

05.3

©1993

## СУЖЕНИЕ РАЗМЫТОГО ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА В ТВЕРДОМ РАСТВОРЕ МАГНИОБАТА СВИНЦА — СКАНДОНИОБАТА СВИНЦА

*Н.К.Юшин, Е.А.Тараканов, Е.П.Смирнова*

Сегнетоэлектрики с размытым фазовым переходом (РФП) привлекают к себе широкое внимание как один из примеров неупорядоченных структур со стеклообразным поведением [1-3]. В данной работе исследовалась сегнетокерамика твердого раствора магнийбата свинца (PMN),  $PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$  и скандониобата свинца (PSN),  $PbSc_{1/2}Nb_{1/2}O_3$ . Этот твердый раствор отличается высокими электрострикционными свойствами и нашел применение в разнообразных устройствах микроперемещений и адаптивной оптики [4-6]. Представляется интересным проследить изменение акустических и диэлектрических свойств этой системы твердых растворов по мере увеличения PSN-компоненты. Поскольку известно, что если PMN обладает всегда РФП, то PSN может при соответствующей термообработке [7] стать упорядоченным с острым ФП.

Сегнетокерамика твердого раствора  $(1-x)PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3 + xPbSc_{1/2}Nb_{1/2}O_3$  была изготовлена по обычной керамической технологии. Синтез проводился через фазы колумбита и вольфрамита, что обеспечивает чисто перовскитную структуру. Рентгенографические измерения не выявили каких-либо сверхструктурных линий для всех исследованных составов ( $x = 0, 0.25, 0.45, 0.75, 1$ ). Никаких специальных термических обработок для упорядочения керамики не проводилось. Образцы для измерений представляли собой параллелепипеды размером  $8 \times 6 \times 6$  мм с плоско-параллельными торцами, плотность керамики  $\rho$  составляла 95% от теоретической величины.

Акустические измерения проводились по импульсной методике. Продольные упругие волны возбуждались и регистрировались с помощью резонансных пьезопреобразователей из ниобата лития  $\chi+36^\circ$  среза. Скорость упругих волн определялась методом наложения [8] с точностью измерений абсолютного значения  $10^{-3}$ , а относительного —  $0^{-4}$ . Температурные измерения проводились в диапазоне температуры 78-600 К.

Значения характеристических температур, полученных по минимуму скорости упругих волн  $T_{\min}$  и максимуму диэлектрической проницаемости  $T_m$

Состав керамики PMN/PSN, соотношение	Акустические данные, $T_{\min}$ , К	Диэлектрические измерения	
		$T_m$ , К	
		Частота	
		1 кГц	1 МГц
1/0	258	257	274
0.75/0.25	279	285	299
0.55/0.45	298	297	308
0.25/0.75	350	349	356
0/1	391	379	390

Наблюдаемое поведение температурных зависимостей скоростей  $V_L$  продольных упругих волн во всех исследованных составах оказалось подобным ходу температурных зависимостей упругих свойств ранее исследованных сегнетоэлектриков с РФП [2]. Температурную зависимость упругого модуля можно охарактеризовать с помощью двух температур  $T_{\min}$  и  $T_{\max}$ . При температурах ниже  $T_{\min}$  и выше  $T_{\max}$  скорость возрастает при уменьшении температуры, причем для температур выше  $T_{\max}$  упругий модуль  $C_L = \rho V_L^2$  следует линейной зависимости типа  $C(T) = C(0) - B \cdot T$ . В интервале температуры между  $T_{\min}$  и  $T_{\max}$  скорость упругих волн растет с температурой. Значения  $T_{\min}$  представлены в таблице. Относительное изменение упругого модуля  $\delta C = [C(T) - C(T_{\min})]/C(T_{\min})$  показано на рис. 1 для всех исследованных составов.

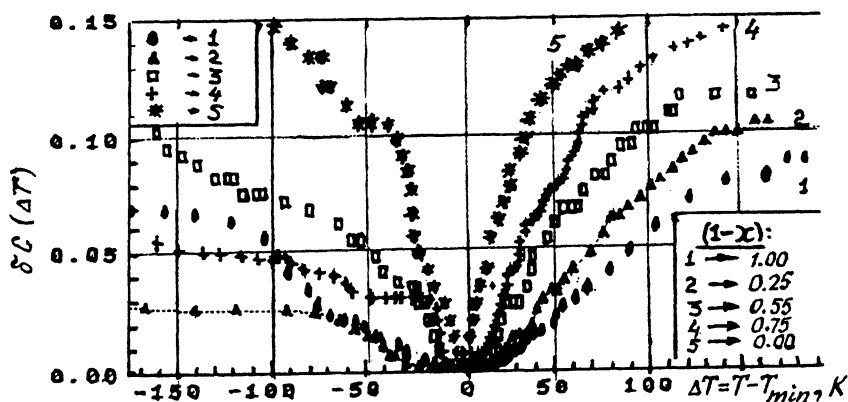


Рис. 1. Относительные изменения упругого модуля твердого раствора  $(1-x)\text{PMN}+x\text{PSN}$ ;  $\Delta T = T - T_{\min}$ .

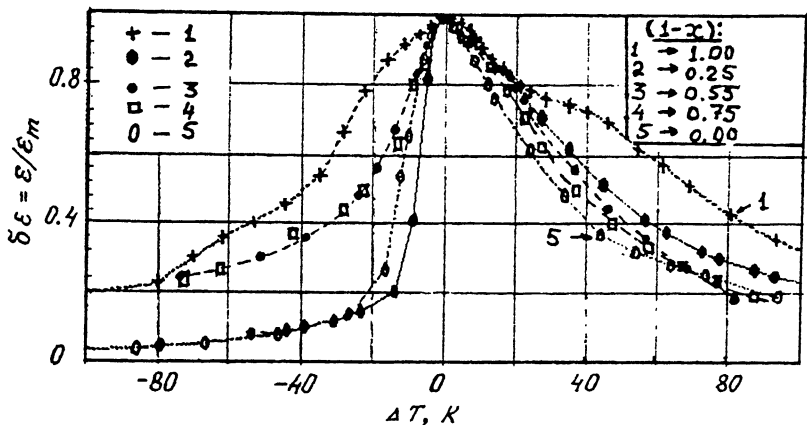


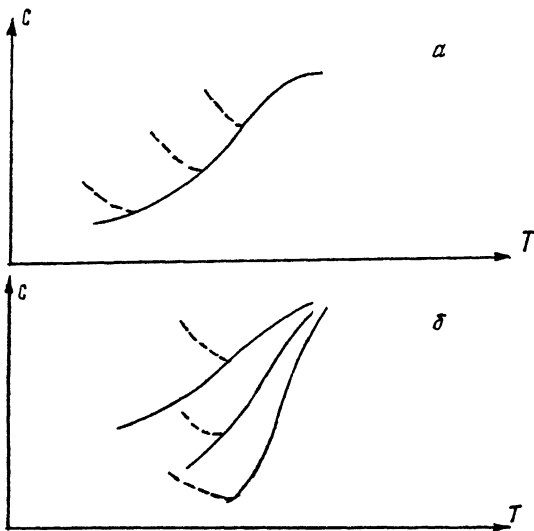
Рис. 2. Относительное изменение диэлектрической проницаемости твердого раствора  $(1-x)\text{PMN} + x\text{PSN}$ ;  $\Delta T = T - T_m$ .

Диэлектрические измерения проводились на пластинках размером  $1 \times 6 \times 6 \text{ мм}^3$ , вырезанных из того же бруска, что и образцы для акустических измерений. Измерения на частотах 1 кГц и 1 МГц были выполнены в режиме медленного охлаждения или нагревания с помощью моста Р5079, а на частоте 1 МГц с помощью — Е7-12. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости продемонстрировала типичный для сегнетоэлектриков с РФП широкий максимум, положение которого смещается в сторону большей температуры с увеличением частоты. Значение температуры  $T_m$ , при которой диэлектрическая проницаемость достигает максимального значения  $\epsilon_m$ , представлено в таблице. Относительное изменение диэлектрической проницаемости  $\epsilon$ , измеренной на 1 кГц,  $\delta\epsilon = \epsilon(T)/\epsilon_m(T_m)$ , показано на рис. 2.

Из рис. 1 и 2 видно, что по мере увеличения содержания PSN в твердом растворе зависимость  $\delta C(T)$  (и  $\delta\epsilon(T)$ ) становится все более узкой. Наблюдаемое кажущееся "сужение" ФП, не подтверждается рентгеновскими данными об отсутствии сверхструктуры во всех составах.

Обсудим причину такого сужения акустических и диэлектрических аномалий в исследованном твердом растворе.

Известно, что температурная зависимость упругого модуля сегнетоэлектрика с РФП может быть описана исходя из модели, учитывающей существование в этих неупорядоченных материалах широкого спектра времен релаксаций [2]. Такой непрерывный спектр  $g(\tau, T)$  расположен между минимальным временем  $\tau_{\min}$ , которое является температурно-независимым, и максимальным —  $\tau_{\max}$ , которое возрастает по мере понижения температуры.



**Рис. 3.** Модельный ход температурной зависимости  $C(\omega, T)$ : *a* —  $C_0(T)$  — одинаковы для всех составов,  $\tau_{\max}(T)$  — разные; *b* —  $C_0(T)$  — различны для разных составов,  $\tau_{\max}(T)$  — одинаковы. Сплошные кривые —  $C_0(T)$ , пунктирные —  $C(\omega, T)$ .

Упругий модуль  $C(\omega, T)$ , измеренный на частоте  $\omega$ , в указанной модели описывается следующим выражением [2]:

$$C(\omega, T) = C_{\infty}(T) - [C_{\infty}(T) - C_0(T)] \int_{\tau_{\min}}^{\min} d \ln \tau \cdot g(\tau, T), \quad (1)$$

где  $C_{\infty}(T)$  — упругий модуль, измеренный на бесконечно большой частоте, а  $C_0(T)$  — статический упругий модуль. Из (1) видно, что до тех пор, пока максимальное время релаксации  $\tau_{\max}$  не превышает  $\omega^{-1}$ , экспериментально измеряемый модуль  $C(\omega, T)$  совпадает со статическим,  $C_0(T)$ . Минимум упругого модуля соответствует температуре, когда  $\tau_{\max}$  порядка  $\omega^{-1}$ ; при последующем охлаждении интеграл в (1) ограничивается верхним пределом  $\omega^{-1}$ , а  $C(\omega, T)$  начинает приближаться к  $C_{\infty}(T)$ . Значение  $C_{\infty}(T)$  можно экстраполировать по линейной зависимости типа  $C_{\infty}(T) = C(0) - B \cdot T$  из экспериментальных данных при  $T > T_{\max}$ . Что касается температурной зависимости упругого модуля на участке  $[T_{\min}, T_{\max}]$ , то ее можно связать с  $C_0(T)$ .

Если предположить разный ход  $\tau_{\max}(T)$  для различных составов и считать модуль  $C_0(T)$  одинаковым, то тогда условие  $\tau_{\max} \simeq \omega^{-1}$  достигается для разных составов на разных участках кривой  $C_0(T)$  (см. рис. 3, *a*). Причем для PSN это происходит на более крутом участке  $C_0(T)$ , а для

PMN — наиболее плавном (ср. с рис. 1). Более быстрый ход  $\tau_{\max}(T)$  проявляется и в диэлектрической проницаемости, как усиление дисперсии, т.е. уменьшение разницы температур  $T_m$  максимумов на 1 кГц и 1 МГц (см. таблицу). Противоречие между ожидаемым ростом величины акустической аномалии  $\Delta C = C(T_{\max}) - C(T_{\min})$  с увеличением содержания PMN и данными рис. 1 может быть объяснено возрастанием поляризуемости материала с ростом PSN.

В качестве альтернативного предположения рассмотрим случай, когда  $\tau_{\max}(T)$  одинаковы для всех составов, а  $C_0(T)$  — различаются (рис. 3, б).

Статический модуль  $C_0(T)$  может быть рассчитан на основании соответствующих формул теории упругости микронеоднородных сред [9,10], если рассматривать сегнетоэлектрик с РФП как композит, состоящий из микроскопических областей упорядоченной сегнетофазы, погруженных в неупорядоченную параэлектрическую матрицу, причем доля сегнетофазы  $\vartheta$  в объеме образца возрастает по мере понижения температуры, не превышая 20% при 5 К [11]. В этом случае значения продольного модуля  $C_L$  даются более простой формулой, чем выражения, приведенные в [9,10],

$$C_0(T) = C^p - \vartheta(C^p - C^f), \quad (2)$$

где верхний индекс  $p$  относится к параэлектрической матрице, а  $f$  — к сегнетообластям. Упругие модули сегнетофазы меньше соответствующего модуля парафазы; так для обычного ФП модуль сегнетофазы равен [12]

$$C^f = C^p - Q^2 \chi P^2, \quad (3)$$

где  $Q$  — электрострикционная постоянная,  $\chi$  — восприимчивость,  $P$  — поляризация (параметр порядка), т.к. при ФПП рода температурные зависимости  $\chi$  и  $P^2$  компенсируют друг друга и имеет место скачок модуля в точке ФП вниз на величину  $\Delta C = Q^2/2\beta$ , где  $\beta$  — коэффициент при четвертой степени параметра порядка (поляризации) в разложении свободной энергии кристалла по теории ФП Ландау [12].

Упругий модуль  $C^p(T)$  можно считать совпадающим с  $C_\infty(T)$ , т.к. при высоких температурах, когда весь образец состоит только из параэлектрической матрицы и нет сегнетообластей, нет и релаксаций, связанных с поляризацией, а тогда  $C^p(T)$  описывается линейной зависимостью  $C^p(T) = C(0) - B \cdot T$ . Точный ход  $C^f(T)$  не известен, но по аналогии с другими сегнетоэлектриками его можно считать

линейно зависящим от  $T$ , но значение  $C^f(T)$  несколько меньше  $C^p(T)$ . Тогда аномальную температурную зависимость  $C_0(T)$  при температурах между  $T_{\min}$  и  $T_{\max}$  можно связать лишь с ростом доли сегнетофазы  $\vartheta$  в объеме образца при охлаждении (см. рис. 3, б).

В этом случае наблюдаемое поведение  $\delta(C)$  (рис. 1) может быть приписано разному ходу  $\vartheta(T)$  для различных составов. Тогда получается, что в PSN доля сегнетоэлектрических упорядоченных микрообластей более резко нарастает при понижении температуры, чем в PMN, хотя оба вещества остаются разупорядоченными и обладают РФП.

Как статический упругий модуль  $C_0$ , так и низкочастотная диэлектрическая проницаемость сегнетоэлектрика с РФП может рассматриваться как проницаемость смеси, состоящей из сегнетофазы с  $\varepsilon^f$  и параэлектрической матрицы с  $\varepsilon^p$ . Тогда формулы, приведенные в [13], дают

$$\varepsilon(T) = \varepsilon^p + \vartheta \frac{3(\varepsilon^f - \varepsilon^p)\varepsilon^p}{\varepsilon^f + 2\varepsilon^p}.$$

Точный ход  $\varepsilon^f(T)$  и  $\varepsilon^p(T)$  не известен, но в любом случае проницаемость материала  $\varepsilon(T)$  оказывается зависящей от доли сегнетофазы  $\vartheta$ . Поэтому такая модель также согласуется с экспериментальными данными (рис. 2), если допустить более быстрый рост  $\vartheta(T)$  в составах с большим содержанием PSN.

Таким образом, наблюдаемое сужение акустических и диэлектрических аномалий (рис. 1 и 2) в твердом растворе  $(1-x)\text{PMN}+x\text{PSN}$  может быть описано двумя представленными моделями. Для окончательного решения данного вопроса требуются дополнительные эксперименты, по-видимому в более широком частотном диапазоне.

### Список литературы

- [1] Cross L.E. // *Ferroelectrics*. 1987. V. 76. P. 241–267.
- [2] Dorogoutsev S.N., Yushin N.K. // 1990.V. 112. P. 27–44.
- [3] Yushin N.K., Dorogoutsev S.N. // *Ferroelectrics*. 1992. V. 134. P. 265–270.
- [4] Yushin N.K. // *Material Science Forum*. 1990. V. 62–64. P. 375–378.
- [5] Lemanov V.V., Yushin N.K., Sminova E.P., Sotnikov A.V., Tarakanov E.A., Maksimov A. Yu. // *Ferroelectrics*. 1992. V. 134. P. 139–144.
- [6] Юшин Н.К., Смирнова Е.П., Сотников А.В., Тараканов Е.А., Максимов А.Ю. // *Изв. АН, сер. физ.* 1993. Т. 57, № 3. С. 26–31.
- [7] Stenger C.G.F., Burgraaf A.J. // *Phys. Stat. Sol.* 1980. V. 61. P. 653–664.
- [8] Paradakis E.P. // *Rev. Sci. Instrum.* 1976. V. 47. N 4. P. 806–813.
- [9] Шермергор Г.Д. Теория упругости микронеоднородных сред. М.: Наука, 1977. 400 с.

- [10] Смоленский Г.А., Юшин Н.К., Смирнов С.И., Дороговцев С.Н. // ДАН СССР. 1987. Т. 294. С. 1366–1368.
- [11] *de Mathen M., Husson E., Calvarin G., Gavarrri J.R., Hewat A.W., Morell A.* // J.Phys.: Cond. Matt. 1991. V. 3. N 42. P. 8159–8171.
- [12] Смоленский Г.А., Боков В.А., Исупов В.А., Крайник Н.Н., Пасынков Р.Е., Соколов А.Н., Юшин Н.К. // Физика сегнетоэлектрических явлений. Л.: Наука, 1985, с.238–262.
- [13] Ландау Л.Д., Лившиц Е.М., “Электродинамика сплошных сред”, М.: Наука, 1992, С. 72–73.

Физико-технический  
институт им.А.Ф.Иоффе  
РАН  
С.-Петербург

Поступило в Редакцию  
17 августа 1993 г.

---