

铁电体中极化长程涨落的光子关联谱实验研究

张明俊 郭智 邵仁忠 张祥志 罗豪魁

Experimental study of photon correlation spectroscopy for the long-range fluctuation of polarization in ferroelectrics

Zhang Ming-Jun Guo Zhi Tai Ren-Zhong Zhang Xiang-Zhi Luo Hao-Su

引用信息 Citation: [Acta Physica Sinica](#), 64, 147801 (2015) DOI: 10.7498/aps.64.147801

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.147801>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2015/V64/I14>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

不同粒径沙地表面双向反射特性研究

[Bidirectional reflectance of sandy land surface with different particle sizes](#)

物理学报.2014, 63(18): 187801 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.187801>

基于改进维纳逆滤波的衍射成像光谱仪数据误差分析与重构

[Error analysis and reconstruction for diffractive optic imaging spectrometer using the multiple iterations](#)

物理学报.2014, 63(17): 177801 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.177801>

激光陶瓷晶体最佳掺杂浓度的理论研究

[Theoretical study of optimal doping concentration in laser ceramics](#)

物理学报.2014, 63(8): 087801 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.087801>

非晶硅太阳能电池宽光谱陷光结构的优化设计

[Optimal design of light trapping structure for broadband absorption enhancement in amorphous silicon solar cell](#)

物理学报.2013, 62(24): 247801 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.247801>

一种芴衍生物的三光子吸收光稳幅效应及三光子吸收拟合方法研究

[Investigation on three-photon-absorption fitting method and three-photon-absorption-induced optical stabilization effect of a fluorene derivative](#)

物理学报.2013, 62(1): 017801 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.017801>

铁电体中极化长程涨落的光子关联谱实验研究*

张明俊¹⁾²⁾ 郭智^{1)†} 邵仁忠^{1)‡} 张祥志¹⁾ 罗豪甦³⁾

1) (中国科学院上海应用物理研究所, 上海 201204)

2) (中国科学院大学, 北京 100049)

3) (中国科学院上海硅酸盐研究所, 上海 200050)

(2015年1月9日收到; 2015年3月3日收到修改稿)

从极化团簇的随机涨落出发, 利用维纳过程模型, 推导了铁电体中极化长程涨落的弛豫规律以及光强自相关函数所可能的表现形式. 阐述了微观极化团簇的弛豫过程与宏观测量弛豫规律之间的联系. 通过对原有氩氟激光光子关联谱实验装置进行改进, 观测了BaTiO₃和0.71Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-0.29PbTiO₃单晶中极化团簇长程涨落在居里点和立方到四方相变点附近的弛豫过程. 在BaTiO₃中发现极化团簇长程涨落在居里点之上4 K存在双弛豫现象, 此现象与其有序无序相变机理相联系. 在Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-0.29PbTiO₃中发现极化团簇长程涨落在相变点两侧都存在双弛豫现象. 利用推导的理论结果很好地拟合了实验结果并提取了极化团簇长程涨落的弛豫时间. 两种样品中极化团簇长程涨落的弛豫时间都在相变点出现突变, 并呈现临界慢化现象.

关键词: 极化团簇, 光子关联谱, 长程涨落

PACS: 78.20.Bh, 77.84.-s, 77.80.B-, 42.81.Gs

DOI: 10.7498/aps.64.147801

1 引言

光子关联谱 (photon correlation spectroscopy, PCS), 也称动态光散射 (dynamic light scattering, DLS), 是研究液体、多聚物和胶体中中程涨落, 以及测量微小粒子粒径及其分布的重要技术, 其覆盖频率范围为 10^{-2} — 10^7 Hz^[1-3]. PCS的主要原理是探测由长程涨落或粒子的布朗运动引起的散射光强的波动, 通过对散射光强做自相关运算得到长程涨落的弛豫信息或粒子的尺寸及其分布信息. 在研究材料相变过程的领域中, 弛豫信息对于理解其物理本质至关重要^[4]. 然而, 很少用PCS方法来研究单晶材料中的弛豫过程, 主要原因有: 1) 单晶中的原子、离子涨落与可见光波长相比非常小, 以致

散射信号太弱而无法测量^[5]; 2) 单晶中的原子、离子涨落速度在皮秒量级, 而目前关联仪的采样速率最快只能达到纳秒量级; 3) PCS方法的理论基础是颗粒的布朗运动引起的散射光波长以入射光波长为中心展开的多普勒频移效应, 而应用该方法研究单晶材料方面的理论还有所欠缺. 另一方面, 单晶材料中的介电极化率或者折射率的涨落也能引起散射光强的涨落, 为应用PCS方法研究此类涨落的弛豫过程提供了基本条件. 在铁电体介质中, 极化团簇的涨落伴随着折射率的涨落, 其时间尺度在 10^{-2} — 10^{-6} s量级^[6], 满足PCS所能测量的时间范围. 为达到应用PCS方法研究铁电体中极化团簇弛豫过程的目的, 可利用极化团簇诱导的双折射效应, 使用双偏振片消光压制噪声, 提取来源于极化团簇涨落产生的微弱散射信号, 经关联运算后可直

* 国家自然科学基金杰出青年基金 (批准号: 11225527)、国家自然科学基金重点基金 (批准号: 5133002)、国家重点基础研究发展计划 (批准号: 2013CB632901)、上海市学术带头人项目 (批准号: 13XD1404400) 和国家自然科学基金青年基金 (批准号: 110311005147) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: guozhi@sinap.ac.cn

‡ 通信作者. E-mail: tairenzhong@sinap.ac.cn

接观测极化团簇的弛豫过程.

BaTiO₃ (BT) 是具有钙钛矿结构的典型的铁电材料. 它具有特殊的介电、压电和电光等性质, 在超声换能器、通信设备和存储器方面有广泛的应用^[7,8]. 对于BT的相变机理, 传统上认为它属于典型的位移型铁电体^[9-12], 但是此观点受到了介电常数测量^[13]和弥散X射线散射^[14]实验的质疑. Zalar等^[15,16]利用核磁共振实验证实了BT的铁电顺电相变是位移型和有序无序型机理共同作用的结果.

BT中位移型和有序无序型两种相变机制与极化团簇的形成密切相关^[17]. 因此, 除了传统的在原子尺度来研究相变过程的实验方法, 比如中子散射^[18], 极化团簇可作为一个新的媒介在介观尺度研究BT中铁电顺电相变过程. 邵仁忠等^[19]利用相干软X射线散斑法首次观测到顺电相BT中的极化团簇, 并发现团簇的平均最大极化强度出现在居里点(T_C)以上5 K. Ko等^[17]利用布里渊散射法研究了BT中的声学性质, 根据中央峰的形状推测纳米尺度的极化团簇在 T_C 之上存在着两种弛豫模式, 而在 T_C 之下只存在一种弛豫模式. Namikawa等^[20]利用X射线激光光子关联谱(XPCS)方法研究了极化团簇中偶极子的弛豫过程, 发现源于钛离子有序无序过程的弛豫时间在皮秒量级, 并在 T_C 之上4.5 K达到极大值, 与团簇最大极化强度出现的温度一致. 在前期的研究中, 我们利用氦氛激光PCS方法研究了BT中极化团簇长程涨落的弛豫过程, 发现除 T_C 处的异常外, 其弛豫时间遵循Arrhenius规律^[21]. 在对实验装置进行改进后, 进一步研究了此过程在 T_C 附近的行为, 在 T_C 以上4 K观测到极化团簇长程涨落存在双弛豫过程, 双弛豫过程与BT的相变机制相联系, 其中长时间弛豫过程与材料的介电性质密切联系^[22].

弛豫铁电体单晶自20世纪90年代问世以来, 由于其比普通铁电体单晶具有更加优异的介电、压电等性能, 成为铁电体领域研究的热点材料^[23]. 弛豫铁电体的主要特征^[24]是介电性能的温度响应表现为较宽的介电峰, 介电峰的位置随频率变化并伴随着强烈的频率色散, 表现为弥散相变过程. 对于弛豫铁电体弥散相变物理本质的认识, 先后提出了组分波动理论^[25]、超顺电模型^[26]、偶极玻璃模型^[27]和球形随机键随机场模型等^[28], 但到目前为止其物理本质还没有完全弄清.

在弛豫铁电体中, 极化团簇(也称纳米极性微

区)与弛豫铁电体的相变过程和优异的介电、压电等性能的起源密切相关. 在典型的弛豫铁电体 $(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ (PMN- x PT)单晶中相变过程与PT含量 x 密切相关, 随着 x 的增加表现为从极化团簇随机分布的偶极玻璃态到极化团簇极化方向不变时体积的突变, 最终过渡到通过有序无序机制极化团簇的极化方向变成一致有序^[29]的演变. Xu等^[30]认为源于极化团簇和声学声子的相互作用引起的相的不稳定可能是弛豫铁电体高压电响应的主要原因. 通过对PMN介电谱的研究, Bovtun等^[31]认为极化团簇的翻转和边界涨落引起材料的介电响应; 而Tagantsev等^[32]提出仅包括极化团簇的边界涨落对PMN介电响应有贡献.

铁电体中极化团簇的尺寸大小一般为几个纳米到十几个纳米^[33,34], 虽然由于散射波矢的限制($q \leq 4 \times 10^{-2} \text{ nm}^{-1}$), 可见光PCS实验得到的是极化团簇长程涨落的弛豫过程, 但PCS实验能直接在时域给出极化长程涨落的弛豫信息. 弛豫时间表征极化涨落的快慢, 其温度响应特性与相变过程、介电性能密切相关. 一般利用经验的Kohlrusch-William-Watts (KWW)^[35]方程拟合光强自相关函数来提取弛豫时间. KWW方程主要用于描述无序体系中存在尺寸分布的颗粒的布朗运动过程, 而极化团簇的弛豫过程的本质是极化状态的涨落. 用KWW方程拟合团簇的弛豫过程缺乏理论上的支撑, 并且在极化团簇存在多弛豫过程的情况下有其局限性^[36].

本文从极化团簇诱导的双折射效应出发, 利用随机涨落维纳模型, 推导了极化长程涨落的弛豫规律和光强自相关函数可能的表现形式. 利用BT结构简单的优点, 完成了 T_C 附近极化团簇长程涨落的PCS实验. 为验证理论模型的合理性, 完成了PMN-0.29PT在立方到四方相变点(T_{C-T})附近的验证性实验. 结合理论模型, 讨论了BT和PMN-0.29PT中极化团簇的弛豫过程与相变机制的联系以及极化团簇在相变点附近随温度的演化规律.

2 理论模型

存在极化长程涨落的区域内包含有大量随机涨落的极化团簇, 如图1(a)所示, 其中粉红色椭圆表示某个存在着极化长程涨落的区域, 黄色的小椭圆表示极化团簇, 红色小箭头和大箭头分别表

示极化团簇和它们在粉红色椭圆内综合的极化强度. 假设每个极化团簇的涨落是相互独立的, 则极化的长程涨落是这些大量随机的、相互独立的极化团簇涨落的综合结果. 设 $P(t)$ 为长程涨落区域在 t 时刻的极化强度. 根据中心极限定理, 极化强度 P 在 $(t, t + \tau]$ 的变化量 $P(t + \tau) - P(t)$ 服从高斯分布. 由于极化长程涨落是由极化团簇的随机涨落引起的, 则在不重叠的时间间隔内 $P(t)$ 具有独立增量. 由于系统是平衡态体系, 则 $P(t + \tau) - P(t)$ 概率分布可以认为只依赖于这段时间的长度 τ , 而与观测的起始时刻无关.

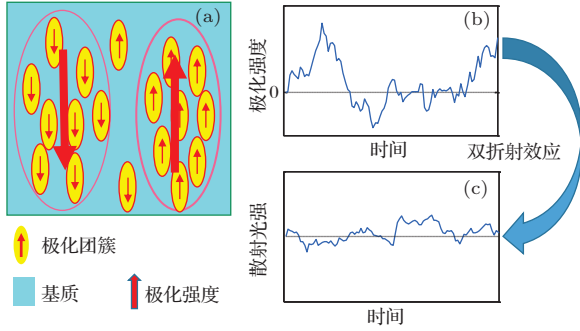


图1 (网刊彩色) 模型示意图 (a) 极化团簇的示意图; (b) 极化长程涨落的时间特性; (c) 由于双折射效应, 极化强度的涨落引起散射光强的涨落

Fig. 1. (color online) Schematic view of model: (a) schematic view of polarization clusters; (b) the time dependence of long-rang fluctuation of polarization; (c) the scattering intensity fluctuation caused by the polarization fluctuation due to the birefringence effect.

综上所述, 引入如下模型.

$P(t)$ 具有独立的增量. 增量 $P(t + \tau) - P(t) \sim N(0, \sigma^2\tau)$, 其中 σ 为极化强度涨落的标准差.

极化强度在平均值附近随机涨落, 如图 1(b) 所示, 由于双折射效应, 引起散射光强在相应的均值附近随机涨落, 如图 1(c) 所示. 探测器处总的散射电场 E_{tot} 可表示为

$$E_{\text{tot}} = \sum_{j=1}^N A_j e^{i\mathbf{r}_j \cdot \mathbf{q}} e^{i\Delta\varphi_j(t)}, \quad (1)$$

其中 A_j , \mathbf{r}_j 分别为第 j 个极化长程涨落区域的散射振幅、空间位矢; N 为长程涨落区域的总个数; \mathbf{q} 为散射波矢; $\Delta\varphi_j$ 是由极化诱导产生的双折射效应所引起的位相差. 考虑线性和二次电光效应, 位相差可表示为

$$\Delta\varphi_j = \frac{2\pi l}{\lambda} (c_1 P_j + c_2 P_j^2), \quad (2)$$

其中 l 为长程涨落区域的尺度; λ 为光源波长; c_1, c_2 为线性及二次电光系数; P_j 为第 j 个区域的极化强度. P_j 在平衡值附近随机变化, 导致 $\Delta\varphi_j$ 在相应的平衡值附近随机变化. 假设体系是各态历经的, 则电场的自相关函数 $g^1(\tau)$ 可表示为

$$g^1(\tau) = \frac{\langle E_{\text{tot}}(t + \tau) E_{\text{tot}}^*(t) \rangle}{\langle E_{\text{tot}}(t) E_{\text{tot}}^*(t) \rangle}, \quad (3)$$

其中 τ 为延迟时间. 将 (1) 式代入 (3) 式, 假设所有的长程涨落区域的散射振幅全部为 A , 由于长程涨落区域之间的相互位置是随机的, 忽略交叉项, (3) 式可以表示为

$$g^1(\tau) = \frac{\sum_{j=1}^N |A|^2 \langle e^{i(\Delta\varphi_j(t+\tau) - \Delta\varphi_j(t))} \rangle}{\sum_{j=1}^N |A|^2} = \langle e^{i(\Delta\varphi_j(t+\tau) - \Delta\varphi_j(t))} \rangle, \quad (4)$$

位相差

$$\begin{aligned} & \Delta\varphi_j(t + \tau) - \Delta\varphi_j(t) \\ &= \frac{2\pi l}{\lambda} \{c_1 [P_j(t + \tau) - P_j(t)] \\ & \quad + c_2 [P_j^2(t + \tau) - P_j^2(t)]\}, \end{aligned}$$

其中

$$\begin{aligned} & P_j^2(t + \tau) - P_j^2(t) \\ &= [\bar{P} + \Delta P_j(t + \tau)]^2 - [\bar{P} + \Delta P_j(t)]^2 \\ &= 2\bar{P}[\Delta P_j(t + \tau) - \Delta P_j(t)] \\ & \quad + [\Delta P_j^2(t + \tau) - \Delta P_j^2(t)], \end{aligned}$$

其中 \bar{P} 为平衡时的极化强度. 由于 $\Delta P_j(t + \tau) - \Delta P_j(t) = P_j(t + \tau) - P_j(t)$, 假设极化的涨落很小, 忽略右边的平方差项, 可得

$$\begin{aligned} & \Delta\varphi_j(t + \tau) - \Delta\varphi_j(t) \\ &= c [P_j(t + \tau) - P_j(t)], \end{aligned} \quad (5)$$

其中 $c = (2\pi l/\lambda)(c_1 + 2\bar{P}c_2)$.

根据前面的分析, $P_j(t + \tau) - P_j(t)$ 服从参数为 $(0, \sigma^2\tau)$ 的高斯分布. 所以

$$\langle e^{ic[P_j(t+\tau) - P_j(t)]} \rangle = \int_0^\infty \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2\tau}} e^{-\frac{\xi^2}{2\sigma^2\tau}} e^{ic\xi} d\xi.$$

积分可得

$$g^1(\tau) = e^{-\frac{\sigma^2 c^2 \tau}{2}}. \quad (6)$$

由于探测器采集的是光强的涨落信号, 关联仪给出的是光强的自相关函数, 根据 Siegert 关系, 光

强的自相关函数 $g^2(\tau)$ 和电场的自相关函数 $g^1(\tau)$ 满足下式:

$$\begin{aligned} g^2(\tau) &= \alpha(1 + \beta |g^1(\tau)|^2) \\ &= \alpha + \alpha\beta e^{-\sigma^2 c^2 \tau}, \end{aligned} \quad (7)$$

其中 α 为基线常量, β 为空间相干因子, 弛豫时间 $\tau_c = 1/\sigma^2 c^2$.

实际情况中中程涨落区域的尺度存在一定的分布, 导致它们的弛豫时间存在一定的分布. 这里我们不考虑尺度对散射振幅的影响, 因为它并不影响综合的光强自相关函数衰减规律.

假设极化长程涨落的弛豫时间的概率分布函数由 $\rho(\tau_j)$ 表示, 则光强自相关函数为

$$g^2(\tau) = \alpha + \alpha\beta \int_0^\infty e^{-\tau/\tau_j} \rho(\tau_j) d\tau_j. \quad (8)$$

图 2 为不同弛豫时间分布函数 $\rho(\tau_j)$ 和对应的光强自相关函数及其拟合结果.

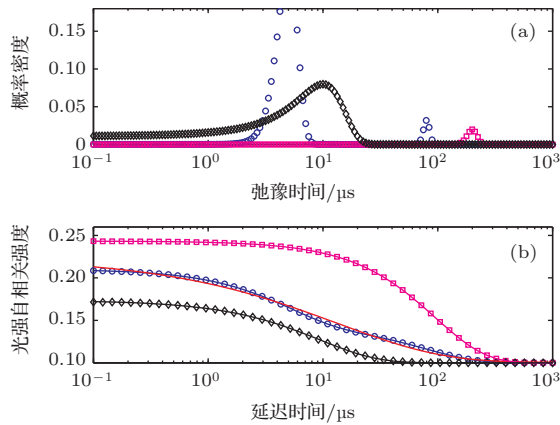


图 2 (网刊彩色) 弛豫时间分布函数对应的光强自相关函数以及拟合结果 (a) 不同形式的弛豫时间分布函数; (b) 光强自相关函数和拟合结果

Fig. 2. (color online) Distribution function of relaxation time with corresponding light intensity autocorrelation function and fit results: (a) distribution function of relaxation time with different types; (b) light intensity autocorrelation function and fit results.

如果极化团簇只存在一种弛豫机制, 假设 $\rho(\tau_j)$ 服从参数为 (μ, σ^2) 的高斯分布, 如图 2(a) 中黑色菱形和粉红色正方形所示, 其参数分别为 $(10, 5^2)$ 和 $(200, 20^2)$. 图 2(b) 中的黑色菱形和粉红色正方形为对应于 (8) 式的光强自相关函数, 其中统一选择 $\alpha = 0.1$, $\beta = 1$. 黑色和粉红色的实线为单拉伸指数函数

$$\phi(\tau) = a \times \exp[-(\tau/\tau_c)^b] + d \quad (9)$$

的拟合结果, 其中 a, b, d 和 τ_c 为拟合参数. 由拟合结果可知, 如果弛豫时间分布函数只包括一个峰, 也就是极化团簇只存在一种弛豫机制, 光强自相关函数可以由 (9) 式表示.

如果极化团簇存在两种弛豫机制, 考虑 $\rho(\tau_j)$ 为包含两个高斯峰分布, 如图 2(a) 中蓝色圆圈所示, 其参数为 $(5+80, 1^2+5^2)$. 图 2(b) 中的蓝色圆圈为对应光强的自相关函数, 此函数不再显示单个 e 指数衰减过程, 而在 10—20 μs 处显示一个肩峰, 表现为双弛豫过程. 蓝色实线为双拉伸指数函数

$$\begin{aligned} \phi(\tau) &= a_1 \times \exp[-(\tau/\tau_1)^{b_1}] \\ &+ a_2 \times \exp[-(\tau/\tau_2)^{b_2}] + d \end{aligned} \quad (10)$$

的拟合结果, 拟合结果与综合光强自相关函数符合, 其中 $a_1, a_2, b_1, b_2, d, \tau_1$ 和 τ_2 为拟合参数; a_1 和 a_2 的加和等于光强自相关函数的极大值与基线之间的差值. 图 2(b) 中红色实线为 (9) 式对蓝色圆圈的拟合结果, 拟合结果在蓝色圆圈两侧摇摆, 在这种情况下拟合会得到错误的结果 [36]. 综合拟合结果, 如果极化团簇存在两种弛豫机制, 光强自相关函数出现双峰结构, 拟合处理时需要用双拉伸指数函数.

3 实验

样品为顶部籽晶法生长的 BT 单晶和坩埚下降法生长的 PMN-0.29PT 单晶. 样品沿 c 轴切割, 尺寸为 $5(L) \times 5(W) \times 1(T)$ mm^3 . 为消除漫散射, 垂直于 c 轴的两表面打磨光滑. 图 3 为光子关联谱实验装置示意图. 实验光源为氦氖激光 ($\lambda = 632.8$ nm), 经过偏振片 I 以线偏振光入射到样品上. 在 80° 散射角处采集散射光, 此散射角对应的散射波矢和实空间尺度分别为 $31 \mu\text{m}^{-1}$ 和 200 nm, 因此实验观测的是极化团簇长程涨落的弛豫过程. 由于极化团簇的双折射效应, 改变了散射光的偏振态, 偏振片 I 和 II 相互垂直消光放置, 可屏蔽除了极化团簇信号外其他杂散信号. 透射光子携带了极化团簇的时空信息经过分光镜入射到光电倍增管中. 经过关联仪 (ALV-6010 系列, 最小采样时间 6.25 ns) 运算得到散射光强自相关函数 $g^2(\tau)$.

通过对实验装置的两点改进, 达到了进一步消除背景噪音和提高信噪比的效果. 第一, 应用新的恒温腔保证样品中的更加稳定均匀的温度场,

其精度可达到 ± 0.1 K; 第二, 在原来暗室I的基础上, 额外加了暗室II, 进一步屏蔽外来杂散光. 实验过程中, 先将激光器预热 2 h, 样品升温到指定温度时保温 2 h, 以保证光强的稳定性和样品内均匀稳定的温度场. 实验时, 对 BT 样品每次测量采用更长的测量时间 (6 h), 保证了实验结果良好的

统计精度; 对于 PMN-0.29PT, 每次测量的时间为 3 h. 当样品为各向同性的玻璃时, 散射光的光子计数率约为 0.1 kHz, 与光电倍增管的暗电流计数 0.075 kHz 接近, 可看作系统噪声. 当样品为 BT 单晶或者 PMN-0.29PT 单晶时, 由于存在极化团簇的双折射效应, 平均强度计数可达到 2 MHz.

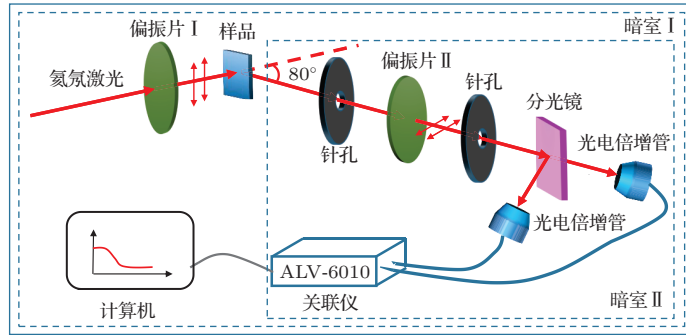


图3 (网刊彩色) 实验装置示意图

Fig. 3. (color online) Schematic view of experimental setup.

4 实验结果与讨论

图 4 中的几何图形标志为 BT 和 PMN-0.29PT 单晶中极化团簇长程涨落在相变点附近的 PCS 实

验结果. 图 4 (a) 和图 4 (b) 为 BT 在 396—412 K 之间的实验结果, 其中 $T_C = 399$ K. 在 396—402 K 之间, 光强自相关函数 $g^2(\tau)$ 的数据点在小于 10^{-2} ms 区域出现涨落, T_C 处涨落剧烈, 整体上表现为类似于 e 指数衰减的弛豫过程. 从 403—412 K, $g^2(\tau)$ 显

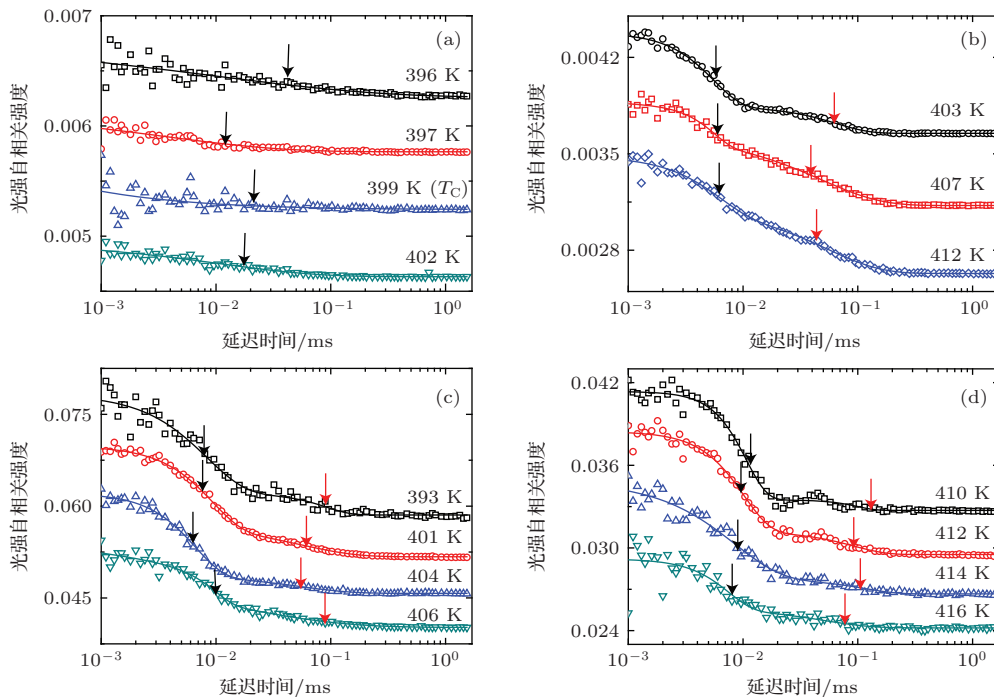


图 4 (网刊彩色) 极化团簇长程涨落的光强自相关函数的 PCS 实验结果 (a), (b) BaTiO₃ 在 396—412 K 之间的实验结果; (c), (d) 0.71Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-0.29PbTiO₃ 在 393—412 K 之间的实验结果

Fig. 4. (color online) The PCS experimental results of light intensity autocorrelation function for the long-range fluctuation of polarization clusters: (a) and (b) the experimental results of BaTiO₃ at temperatures from 396 K to 412 K; (c) and (d) the experimental results of 0.71Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-0.29PbTiO₃ at temperatures from 393 K to 416 K.

示了良好的统计精度和清晰的关联性,然而在此温度区间不再表现类似e指数衰减过程,而在~0.1 ms区域出现了另一个肩峰,暗示存在两个类似e指数衰减弛豫过程. 图4(c)和图4(d)为PMN-0.29PT在393—416 K的实验结果,其 $T_{C-T} = 406$ K,在 T_{C-T} 两侧 $g^2(\tau)$ 都显示双e指数衰减的弛豫过程,并且3 h的采样就可以达到很好的统计精度.

根据前面的理论推导以及模拟结果,对于BT,在396—402 K之间和403—412 K之间, $g^2(\tau)$ 分别用(9)式和(10)式拟合. 拟合结果如图4(a)和图4(b)中的实线所示,拟合结果与实验数据符合. 极化团簇的数量和体积随着温度的下降而增大,相互之间合并并在 T_C 附近逐渐形成铁电畴,由于铁电畴和极化团簇的竞争导致弛豫时间分布函数的不稳定而引起 $g^2(\tau)$ 中数据点在 T_C 附近出现涨落. T_C 点为极化团簇与铁电畴相互转变的临界点, T_C 之上极化团簇的数量占主导, T_C 之下铁电畴占主导. 在403—412 K之间, $g^2(\tau)$ 显示双弛豫现象,极化团簇存在着两种弛豫过程. 根据Ko等^[17]提出的铁电体和弛豫铁电体中极化微区具有相似性以及Bovtun等^[31]的介电谱实验结果,推测此实验中的双弛豫过程为极化团簇的边界涨落和翻转过程. 极化团簇是由钛离子的集体运动形成的,存在翻转过程证明钛离子存在有序无序过程. Maglione等^[37]以及Hlinka等^[38]都观测到类似的弛豫过程,不过他们观测的是更小尺度和更快时间的弛豫过程,极化团簇的体积对其弛豫时间的影响较大可以解释观测时间尺度的差异^[27]. 对于PMN-0.29PT,全部实验结果用(10)式拟合,拟合结果如图4(c)和图4(d)中的实线所示,拟合结果与实验结果符合. 由于PMN-0.29PT中极化团簇冻结的温度 T_f 一般比 T_{C-T} 低几十度^[34],因此在 T_{C-T} 附近都表现为双弛豫过程. 图4中黑色和红色的箭头分别标示出短弛豫时间 τ_s 和长弛豫时间 τ_l .

图5为极化团簇长程涨落的弛豫时间的温度依赖特性,图5(a)和图5(b)分别对应BT和PMN-0.29PT样品. 对于BT, τ_l 在整体上随着温度的升高逐渐变小. τ_s 的整体趋势是随着温度的增加而变小,但是在 T_C 附近突然增大,呈现临界慢化现象^[39]. 低于 T_C , τ_s 随着温度降低迅速增加. 根据关系式 $\tau_c = 1/\sigma^2 c^2$,其中 c 在很小的温度范围内可以看成常量,相同时间间隔内极化涨落的标准差 σ 变小,说明极化强度趋于稳定,体系逐渐向稳定的

铁电畴状态发展. 对于PMN-0.29PT, τ_l 随着温度的升高逐渐变小,在 T_{C-T} 处突然增大也呈现临界慢化现象,并在相变点之上4 K达到极大值之后随着温度的升高逐渐变小,类似弛豫铁电体中介电性能的温度响应特性. τ_s 呈现和 τ_l 相似的温度依赖特性.

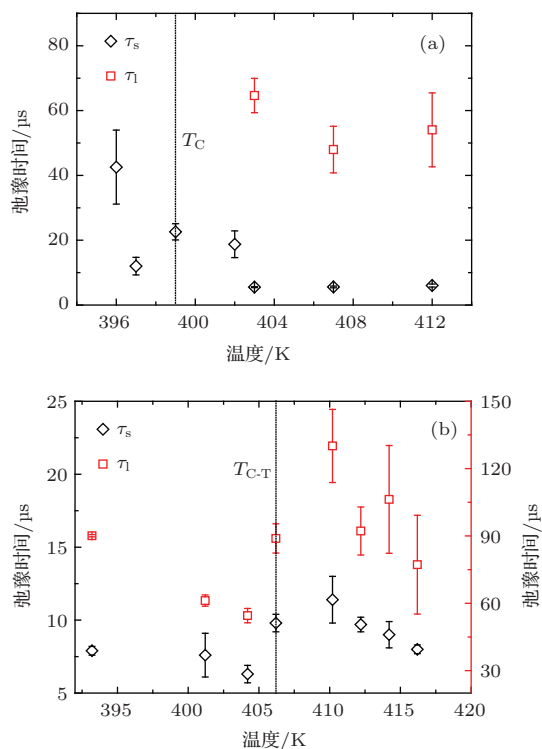


图5 (网刊彩色) 相变点附近极化团簇长程涨落的弛豫时间的温度依赖特性 (a) BaTiO₃; (b) 0.71Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-0.29PbTiO₃
 Fig. 5. (color online) The temperature dependence of relaxation times for the long-range fluctuation of polarization clusters near phase transition temperature: (a) BaTiO₃; (b) 0.71Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-0.29PbTiO₃.

5 结 论

本文从极化团簇的随机涨落出发,利用维纳过程模型,推导了极化长程涨落的弛豫规律以及宏观测量光强自相关函数可能的表现形式,阐述了微观极化团簇的弛豫机制与宏观弛豫规律之间的联系,理论上为应用PCS方法研究固态铁电体中极化团簇的弛豫动态过程提供支撑. 通过对原有的PCS实验装置进行改进,研究了BT和PMN-0.29PT单晶中极化团簇长程涨落在相变点附近的弛豫过程. 在BT中直接观测到居里点之上4 K存在双弛豫现象,此现象可能与BT中有序无序相变机制相联系,观测到极化弛豫从高温趋于 T_C 时的临界慢化现

象, 并推测了极化团簇在 T_C 附近随温度的演化规律. 在 PMN-0.29PT 中, 极化团簇在相变点两侧都存在双弛豫过程, 两种弛豫过程的弛豫时间都在相变点处出现突变, 并在相变点以上 4 K 达到极大值. 推导的理论结果很好地处理与分析了铁电体中极化团簇长程涨落的 PCS 实验结果.

感谢上海光源 BL08U-1A 工作人员在样品制备和实验过程中的协助和支持.

参考文献

- [1] Pike E R, Abbiss J B 1997 *Light Scattering and Photon Correlation Spectroscopy* (Vol. 40) (Dordrecht: Kluwer Academic Publishers) pp65-67
- [2] Lin Y, Yang G C, Wang Y W 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 118702 (in Chinese) [林瑜, 杨光参, 王艳伟 2013 物理学报 **62** 118702]
- [3] Liu X Y, Shen J, Zhu X J, Sun X M, Liu W 2012 *Acta Opt. Sin.* **32** 0629002 (in Chinese) [刘晓艳, 申晋, 朱新军, 孙贤明, 刘伟 2012 光学学报 **32** 0629002]
- [4] Wang L N, Zhao X Y, Zhang L L, Huang Y N 2012 *Chin. Phys. B* **21** 086403
- [5] Kleemann W, Licinio P, Woike T, Pankrath R 2001 *Phys. Rev. Lett.* **86** 6014
- [6] Elissalde C, Ravez J 2001 *J. Mater. Chem.* **11** 1957
- [7] Zhao J Y, Cui B, Chang Z G, Tang Z X 2008 *Mater. Rev.* **22** 21 (in Chinese) [赵俊英, 崔斌, 畅柱国, 唐宗薰 2008 材料导报 **22** 21]
- [8] Chu R Q, Xu Z J, Li G R, Zeng H R, Yu H F, Shao X, Luo H S, Yin Q R 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 935 (in Chinese) [初瑞清, 徐志军, 李国荣, 曾华荣, 余寒峰, 邵鑫, 罗豪甦, 殷庆瑞 2005 物理学报 **54** 935]
- [9] Cochran W 1960 *Advan. Phys.* **9** 387
- [10] Harada J, Axe J D, Shirane G 1971 *Phys. Rev. B* **4** 155
- [11] Vogt H, Sanjurjo J A, Rossbroich G 1982 *Phys. Rev. B* **26** 5904
- [12] Presting H, Sanjurjo J A, Vogt H 1983 *Phys. Rev. B* **28** 6097
- [13] Sokoloff J P, Chase L L, Rytz D 1988 *Phys. Rev. B* **38** 597
- [14] Comes R, Lambert M, Guinier A 1968 *Solid State Commun.* **6** 715
- [15] Zalar B, Laguta V V, Blinc R 2003 *Phys. Rev. Lett.* **90** 037601
- [16] Zalar B, Levar A, Seliger J, Blinc R, Laguta V V, Itoh M 2005 *Phys. Rev. B* **71** 064107
- [17] Ko J H, Kim T H, Roleder K, Rytz D, Kojima S 2011 *Phys. Rev. B* **84** 094123
- [18] Yamada Y, Shirane G, Linz A 1969 *Phys. Rev.* **177** 848
- [19] Tai R Z, Namikawa K, Sawada A, Kishimoto M, Tanaka M, Lu P, Nagashima K, Maruyama H, Ando M 2004 *Phys. Rev. Lett.* **93** 087601
- [20] Namikawa K, Kishimoto M, Nasu K, Matsushita E, Tai R Z, Sukegawa K, Yamatani H, Hasegawa H, Nishikino M, Tanaka M, Nagashima K 2009 *Phys. Rev. Lett.* **103** 197401
- [21] Yan R, Guo Z, Tai R, Xu H, Zhao X, Lin D, Li X, Luo H 2008 *Appl. Phys. Lett.* **93** 192908
- [22] Zhang M J, Guo Z, Tai R Z, Luo H S, Namikawa K 2015 *Jpn. J. Appl. Phys.* **54** 042401
- [23] Li F, Zhang S J, Li Z R, Xu Z 2012 *Prog. Phys.* **32** 178 (in Chinese) [李飞, 张树君, 李振荣, 徐卓 2012 物理学进展 **32** 178]
- [24] Tyunina M, Levoska J 2001 *Phys. Rev. B* **63** 224102
- [25] Smolenskii G A, Isupov V A, Agranovskaya A I, Popov S N 1961 *Sov. Phys. Solid State* **2** 2584
- [26] Cross L E 1987 *Ferroelectrics* **76** 241
- [27] Viehland D, Jang S J, Cross L E 1990 *J. Appl. Phys.* **68** 2916
- [28] Pirc R, Blinc R 1999 *Phys. Rev. B* **60** 13470
- [29] Ko J H, Kim D H, Tsukada S, Kojima S 2010 *Phys. Rev. B* **82** 104110
- [30] Xu G, Wen J, Stock C, Gehring P M 2008 *Nat. Mater.* **7** 562
- [31] Bovtun V, Petzelt J, Porokhonskyy V, Kamba S, Yakimenko Y 2001 *J. Eur. Ceram. Soc.* **21** 1307
- [32] Tagantsev A K, Glazounov A E 1998 *Phys. Rev. B* **57** 18
- [33] Lambert M, Comes R 1969 *Solid State Commun.* **7** 305
- [34] Bokov A A, Ye Z G 2006 *J. Mater. Sci.* **41** 31
- [35] Shamblin S L, Hancock B C, Dupuis Y, Pikal M J 1999 *J. Pharm. Sci.* **89** 417
- [36] Apitz D, Johansen P M 2005 *J. Appl. Phys.* **97** 063507
- [37] Maglione M, Böhmer R, Loidl A, Höchli U T 1989 *Phys. Rev. B* **40** 11441
- [38] Hlinka J, Ostapchuk T, Nuzhnyy D, Petzelt J, Kuzel P, Kadlec C, Vanek P, Ponomareva I, Bellaiche L 2008 *Phys. Rev. Lett.* **101** 167402
- [39] Ji K, Namikawa K, Zheng H, Nasu K 2009 *Phys. Rev. B* **79** 144304

Experimental study of photon correlation spectroscopy for the long-range fluctuation of polarization in ferroelectrics*

Zhang Ming-Jun¹⁾²⁾ Guo Zhi^{1)†} Tai Ren-Zhong^{1)‡} Zhang Xiang-Zhi¹⁾ Luo Hao-Su³⁾

1) (Shanghai Institute of Applied Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201204, China)

2) (University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

3) (Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China)

(Received 9 January 2015; revised manuscript received 3 March 2015)

Abstract

Based on the theory of random fluctuation of polarization clusters and the model of Wiener random process, the relaxation law of long-range fluctuation of polarization and the possible forms of light intensity autocorrelation function $g^2(\tau)$ measured from photon correlation spectroscopy (PCS) experiments have been derived. The relationship between relaxation mechanisms of microscopic polarization clusters and macro relaxation laws is expounded. This research supplies a theoretical model for the application of PCS in researching the relaxation process of polarization clusters in ferroelectrics. Based on the improved He-Ne laser PCS experimental set-up, the relaxation process of long-range fluctuation of polarization clusters in BaTiO₃ and 0.71Pb (Mg_{1/3}Nb_{2/3}) O₃-0.29PbTiO₃ single crystals near phase transition temperature is studied. As for BaTiO₃, the dual relaxation processes of long-range fluctuation of polarization clusters are observed at temperatures above T_C+4 K, which may be related to its order-disorder mechanism of phase transition. For 0.71Pb (Mg_{1/3}Nb_{2/3}) O₃-0.29PbTiO₃, the dual relaxation processes exist on both sides of the cubic-tetragonal phase transition temperature. The PCS experimental results are fitted well by the derived theoretical model, and the characteristic relaxation times of long-range fluctuation of polarization clusters are extracted. Two relaxation times, τ_s and τ_l corresponding to short and long relaxation time, respectively, are initially observed, where τ_s is several microseconds, and τ_l is tens of microseconds. The abrupt increase of relaxation times at phase transition temperature and the phenomenon of critical slowing down can be observed in the two samples.

Keywords: polarization cluster, photon correlation spectroscopy, long-range fluctuation

PACS: 78.20.Bh, 77.84.-s, 77.80.B-, 42.81.Gs

DOI: 10.7498/aps.64.147801

* Project supported by the National Natural Science Fund for Distinguished young Scholars of China (Grant No. 11225527), the Key Program of National Natural Science Foundation of China (Grant No. 5133002), the National key Basic Research Program of China (Grant No. 2013CB632901), the Shanghai Academic Leadership Program, China (Grant No. 13XD1404400), and the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 110311005147).

† Corresponding author. E-mail: guozhi@sinap.ac.cn

‡ Corresponding author. E-mail: tairenzhong@sinap.ac.cn