

$E-T$ -фазовые диаграммы твердого раствора многокомпонентной системы $\text{PbZn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3 - \text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3 - \text{PbNi}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3 - \text{PbTiO}_3$ вблизи морфотропной фазовой границы

© М.В. Таланов, А.А. Павелко, Л.А. Резниченко, Ю.Н. Захаров, А.Г. Лутохин, А.В. Турик

Научно-исследовательский институт физики Южного федерального университета, Ростов-на-Дону, Россия

E-mail: mvtalanov@sfedu.ru

(Поступила в Редакцию 19 июля 2013 г.)

Исследованы особенности диэлектрических и пьезоэлектрических откликов твердого раствора системы $y\text{PbZn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3 - m\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3 - n\text{PbNi}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3 - x\text{PbTiO}_3$, легированной барием, состава $y = 0.0982$, $m = 0.4541$, $n = 0.1477$, $x = 0.3$ вблизи морфотропной фазовой границы. Сделано предположение, что максимумы на зависимостях реверсивной диэлектрической проницаемости, обнаруженные как при прямом, так и при обратном ходе изменения электрического поля (E_{\pm}), связаны с индуцированным фазовым переходом. На основании экспериментальных результатов построены $E-T$ -фазовые диаграммы, охватывающие интервал температур от -100 до 150°C , для различных термополевых режимов: варьирование величины E_{\pm} при фиксированной температуре образца; изменение температуры при постоянном значении E_{\pm} . Установлено наличие особой точки на $E-T$ -фазовой диаграмме и выявлены особенности диэлектрических и пьезооткликов исследуемых керамик вблизи нее.

1. Введение

Твердые растворы (ТР) на основе сегнетоэлектриков-релаксоров (СЭР) $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ (PMN), $\text{PbZn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ (PZN), $\text{PbNi}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ (PNN) и классического сегнетоэлектрика PbTiO_3 (PT) представляют значительный интерес ввиду высоких значений пьезоэлектрических, диэлектрических, оптических и пьезоэлектрических параметров [1–4]. Монокристаллы этих ТР вблизи морфотропной фазовой границы (МФГ), разделяющей тетрагональную (T) и ромбоэдрическую (Rh) области $x-T$ -фазовых диаграмм, демонстрируют рекордные значения пьезоэлектрических откликов ($d_{33} > 2500$ pC/N) и коэффициента электромеханической связи ($k_{33} > 0.90$) [1], что делает возможным использование этих объектов в различных устройствах: актюаторах, сенсорах и преобразователях [5,6].

По мнению авторов [1], гигантские значения индуцированной электрическим полем деформации твердых растворов СЭР и РТ (в частности, $\langle 001 \rangle$ -ориентированных кристаллов PZN–РТ) могут быть связаны с фазовым переходом (ФП) $Rh \rightarrow T$, обнаруженным позднее экспериментально [7]. На основании *ab initio* расчетов Фу и Коэн [8] показали, что источником гигантского пьезоэлектрического эффекта в указанных материалах может быть поляризационно-ротационный механизм, связанный с поворотом вектора поляризации при ФП из Rh - в T -фазу через серию промежуточных фаз. Вандербильт и Коэн, используя потенциал Ландау–Гинзбурга–Девоншира вольного порядка, предсказали существование различных моноклинных фаз с пространственными группами $Cm(M_A, M_B)$ и $Pm(M_C)$ [9], которые наряду с орторомбической фа-

зой $Amm2$ могут выступать в качестве структурного моста при индуцированных постоянным электрическим полем (E_{\pm}) ФП [10]. В дальнейшем указанные фазы были обнаружены экспериментально на $x-T$ - и $E-T$ -фазовых диаграммах твердых растворов СЭР и РТ [11–15].

В то же время в [16,17] показано, что максимальные пьезоэлектрические отклики ТР PMN–РТ наблюдаются вблизи линии критических точек типа жидкость–пар на фазовой $x-E-T$ -диаграмме. В ряде работ положение критической точки на фазовой $E-T$ -диаграмме определялось на основании результатов измерения диэлектрической проницаемости при наличии E_{\pm} [18–22]. Кроме того, в [14,15] было показано, что $E-T$ -фазовые диаграммы ТР на основе СЭР различны для разных способов приложения E_{\pm} . Поэтому при построении $E-T$ -фазовых диаграмм необходим анализ экспериментальных данных, полученных как при фиксированной температуре и варьировании E_{\pm} , так и при изменении температуры при постоянном E_{\pm} .

В связи с отмеченным выше целью настоящей работы является построение $E-T$ -фазовых диаграмм ТР многокомпонентной системы на основе PMN–РТ вблизи МФГ на основании анализа экспериментальных данных, полученных при различных термополевых режимах.

2. Объекты, методы получения и исследования образцов

Объектами исследования были керамические образцы ТР легированной барием системы $y\text{PZN} - m\text{PMN} - n\text{PNN} - x\text{PT}$ с концентрациями $y = 0.0982$, $m = 0.4541$, $n = 0.1477$, $x = 0.3$. Выбор этого ТР определялся близким к характерному для

СЭР поведением относительной диэлектрической проницаемости $\varepsilon/\varepsilon_0$ (ε_0 — диэлектрическая проницаемость вакуума) и высокими значениями пьезоэлектрических характеристик [23]. Указанный ТР по своим физическим свойствам является аналогом образцов бинарной системы PMN–РТ вблизи МФГ ($x \approx 0.3$). Однако использование в качестве объекта исследования более сложного по химическому составу ТР может позволить сделать обобщенные выводы относительно целого класса подобных материалов.

Образцы были получены двухстадийным твердофазным синтезом с элементами колумбитного метода [24] с последующим спеканием по обычной керамической технологии. Измерительные образцы представляли собой диски толщиной 1 мм и диаметром 10 мм с нанесенными на торцевые стороны серебросодержащими электродами.

Зависимости реверсивной $\varepsilon/\varepsilon_0$ (измеренной в слабом переменном электрическом поле при наличии сильного смещающего поля E_{\pm}) неполяризованных образцов получали с помощью автоматического стенда Novocontrol Concept 40. Измерительный стенд включал в себя широкополосный импедансметр Novocontrol ALPHA A High Resolution Dielectric Analyzer, источник напряжения Broadband High Voltage Booster HVB 1000 и систему термоконтроля Novocontrol QUATRO cryosystem для низкотемпературных измерений. Измерения проводились при пошаговом изменении E_{\pm} в интервале -7.5 – $+7.5$ кВ/см при фиксированной температуре. После каждого измерительного цикла образцы нагревали до $T = 300^{\circ}\text{C}$ для деполяризации.

Величина пирозлектрической активности определялась по пироток в динамическом режиме измерения на частоте 3.7 Нз синусоидальной модуляцией потока ИК-излучения. Параллельно с помощью измерителя иммитанса E7-20 регистрировались зависимости $\varepsilon/\varepsilon_0(T)$. Протоколирование информации, ее обработка и управление программатором-регулятором температуры выполнялись с помощью персонального компьютера. Измерения при фиксированном значении E_{\pm} осуществлялись в двух режимах: охлаждение в поле (field cooling — FC) и нагрев в поле после охлаждения в поле (field heating after field cooling — FHaFC).

3. Экспериментальные результаты и обсуждение

3.1. Реверсивная диэлектрическая проницаемость. На рис. 1 представлены зависимости действительной $\varepsilon'/\varepsilon_0(E_{\pm})$ и мнимой $\varepsilon''/\varepsilon_0(E_{\pm})$ частей комплексной диэлектрической проницаемости ($\varepsilon^*/\varepsilon_0$) изучаемого ТР при различных температурах, полученные на частоте 1 кГц. Для $T = 25^{\circ}\text{C}$ при прямом ходе зависимостей $\varepsilon'/\varepsilon_0(E_{\pm})$ (рис. 1, а) наблюдается наличие максимумов $\varepsilon'/\varepsilon_0$ при $E < 2$ кВ/см, обусловленных исчезновением 180° доменных стенок и осво-

бождением ранее „зажатых“ (до переполаризации) доменов [25,26]. Повышение E_{\pm} до значений ~ 4 кВ/см приводит к образованию платообразных участков на зависимостях $\varepsilon'/\varepsilon_0(E_{\pm})$, появление которых связывалось нами в [27] с прекращением не 180° доменных переключений из-за высоких механических напряжений, вызванных индуцированным E_{\pm} ФП из гетерофазного (псевдокубическая (P_{sc}) + T -фаза) в монофазное (T -фаза) состояние.

При понижении температуры до $T = -60^{\circ}\text{C}$ максимумы $\varepsilon'/\varepsilon_0$ при прямом ходе смещаются в сторону больших значений E_{\pm} . Это, как и понижение максимальных значений $\varepsilon'/\varepsilon_0$, может быть объяснено укрупнением доменной структуры, снижением подвижности доменных стенок и, как следствие, уменьшением способности доменов к переключению. Появляется асимметрия зависимостей $\varepsilon'/\varepsilon_0(E_{\pm})$, усиливающаяся при дальнейшем понижении температуры. При $T = -100^{\circ}\text{C}$ наблюдаются незамкнутые кривые $\varepsilon'/\varepsilon_0(E_{\pm})$. Это может быть объяснено „замораживанием“ поляризации доменов и закреплением доменных границ на структурных дефектах [28,29]. При этом СЭР, вероятно, переходит из сегнетоэлектрической (СЭ) фазы с обратимой поляризацией (при $T = 0^{\circ}\text{C}$) в СЭ-фазу с необратимой поляризацией (при $T \leq -20^{\circ}\text{C}$) [30].

При повышении температуры до $T = 50^{\circ}\text{C}$ (рис. 1, а) максимумы $\varepsilon'/\varepsilon_0$ при прямом ходе смещаются в сторону меньших значений E_{\pm} , а платообразные аномалии сглаживаются. Указанные особенности могут быть вызваны изменениями в доменной структуре при приближении к температуре Кюри, в частности уменьшением коэрцитивных полей, и, как следствие, с повышением подвижности доменных границ. Дальнейшее повышение температуры (до $T = 150^{\circ}\text{C}$) приводит к формированию типичных для СЭР куполообразных зависимостей $\varepsilon'/\varepsilon_0(E_{\pm})$ (рис. 1, б) [31].

На рис. 1, с приведена характерная для изучаемой керамики зависимость $\varepsilon''/\varepsilon_0(E_{\pm})$, полученная при $T = -20^{\circ}\text{C}$. Видно, что кроме максимумов $\varepsilon''/\varepsilon_0$ при прямом ходе E_{\pm} (при $E_{\pm} \approx 2$ кВ/см) наблюдаются аналогичные аномалии при уменьшении E_{\pm} (при $E_{\pm} \approx 1$ кВ/см). Формирование этой особенности может быть связано с наличием остаточных механических и электрических напряжений и, как следствие, с появлением полярных областей с противоположным E_{\pm} направлением поляризации. При более тщательном рассмотрении видно, что существование указанной аномалии при $E_{\pm} \approx 1$ кВ/см отражается и на прямом ходе зависимостей $\varepsilon''/\varepsilon_0(E_{\pm})$ (а также в меньшей степени на зависимостях $\varepsilon'/\varepsilon_0(E_{\pm})$). Данная особенность может указывать на наличие еще одного, индуцированного E_{\pm} ФП в пределах P_{sc} -фазы (фаза, симметрию которой однозначно установить не удалось). Таким ФП может быть переход $M_A \rightarrow M_C$, ранее наблюдаемый в ТР бинарных систем PMN–РТ и PZN–РТ [14,15].

В пользу существования ФП свидетельствует и тот факт, что максимум $\varepsilon''/\varepsilon_0$ при обратном ходе E_{\pm} прак-

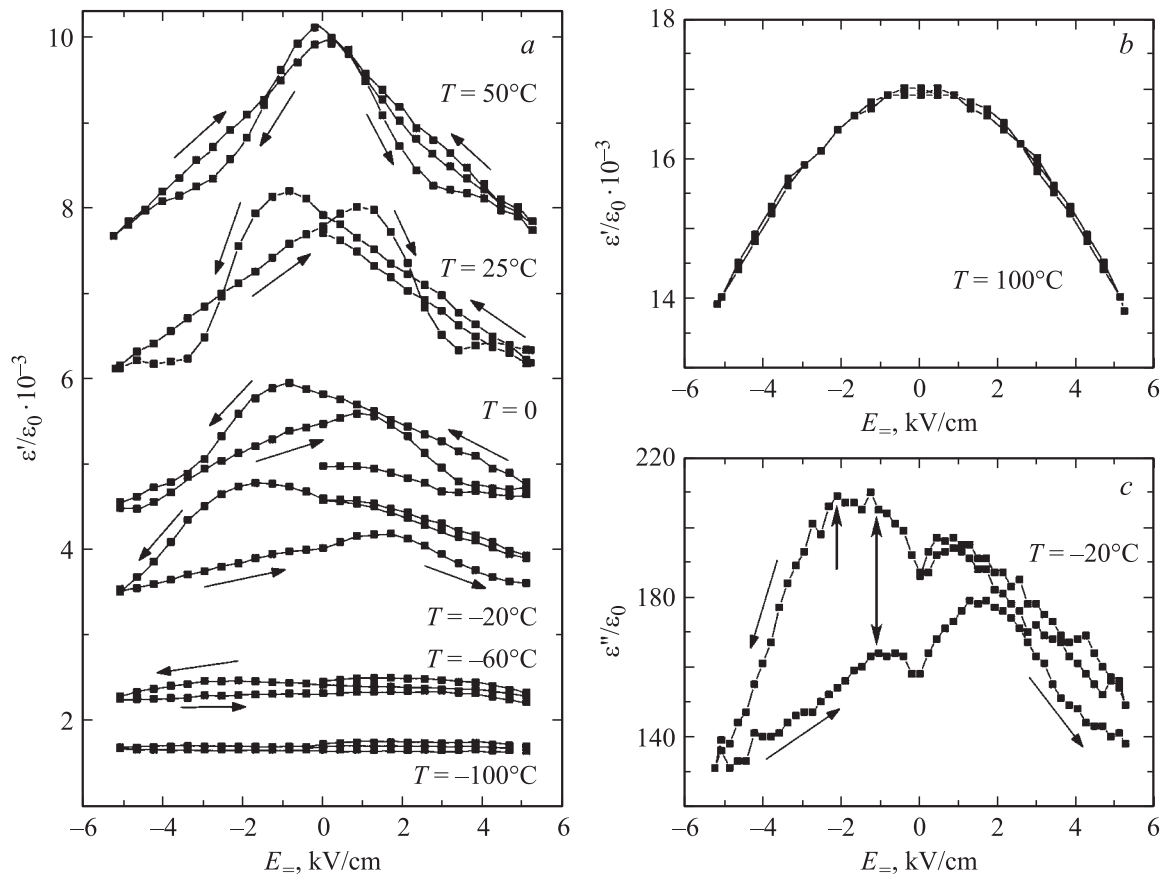


Рис. 1. Зависимости $\epsilon'/\epsilon_0(E_{\pm})$, измеренные на частоте измерительного электрического поля 1kHz при различных температурах (a), зависимость $\epsilon'/\epsilon_0(E_{\pm})$, полученная при температуре 100°C (b), и зависимость $\epsilon''/\epsilon_0(E_{\pm})$, полученная при температуре -20°C (c). Стрелками показано направление изменения величины E_{\pm} .

тически совпадает с максимумом при первоначальном увеличении E_{\pm} , которое приводит к частичной поляризации образца. При дальнейшем увеличении E_{\pm} (после первого полуцикла изменения E_{\pm}) наблюдается более выраженный и широкий максимум, вклад в который кроме индуцированного ФП, могут вносить и доменные процессы, активизирующиеся вблизи коэрцитивных полей. Таким образом, при увеличении E_{\pm} (не первоначальном) наблюдаются максимумы ϵ'/ϵ_0 и ϵ''/ϵ_0 , образованные вкладами двух процессов: ФП (проявляется как при увеличении, так и при уменьшении E_{\pm}) и доменными переключениями (проявляется только при увеличении E_{\pm}).

На основании детального изучения зависимостей $\epsilon'/\epsilon_0(E_{\pm})$ и $\epsilon''/\epsilon_0(E_{\pm})$ керамики были выделены три особенности, температурная зависимость которых обсуждается при построении $E-T$ -фазовой диаграммы далее.

1. Плато, проявляющееся на зависимостях $\epsilon'/\epsilon_0(E_{\pm})$ при увеличении E_{\pm} , возникновение которого связывается нами с прекращением не 180° доменных переключений из-за высоких механических напряжений, вызванных индуцированным E_{\pm} ФП из гетерофазного ($P_{sc} + T$) в монофазное (T) состояние [27].

2. Максимумы ϵ'/ϵ_0 и ϵ''/ϵ_0 , формирующиеся при увеличении E_{\pm} и связанные с исчезновением 180° домен-

ных стенок, освобождением ранее „зажатых“ (до переполаризации) доменов (полярных областей) и процессами обратного переключения не 180° доменов [25,26].

3. Максимумы ϵ''/ϵ_0 (в меньшей мере ϵ'/ϵ_0), обнаруженные как при прямом, так и при обратном ходе E_{\pm} , вызванные, по нашему мнению, индуцированным электрическим полем обратимым ФП в пределах P_{sc} -фазы ($M_A \rightarrow M_C$), свойственным твердым растворам СЭР и РТ вблизи МФГ [14,15].

3.2. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости. На рис. 2, a представлены зависимости $\epsilon'/\epsilon_0(T)$ изучаемого ТР при различных значениях E_{\pm} , полученные на частоте 1 kHz в режиме FC. Из этого рисунка видно, что температура максимума (T_{me}) ϵ'/ϵ_0 , соответствующая переходу из кубической в T -фазу, для исследованного образца составляет $\sim 80^\circ\text{C}$, что более чем на 50°C ниже аналогичной температуры для близкого по составу ТР PMN-РТ ($x = 0.3$) [15]. Это связано с присутствием в исследуемой керамике значительной доли PNN, T_{me} твердого раствора которого с РТ (при $x = 0.3$) составляет $\sim 50^\circ\text{C}$. Как в FC-, так и в FHaFC-режиме на зависимостях $\epsilon'/\epsilon_0(T)$ изучаемого образца не было обнаружено явных аномалий ϵ'/ϵ_0 , проявляющихся в

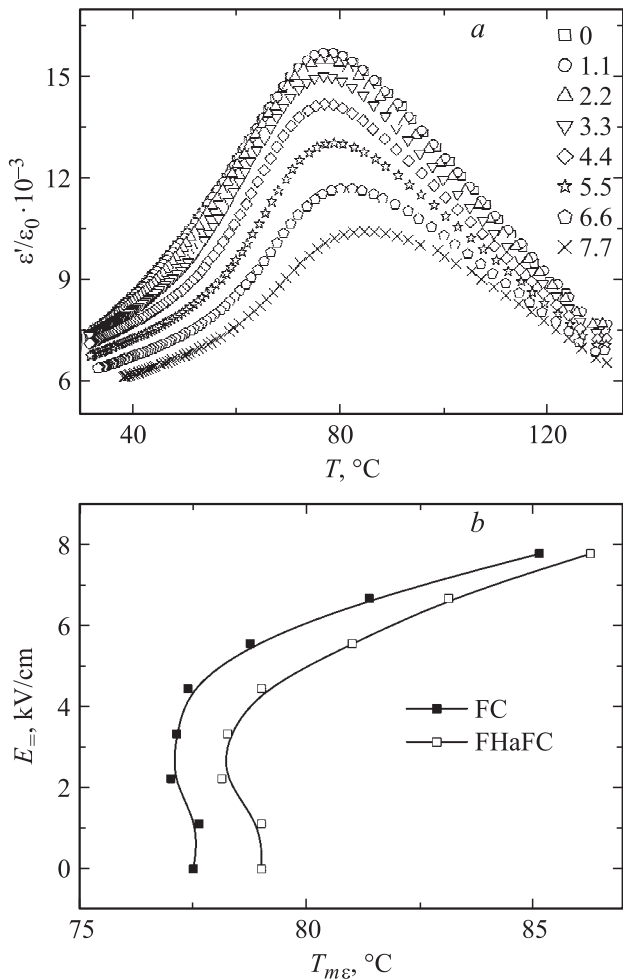


Рис. 2. Зависимости $\epsilon'/\epsilon_0(T)$, измеренные на частоте 1 kHz при различных значениях E_- (в kV/cm) в режиме FC (a), и зависимость $T_{m\epsilon}(E_-)$, построенная на основании экспериментальных результатов в FC- и FHaFC-режимах (b).

виде ступеней или дополнительных максимумов, которые широко описаны в литературе на примере изучения монокристаллов PMN–PT с различным содержанием PT [17,19,32,33]. Зависимость $T_{m\epsilon}$ от частоты измерительного поля хорошо описывается законом Фогеля–Фулчера

$$f = f_0 \exp[-E_a/k(T_m - T_{VF})],$$

где f_0 — частота попыток преодоления потенциального барьера E_a ; k — постоянная Больцмана; T_{VF} — температура Фогеля–Фулчера, связываемая в литературе с „замораживанием“ электрических диполей [34]. Для изучаемой керамики $T_{VF} \approx 60^\circ\text{C}$, что близко к температуре, при которой наблюдается некоторый перегиб на зависимости $\epsilon'/\epsilon_0(T)$. Величина $E_a = 0.015 \text{ eV}$ приближается к значениям аналогичного параметра для $\text{PbSc}_{1/2}\text{Ta}_{1/2}\text{O}_3$ ($E_a \approx 0.023 \text{ eV}$ [34]) и $\text{PbSc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ ($E_a \approx 0.014 \text{ eV}$ [34]) со спонтанным переходом в макроскопическое сегнетоэлектрическое состояние. При

этом в каноническом СЭР — PMN — с устойчивым релаксорным состоянием E_a значительно выше ($E_a \approx 0.071 \text{ eV}$ [34]).

При увеличении E_- $T_{m\epsilon}$ практически не меняется или даже понижается вплоть до определенного порогового значения E_t , выше которого $T_{m\epsilon}$ увеличивается (рис. 2, b). Подобное поведение зависимости $T_{m\epsilon}(E_-)$ в случае ФП второго рода было теоретически рассмотрено в [35] и объяснено наличием случайных внутренних полей. Там же показаны принципиальные различия в форме зависимостей (наличие или отсутствие минимума) от вида и параметров функции распределения случайных полей. К аналогичным выводам пришли и

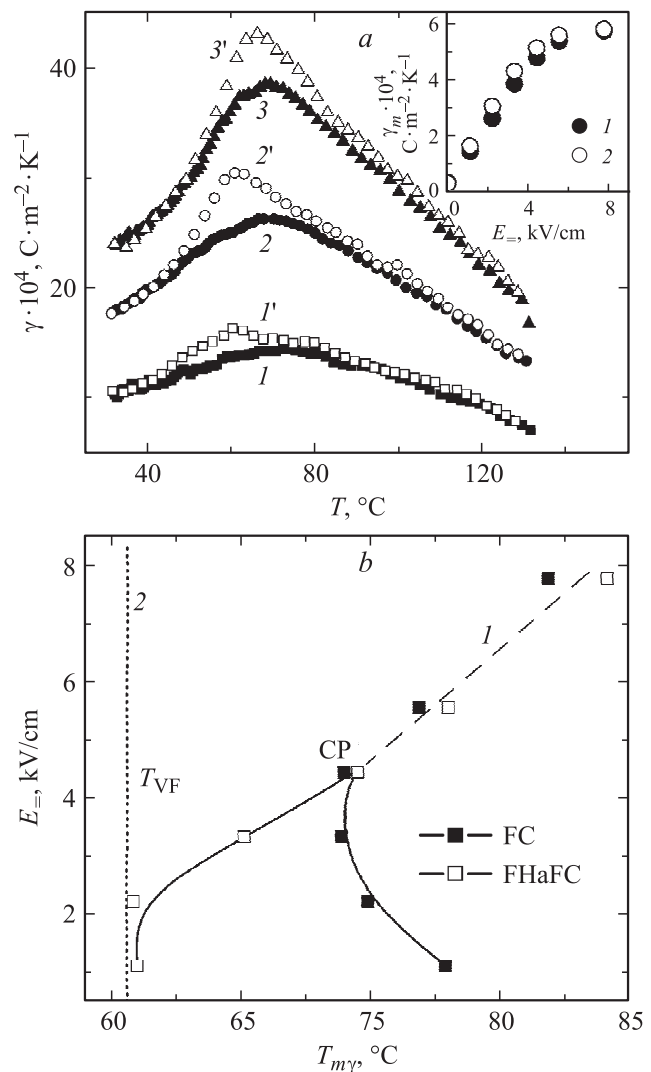


Рис. 3. a) Зависимости $\gamma(T)$, измеренные при различных значениях E_- в режимах FC (1–3) и FHaFC (1'–3'). E_- , kV/cm: 1, 1' — 2.2, 2, 2' — 3.3, 3, 3' — 4.4. На вставке приведены зависимости $\gamma_m(E_-)$, полученные в режимах FC (1) и FHaFC (2). b) Зависимость $T_{m\gamma}(E_-)$, построенная на основании экспериментальных результатов в FC- и FHaFC-режимах. 1 — предполагаемая линия фазовых переходов второго рода, 2 — линия T_{VF} . CP — предполагаемая критическая точка.

авторы [32], использовавшие для объяснения экспериментальных результатов модель [36] и модель случайных связей — случайных полей (SRBRF) [37].

3.3. Температурная зависимость пироэлектрического отклика. На рис. 3, *a* показаны зависимости пирокоэффициента γ исследуемого ТР от температуры, полученные в режимах FC ($1-3$) и FNaFC ($1'-3'$) при различных значениях E_{\pm} . При увеличении E_{\pm} до 4–5 kV/cm наблюдается более чем трехкратное возрастание максимальных значений γ_m (рис. 3, *a*, вставка). Такое поведение зависимости $\gamma_m(E_{\pm})$ характерно для ТР на основе СЭР [3,38] и объясняется вкладом в общий пироотклик вторичного пироэффекта, связанного с электромеханическим взаимодействием (индуцированным пьезоэффектом) [3]. Значения E_{\pm} , при которых наблюдается насыщение зависимости $\gamma_m(E_{\pm})$, близки к величине E_t , при которой происходит возрастание T_{mc} . Как было отмечено в [38,39], вблизи данной особенности на зависимости $T_{mc}(E_{\pm})$ находится критическая точка на E - T -фазовой диаграмме.

На основе полученных данных построена зависимость температур, соответствующих $\gamma_m(T_{my})$, от E_{\pm} , представленная на рис. 3, *b*. При низких значениях E_{\pm} (≤ 2 kV/cm) T_{my} близка к T_{VF} , при увеличении E_{\pm} T_{my} смещается в сторону высоких температур. Кроме того, повышение E_{\pm} приводит к подавлению температурного гистерезиса, свойственного ФП первого рода, между кривыми $\gamma(T)$, полученными в FC- и FNaFC-режимах. Подобное поведение зависимости $T_{my}(E_{\pm})$ вблизи критической точки наблюдалось ранее при исследовании других ТР на основе СЭР: PMN-PT [38], SrBaNb₂O₆ [40].

3.4. E - T -фазовые диаграммы. На рис. 4 представлены E - T -фазовые диаграммы, построенные на основе данных, приведенных на рис. 1–3, а также полученных при других значениях температуры и E_{\pm} . На диаграммах отображены результаты экспериментов, проведенных при пошаговом циклическом изменении E_{\pm} и фиксированной температуре (рис. 4, *a*), а также при варьировании температуры и неизменном значении E_{\pm} (рис. 4, *b*). Диаграммы не объединены в одну, поскольку положение фазовых границ и последовательность индуцированных ФП зависит от способа приложения E_{\pm} [14,15,41].

При комнатной температуре изучаемый образец характеризуется гетерофазной структурой $T + P_{sc}$ [27]. При воздействии E_{\pm} ($E_{\pm} \approx 5$ kV/cm) происходит индуцированный ФП в монофазное T -состояние, сопровождающийся прекращением не 180° доменных переключений. Это приводит к появлению платообразных участков на зависимостях $\epsilon'/\epsilon_0(E_{\pm})$. Появление данной аномалии связано нами с индуцированным E_{\pm} ФП в монофазное T -состояние и отображено на рис. 4, *a* (кривая 1). Возникновение максимумов ϵ''/ϵ_0 (в меньшей мере ϵ'/ϵ_0), обнаруженных как при прямом, так и при обратном ходе E_{\pm} , по нашему мнению, может быть связано с обратимым ФП в пределах P_{sc} -фазы (кривая 2). Анализ литературных данных по бинарным системам ТР PMN-PT и

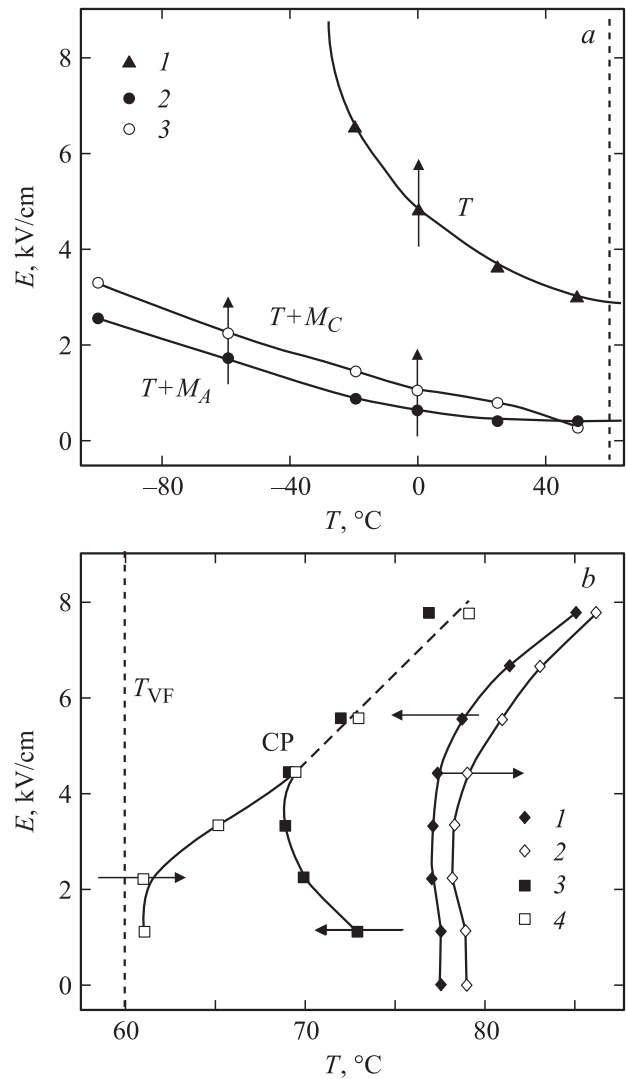


Рис. 4. E - T -фазовая диаграмма: низко- (*a*) и высокотемпературная (*b*) части, полученные на основании анализа экспериментов, проведенных при различных условиях воздействия температуры и E_{\pm} . Вертикальные стрелки — увеличение E при фиксированной температуре, горизонтальные — изменение температуры при $E = \text{const}$.

PZN-PT свидетельствует о том, что таким ФП может быть переход $T + M_A \rightarrow T + M_C$ [14,15]. В случае ТР PMN-PT ($x = 0.3$) данный переход ($M_A \rightarrow M_C$) является обратимым и проявляется после первоначального увеличения E_{\pm} , при котором происходит необратимый переход $Rh \rightarrow M_A$ [15]. В нашем случае максимумы ϵ''/ϵ_0 и ϵ'/ϵ_0 наблюдаются как при прямом, так и при обратном ходе E_{\pm} также только после первоначального увеличения E_{\pm} . Положение максимумов ϵ'/ϵ_0 и ϵ''/ϵ_0 , формирующихся только при увеличении E_{\pm} , показано кривой 3 на E - T -фазовой диаграмме (рис. 4, *a*).

Сделанное предположение о возможном индуцированном E_{\pm} ФП $T + M_A \rightarrow T + M_C$ позволило получить низкотемпературную часть E - T -фазовой диаграммы, которая находится в хорошем согласии с эксперимен-

тальными результатами дифракционных исследований бинарных ТР на основе СЭР [7,14,15], а также с диаграммами, полученными на основании оптических [41–44], диэлектрических [45], деформационных [46] и поляризационных измерений [47] этих объектов.

Высокотемпературная часть $E-T$ -фазовой диаграммы, представленная на рис. 4, *b*, получена на основании результатов диэлектрических (1, 2) и пирозлектрических (3, 4) в FC- (1, 3) и FNaFC-режиме (2, 4). При $E_{\pm} \leq 2 \text{ kV/cm}$ температура $T_{m\gamma}$ в режиме FNaFC близка к T_{VF} (вертикальная линия). Увеличение E_{\pm} до 4–5 kV/cm приводит к подавлению температурного гистерезиса $\gamma(T)$, выходу на насыщение $\gamma(E_{\pm})$ и перегибу зависимостей ($T_{m\epsilon}E_{\pm}$). Как отмечалось в [38,40], указанные особенности проявляются вблизи критической точки типа жидкость–пар на $E-T$ -фазовой диаграмме. По мнению авторов [16], впервые показавших существование указанной особенности (линии критических точек) в случае ТР на основе СЭР, значительные флуктуации поляризации вблизи нее могут приводить к гигантским значениям электромеханических откликов. В рассматриваемом примере при $E_{\pm} > 5 \text{ kV/cm}$ происходит размытие максимума γ , а зависимость $\gamma(E_{\pm})$ выходит на насыщение. Размытие максимума γ , а также исчезновение температурного гистерезиса являются фактами, свидетельствующими в пользу существования критической точки, в которой линия переходов первого рода сменяется линией переходов второго рода. Приведенные результаты находятся в хорошем согласии с известными литературными данными исследований бинарных ТР на основе СЭР [38,40]. Однако необходимы дальнейшие исследования для выявления особенностей фазовых состояний и физических свойств указанных объектов, в частности, в окрестности особых точек на $E-T$ -фазовой диаграмме.

4. Заключение

В работе изучены особенности диэлектрических и пирозлектрических откликов ТР системы $y\text{PbZn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3 - m\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3 - n\text{PbNi}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3 - x\text{PbTiO}_3$, легированной барием, состава $y = 0.0982$, $m = 0.4541$, $n = 0.1477$, $x = 0.3$ вблизи МФГ при различных условиях воздействия температуры и E_{\pm} . Сделано предположение, что максимумы на зависимостях реверсивной диэлектрической проницаемости, обнаруженные как при прямом, так и при обратном ходе E_{\pm} , связаны с индуцированным ФП $T + M_A \rightarrow T + M_C$. На основании экспериментальных результатов построены $E-T$ -фазовые диаграммы, охватывающие интервал температур от -100 до 150°C , для различных термодинамических режимов: варьирование величины E_{\pm} при фиксированной температуре образца; изменение температуры при постоянном значении E_{\pm} . Установлено наличие особой точки на $E-T$ -фазовой диаграмме и выявлены особенности диэлектрических и пирозлектрических

исследуемых керамик вблизи нее. Полученные экспериментальные результаты находятся в хорошем согласии с известными литературными данными по исследованию бинарных систем ТР на основе СЭР и РТ вблизи МФГ.

Авторы выражают благодарность научному руководителю НИИ физики ЮФУ В.П. Сахненко за помощь при обсуждении результатов.

Список литературы

- [1] S.-E. Park, T.R. Shrout. *J. Appl. Phys.* **82**, 1804 (1997).
- [2] D.-S. Paik, S.-E. Park, S. Wada, S.-F. Liu, T.R. Shrout. *J. Appl. Phys.* **85**, 1080 (1999).
- [3] Е.П. Смирнова, А.В. Сотников. *ФТТ* **48**, 1, 95 (2006).
- [4] X. Wan, H. Xu, T. He, D. Lin, H. Luo. *J. Appl. Phys.* **93**, 4766 (2003).
- [5] K.K. Rajan, M. Shanthi, W.S. Chang, J. Jin, L.C. Lim. *Sens. Actuators A* **133**, 110 (2007).
- [6] С.Е. Александров, Г.А. Гаврилов, А.А. Капралов, Е.П. Смирнова, Г.Ю. Сотникова, А.В. Сотников. *ЖТФ* **74**, 9, 72 (2004).
- [7] B. Noheda, Z. Zhong, D.E. Cox, G. Shirane, S.-E. Park, P. Rehrig. *Phys. Rev. B* **65**, 224 101 (2002).
- [8] H. Fu, R.E. Cohen. *Nature* **403**, 281 (2000).
- [9] D. Vanderbilt, M.H. Cohen. *Phys. Rev. B* **63**, 094 108 (2001).
- [10] B. Noheda, D.E. Cox, G. Shirane, S.-E. Park, L.E. Cross, Z. Zhong. *Phys. Rev. Lett.* **86**, 3891 (2001).
- [11] B. Noheda, D.E. Cox, G. Shirane, J. Gao, Z.-G. Ye. *Phys. Rev. B* **66**, 054 104 (2002).
- [12] D. La-Orautapong, B. Noheda, Z.-G. Ye, P.M. Gehring, J. Toulouse, D.E. Cox, G. Shirane. *Phys. Rev. B* **65**, 144 101 (2002).
- [13] J.S. Forrester, E.H. Kisi. *Acta Cryst. C* **63**, 115 (2007).
- [14] K. Ohwada, K. Hirota, P.W. Rehrig, Y. Fujii, G. Shirane. *Phys. Rev. B* **67**, 094 111 (2003).
- [15] F. Bai, N. Wang, J. Li, D. Viehland, P.M. Gehring, G. Xu, G. Shirane. *J. Appl. Phys.* **96**, 1620 (2004).
- [16] Z. Kutnjak, J. Petzelt, R. Blinc. *Nature* **441**, 956 (2006).
- [17] Z. Kutnjak, R. Blinc, Y. Ishibashi. *Phys. Rev. B* **76**, 104 102 (2007).
- [18] E.V. Colla, E.Yu. Koroleva, N.M. Okuneva, S.B. Vakhrushev. *Phys. Rev. Lett.* **74**, 1681 (1995).
- [19] E.V. Colla, N.K. Yushin, D. Viehland. *J. Appl. Phys.* **83**, 3298 (1998).
- [20] R. Sommer, N.K. Yushin, J.J. van der Klink. *Phys. Rev. B* **48**, 13 230 (1993).
- [21] Z.-G. Ye. *Ferroelectrics* **184**, 193 (1996).
- [22] Е.В. Колла, С.Б. Вахрушев, Е.Ю. Королева, Н.М. Окунева. *ФТТ* **38**, 7, 2183 (1996).
- [23] М.В. Таланов, И.А. Вербенко, Л.А. Шилкина, Л.А. Резниченко. *Неорган. Материалы* **48**, 4, 455 (2012).
- [24] S.L. Swartz, T.R. Shrout. *Mater. Res. Bull.* **17**, 1245 (1982).
- [25] А.В. Турик, Е.Н. Сидоренко, В.Ф. Жестков, В.Д. Комаров. *Изв. АН СССР. Сер. физ.* **34**, 12, 2590 (1970).
- [26] В.Я. Шур, Г.Г. Ломакин, Е.Л. Румянцев, О.В. Якутова, Д.В. Пелегов, А. Sternberg, M. Kosec. *ФТТ* **47**, 7, 1293 (2005).
- [27] М.В. Таланов, О.А. Бунина, М.А. Бунин, И.Н. Захарченко, Л.А. Резниченко. *ФТТ* **55**, 2, 288 (2013).

- [28] D. Viehland, S.J. Hang, L.E. Cross. *J. Appl. Phys.* **68**, 2916 (1990).
- [29] В.К. Ярмаркин, С.Г. Шульман, Н.В. Зайцева, В.В. Леманов. *ФТТ* **53**, 2, 324 (2011).
- [30] С.Г. Лушников, Дж.-Х. Ко, С. Коджима. *Письма в ЖЭТФ* **79**, 11, 686 (2004).
- [31] А.И. Бурханов, А.В. Шильников, А.В. Сопит, А.Г. Лучанинов. *ФТТ* **42**, 5, 910 (2000).
- [32] I.P. Raevski, S.A. Prosandeev, A.S. Emelyanov, S.I. Raevskaya, E.V. Colla, D. Viehland, W. Kleemann, S.B. Vakhrushev, J.-L. Dellis, M.ElMarssi, L. Jastrabik. *Phys. Rev. B* **72**, 184 104 (2005).
- [33] X. Zhao, J. Wang, H.L.W. Chan, C.L. Choy, H. Luo. *J. Phys.: Cond. Matter* **15**, 6899 (2003).
- [34] F. Chu, I.M. Reaney, N. Setter. *Ferroelectrics* **151**, 1–4, 343 (1994).
- [35] С.Н. Дороговцев. *ФТТ* **24**, 6, 1661 (1982).
- [36] B.E. Vugmeister, H. Rabitz. *Phys. Rev. B* **65**, 024 111 (2001).
- [37] R. Pirc, R. Blinc, Z. Kutnjak. *Phys. Rev. B* **65**, 214 101 (2002).
- [38] S.I. Raevskaya, Yu.N. Zakharov, A.G. Lutokhin, A.S. Emelyanov, I.P. Raevski, M.S. Panchelyuga, V.V. Titov, S.A. Prosandeev. *Appl. Phys. Lett.* **93**, 042 903 (2008).
- [39] S.I. Raevskaya, A.S. Emelyanov, F.I. Savenko, M.S. Panchelyuga, I.P. Raevski, S.A. Prosandeev, E.V. Colla, H. Chen, S.G. Lu, R. Blinc, Z. Kutnjak, P. Gemeiner, B. Dkhil, L.S. Kamzina. *Phys. Rev. B* **76**, 060 101 (2007).
- [40] S.I. Raevskaya, A.G. Lutokhin, A.M. Pugachev, I.P. Raevski, V.V. Titov, Yu.N. Zakharov, D.V. Suzdalev, E.M. Panchenko, S.A. Prosandeev. *Ferroelectrics* **440**, 59 (2012).
- [41] Л.С. Камзина, H. Luo. *ФТТ* **51**, 11, 2183 (2009).
- [42] Л.С. Камзина, H. Luo. *ФТТ* **55**, 10, 1956 (2013).
- [43] Л.С. Камзина, H. Luo. *ФТТ* **54**, 6, 1136 (2012).
- [44] Л.С. Камзина, И.П. Раевский, Е.В. Снеткова. *Письма в ЖТФ* **32**, 20, 85 (2006).
- [45] M. Iwata, Y. Ishibashi. *Phase Trans.* **84**, 753 (2011).
- [46] M. Davis, D. Damjanovic, N. Setter. *Phys. Rev. B* **73**, 014 115 (2006).
- [47] J. Perantie, J. Hagberg, A. Uusimaki, J. Tian, P. Han. *J. Appl. Phys.* **112**, 034 117 (2012).