ($T=2-4$ К), низкоэнергетические (<1 К) ДУС не могут являться ловушками для тепловых фононов [26].

Таким образом, предлагаемая модель позволяет описать транспортные свойства стекол в широком интервале температур.

4. Заключение

Полученные результаты расширяют имеющиеся представления об особенностях кинетики фононов в перовскитоподобных керамиках с размытым фазовым переходом в области низкотемпературной аномалии термодинамических характеристик.

Показано, что особенности низкотемпературной термодинамики связаны с сильным резонансным рассеянием фононов на структурных неоднородностях материала.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты 13-07-01006 и 15-07-02563) и гранта Президента РФ (НШ-4841.2014.9) для поддержки ведущих научных школ.

Литература

1. Г.А.Смоленский, В.А.Исупов "Фазовые переходы в некоторых твердых растворах, обладающих сегнетоэлектрическими свойствами" // ДАН СССР ХСVI, 1954 стр.653-654.
2. R.C.Zeller, R.O.Pohl "Thermal Conductivity and Specific Heat of Noncrystalline Solids" // Phys.Rev.B, 1971, v.4 No.6 p.2029.
3. W.N.Lawless "Specific heats of paraelectrics, ferroelectrics, and antiferroelectrics at low temperatures" // Phys.Rev.B, 1976, v.14 No.1 p.134

4. P. W. Anderson, B. I. Halperin, C. M. Varma “Anomalous low-temperature thermal properties of glasses and spin glasses” // *Philos. Mag.*, 1972, V. 25, No.1 p.1
5. W. A. Philips “Tunneling states in amorphous solids” // *J. Low Temp. Phys.*, 1972, V. 7 p. 351.
6. S. R. Elliott “A Unified Model for the Low-Energy Vibrational Behaviour of Amorphous Solids” // *Europhys. Lett.*, 1992, V. 19, No.3 p.201
7. U. Buchenau, Yu. M. Galperin, V. L. Gurevich, D.A. Parshin, M.A. Ramos, H.R. Schober “Interaction of soft modes and sound waves in glasses” // *Phys. Rev. B.*, 1992 V. 46, No.5 p. 2798
8. А.Г.Козорезов, С.Н.Иванов, А.В.Таранов, Е.Н.Хазанов “ Распространение неравновесных фононов в керамических материалах ” // *ЖЭТФ*, 1992, т.102, в.2(8) с.600-617
9. V.I.Kozub, A.M.Rudin, H.Schober “Nonequilibrium phonon transport in amorphous layers” // *Phys.Rev.B*, 1994, v.50 p.6032
10. В.И.Козуб, А.М.Рудин “Транспорт неравновесных фононов в неупорядоченных системах (Обзор)” // *ФТТ*, 1996, т.38, No.2 с.337
11. J.E.Graebner, B.Goldin “Phonon localization in aggregates” // *Phys.Rev.B* 1986, v.34, No.8, p.5788
12. Е.И.Саламатов, А.В.Таранов, Е.Н.Хазанов “ Особенности транспортных характеристик фононов в стеклах и стеклоподобных кристаллах в области гелиевых температур” // *ЖЭТФ*, 2015, т.148, вып.2, с.308
13. E.I.Salamatov “Vibrational spectrum and temperature behavior of thermal conductivity and specific heat in amorphous” // *J.of Non-Crystalline Solids*, 1996, 202, 128-136
14. A.P. Zhernov, E.I. Salamatov, and E.P. Chulkin “Low-Temperature Heat Conductivity of a Crystal Lattice with Nondiagonal Disorder” // *Phys. Status Solidi B*, 1991, 165, 355
15. Е.Н.Хазанов, А.В.Таранов, Е.В.Шевченко, Е.В.Чарная “Фононная спектроскопия низкоэнергетических возбуждений в твердых растворах иттрий-редкоземельных алюминиевых гранатов” // *ЖЭТФ*, 2015, т.148, вып. 1, с. 56

16. J.J.De Yoreo, R.O.Pohl " Low-temperature thermal properties of ferroelectrics" // Phys.Rev.B, 1985, v.32, p.5780
17. Иванов С.Н., Смирнова Е.П., Таранов А.В., Хазанов Е.Н. " Распространение неравновесных фононов в керамиках и кристаллах сегнетоэлектриков " // ЖЭТФ, 1999, Т.115, В.2, с.624
18. V. V. Shvartsman, A. L. Kholkin, A. Orlova, D. Kiselev, A. A. Bogomolov and A. Sternberg "Polar nanodomains and local ferroelectric phenomena in relaxor lead lanthanum zirconate titanate ceramics" // Appl.Phys.Lett., 2005, 86, 202907
19. Q.R. Yin, G.R. Li, H.R. Zeng, X.X. Liu, R. Heiderhoff, L.J. Balk "Ferroelectric domain structures in (Pb,La)(Zr,Ti)O₃ ceramics observed by scanning force microscopy in acoustic mode" // Appl.Phys.A, 2004, 78, 699
20. L. Farber, P.K. Davies "Influence of Cation Order on the Dielectric Properties of Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-Pb(Sc_{1/2}Nb_{1/2})O₃ (PMN-PSN) Relaxor Ferroelectrics" // J.Am.Ceram.Soc., 2003, 86 (11)1861
21. Н.К.Юшин, Е.П.Смирнова, Е.А.Тараканов, Р.Соммер "Сегнетоэлектрические твердые растворы магнониобата--скандониобата свинца. Акустические, диэлектрические и электрострикционные свойства" // ФТТ, 1994, т.36, №5,с.1321-1330
22. Yu.N.Varabanenkov, S.N.Ivanov, A.V.Taranov, E.N.Khazanov, V.V.Ivanov //Physica B: Condensed Matter, 2002, v.316-317, p.269-272.
23. D.A.Ackerman, D.Moy, R.C.Potter, A.C.Anderson, W.N.Lawless "Glassy behavior of crystalline solids at low temperatures" // Phys.Rev.B, 1981, v.23, No.8, p.3886-3893.
24. И.Б.Левинсон "Установление температуры в диэлектрических стеклах ниже 1 К" //Письма в ЖЭТФ, 1983, т.37, в.3, с.157
25. В.В.Иванов, Е.И.Саламатов, А.В.Таранов, Е.Н.Хазанов " РЕЗОНАНСНОЕ РАССЕЯНИЕ НЕРАВНОВЕСНЫХ ФОНОНОВ ($\lambda_{ph}=10-50$ нм) В НАНОСТРУКТУРНОЙ КЕРАМИКЕ НА ОСНОВЕ КОМПОЗИТОВ YSZ + Al₂O₃ " // ЖЭТФ, 2008, т.133, В.2, с.339

26. Е.И.Саламатов “Нелокальные эффекты при диффузионном распространении тепловых импульсов в системах с центрами захвата неравновесных фононов” // ФТТ, 2002, т..44 с. 935

Phonon Spectroscopy of Ferroelectrics with Diffuse Phase Transition at Helium Temperature

E.N.Khazanov and A.V.Taranov

V.A. Kotel'nikov Institute of Radio Engineering and Electronics, Russian Academy of Sciences, Mokhovaya ul. 11/7, 125009 Moscow, Russia

Abstract

The peculiarities of transport characteristics of non-equilibrium thermal phonons in ferroelectrics with diffuse phase transition (relaxors) have been analyzed at Helium temperatures. It was stated that appearance of “Plateau” region on temperature dependence of thermal conductivity in such materials may be caused by the “Gap” in phonon state spectrum.

Keywords: non-equilibrium phonons, relaxor, polycrystal ceramic, ferroelectric.