ПОВЕДЕНИЕ СЕГНЕТОКЕРАМИКИ МАГНОНИОБАТА-ТИТАНАТА СВИНЦА, ПОЛЯРИЗОВАННОЙ ПРИ ОХЛАЖДЕНИИ ДО НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУР И НАГРЕВАЕМОЙ БЕЗ ПОЛЯ

© *Т.Аязбаев, Н.В.Зайцева, В.А.Исупов, И.П.Пронин, Т.А.Шаплыгина*

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия
(Поступила в Редакцию 12 апреля 1995 г.
В окончательной редакции 16 июня 1995 г.)

На примере твердых растворов $(1-x)PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3-xPbTiO_3$ изучено поведение таких характеристик сегнетоэлектрического размытого фазового перехода, как T_m, σ и T_d. Сделан вывод о том, что при T_d деполяризация образца вызвана фазовым переходом типа протекания, осложненным взаимодействием полярных областей и релаксационными явлениями. T_m и T_d возрастают с увеличением x, а разность между ними ΔT_{md} уменьшается. Зависимость σ от ΔT_{md} может быть грубо описана линейной зависимостью $\sigma = (22 \pm 5)\,^\circ C + (0.32 \pm 0.04)\Delta T_{md}$.

Сегнетоэлектрики с размытым фазовым переходом (СЭРФП) характеризуются тремя основными величинами: степенью размытия фазового перехода (σ), температурой максимума диэлектрической проницаемости (T_m), измеренной при низких частотах, и температурой деполяризации образца, охлажденного до низких температур в сильном электрическом поле, при его нагревании в нулевом поле (T_d) [1,2]. Ранее казалось, что существует простое соотношение между $\Delta T_{md} = T_m - T_d$ и параметром размытия фазового прехода σ [3]. Оказалось, что эта зависимость является не всегда простой [4,5]. Другой важной проблемой, которая возникает в связи с СЭРФП, является определение природы процессов распада макродоменного состояния, созданного высоким электрическим полем, на различно ориентированные субмикронные полярные области [6], т. е. природы деполяризации образца СЭРФП, поляризованного при низкой температуре. Это может быть термически активированный процесс (т. е. релаксационный процесс разрядки образца), но это может быть также процесс, родственный фазовому переходу, когда накопившиеся при нагревании субмикроскопические неполярные области разрывают макродомен на микроскопические полярные области, каждая из которых затем в силу своей малости и отсутствия существенной связи с другими полярными областями легко переориентируется тепловым движением вдоль направлений, разрешенных симметрией сегнетоэлектрической фазы.

Целью данной работы было 1) выяснение природы процессов при температуре T_d (происходит ли распад макродоменного состояния путем фазового перехода или релаксационным путем?) и 2) выяснение взаимной зависимости двух параметров, определяющих размытие фазового перехода при температуре T_d: σ и $\Delta T_{md} = T_m - T_d$. В процессе работы возникла третья проблема: как определять температуру T_d?

В качестве объекта исследования служили поликристаллические твердые растворы $(1-x)PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3 - xPbTiO_3$ (система PMN–PT) с x от 0 до 0.15. Образцы изготавливались керамическим путем. Спекание проводилось в закрытых платиновых тиглях в атмосфере паров PbO при 1200 °C в течение часа. Потери веса, вызванные улетучиванием PbO, не превышали 1.5% от веса образца. Измерения диэлектрической проницаемости производились при 0.1, 1, 10 kHz и 1 MHz в слабых полях с использованием измерителей Е7-34 и Е7-12. Поляризация образцов проводилась при охлаждении полем с напряженностью 8 V/cm при скорости охлаждения 2 °C/min. Поляризующее поле снималось при заданной температуре, лежащей в пределах от −100 до −140 °C. После снятия поля образец на короткое время закорачивался, а после этого проводились измерения. Остаточная поляризация определялась путем измерения пироэлектрического тока с помощью электрометра В7-30. Измерялись также резонансная (f_r) и антирезонансная (f_a) частоты поляризованных дисков.

Температура T_d СЭРФП всегда ниже температуры максимума ε', т.е. T_m. При охлаждении образца без приложения к нему поля поляризация не появится и T_d наблюдаться не будет. Если же образец охлажден под достаточно сильным полем, то при нагревании в нулевом поле остаточная поляризация будет сохраняться, пока температура не достигнет T_d. При этом будут наблюдаться аномалии на температурных зависимостях различных свойств. Все они отмечаются при относительно близких, но все же различных температурах. Какую же из них следует считать T_d?

На рис. 1 схематически показана температурная зависимость диэлектрической проницаемости неполяризованного и двух поляризованных образцов при нагревании без поля. Нет сомнения в том, что точка A связана с деполяризацией образца и может быть принята за T_d. Обозначим ее T_d^ε. Кривые *3*, *4* — это резонансные (f_r), а кривая *5* — антирезонансная (f_a) частоты пьезоколебаний (кривые *3* и *4* относятся к разным образцам). Могут быть кривые с минимумом и максимумом (кривая *3*) и только с минимумом (кривые *4*, *5*).

Низкотемпературные части кривых *3*–*5* отражают понижение упругой жесткости (т. е. повышение упругой податливости) при нагревании и приближении к температуре максимума ε_m (средней температуре СЭРФП) T_m. Однако в точках B начинается деполяризация, убывает добавочная упругая податливость, вызванная пьезоэффектом, повышается жесткость, и кривые $f_r(T)$, начиная возрастать, проходят через минимум. Обозначим эту температуру T_d^m. Кривые начинают подниматься из-за деполяризации и уменьшения пьезоэлектрического вклада в упругую податливость, но пьезоколебания еще сохраняются. Иногда вслед за минимумом наблюдается не только рост, но даже максимум f_r и ее последующее падение. В точке C образец полностью деполяризуется и пьезоколебания прекращаются (температура T_d^{pf}).

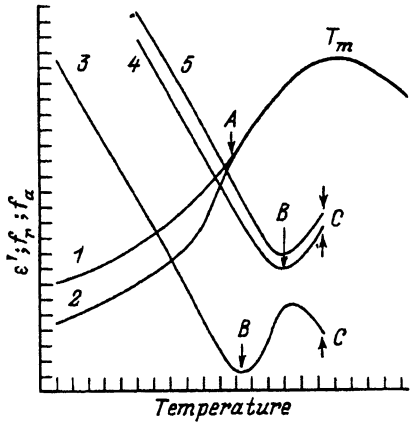


Рис. 1. Схематичное изображение температурных зависимостей диэлектрической проницаемости и характеристик пьезоэлектрических колебаний образцов СЭРФП, поляризованных при охлаждении, где измерения производятся при нагревании без поля.

1 — ε' образца, не подвергавшегося поляризации, *2* — ε' образца, поляризованного при низких температурах или при охлаждении в поле, *3, 4* — резонансные частоты f_r, *5* — антирезонансная частота f_a, $A - T_d$, определенная по «горбу» на кривой $\varepsilon'(T)(T_d^c)$, $B - T_d$, определенные по минимуму $f_r(T_d^m)$, $C - T_d$, определенные по прекращению пьезоколебаний (T_d^{pf}).

Поскольку точка B — начало деполяризации, а точка C — ее конец, было бы хорошо взять в качестве T_d некоторую среднюю точку, но, к сожалению, для разных образцов она будет скользить по участкам кривых BC, оказываясь то в минимуме, то на склоне, то в максимуме кривой. По-видимому, правильнее говорить не о точке, а об интервале деполяризации или о «средней температуре деполяризации». Проблема состоит в том, как ее определить.

Можно определять T_d также по пересечению экстраполированной температурной зависимости квадрата остаточной поляризации P_r^2 (наклон которой при приближении к T_d возрастает) с осью абсцисс (рис. 2). Обозначим эту точку T_d^p. Можно также определять T_d экстраполяцией кривых $\Delta f(T) = f_r - f_a$ на ось абсцисс (рис. 2). Мы в данной работе определяли T_d^m, T_d^p и T_d^{pf}.

Как уже упоминалось, распад макродоменного состояния может быть вызван двумя причинами [6]: 1) тепловым движением дезориентирующим субмикронные полярные области в макродомене, и 2) воздействием неполярных областей (тех, у которых локальная температура Кюри ниже температуры кристалла), которые усеивают полярный ма-

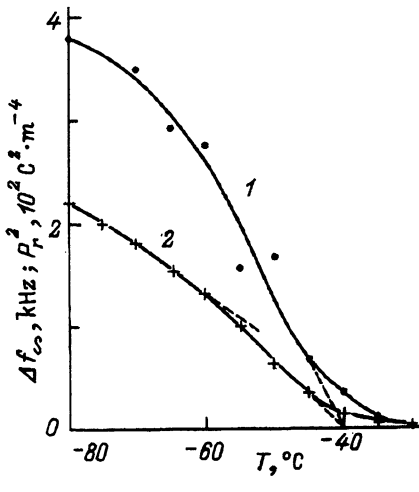


Рис. 2. Температурная зависимость $P_r^2(T)$ и $\Delta f_\infty = f_a - f_r$ при нагревании поляризованного образца с $x = 0.04$ без поля.

Измерение Δf_∞ осуществлялось после выдержки при каждой температуре длительностью 1 h, принимавшейся за «бесконечность».

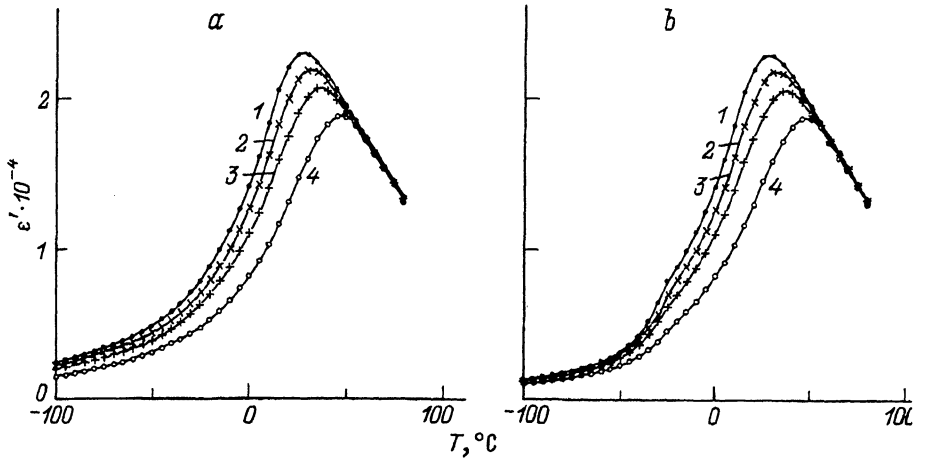


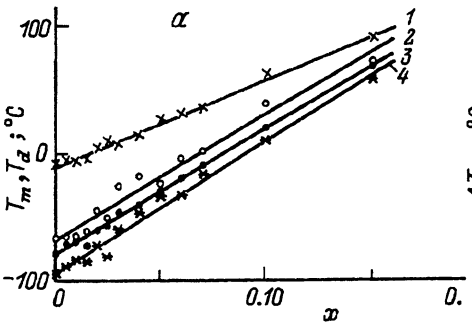
Рис. 3. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости ε', полученные при нагревании образцов, не подвергавшихся воздействию поля (a), и образцов, охлажденных в поле (b), и нагреваемых без поля.

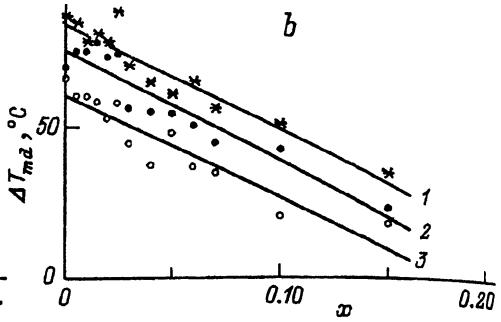
Частоты измерений kHz: *1* — 0.1, *2* — 1, *3* — 10, *4* — 10^3.

кродомен и число которых возрастает при нагревании. Эти области могут разорвать макродомен на субмикроскопические полярные области, затем дезориентирующиеся под действием теплового движения. В первом случае мы имеем дело с чисто релаксационным процессом, во втором также с действием сил, разрывающих макродомен, что можно было бы отнести к фазовому переходу. Заметим, что Кив и Эннис [7] при изучении такого СЭРФП, как керамика ЦТСЛ, обнаружили при T_d тепловой эффект, который можно связать с фазовым переходом (хотя можно его связать и с электрокалорическим эффектом).

Сравнение зависимостей $\varepsilon'(T)$ неполяризованных образцов и образцов, охлажденных в поле и нагреваемых без поля, измеренных на различных частотах (рис. 3, a, b), подтверждает предположение о существовании релаксационных процессов при температуре как выше, так и ниже T_d. Однако из сравнения рис. 3, a и b видно, что дисперсия ε' ниже T_d резко уменьшается, тогда как выше T_d она остается практически неизменной. Этот факт можно рассматривать как подтверждение предположения о том, что деполяризация изученного образца происходит частично как результат фазового перехода типа протекания, но связанного с взаимодействием полярных и неполярных областей и наблюдающегося на фоне релаксационной деполяризации.

Зависимости T_m и T_d, определенные по пьезоэлектрическим и пироэлектрическим измерениям, от концентрации титаната свинца x показаны на рис. 4, a. Как и ожидалось, мы получили возрастание T_m и T_d с ростом x. При этом для всех составов $T_d^m < T_d^p < T_d^{pf} < T_m$. На рис. 4, b показаны разности температур $\Delta T_{md}^m = T_m - T_d^m$, $\Delta T_{md}^p = T_m - T_d^p$ и $\Delta T_{md}^{pf} = T_m - T_d^{pf}$, на рис. 4, c — величина σ. На рис. 5 дана зависимость $\sigma(\Delta T_{md}^m)$. Видно, что, несмотря на значительный разброс точек, зависимость может быть грубо представлена линейной функцией $\sigma = (22 \pm 5)\,°\mathrm{C} + (0.32 \pm 0.04)\Delta T_{md}^m$.





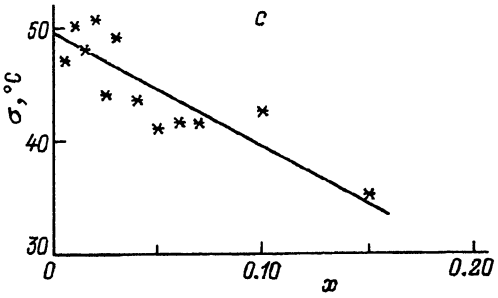


Рис. 4. Зависимость характеристик размытия СЭРФП от x в твердых растворах PMN–PT.

a) T_m — температура максимума $\varepsilon'(T)$ (*1*), T_d^{pf} — температура прекращения пьезоколебаний (*2*), T_d^p — температура пересечения функции $P_r^2(T)$ с осью T (*3*), T_d^m — температура минимума $f_r(T)$ (*4*); *b*) $\Delta T_{md}^m = T_m - T_d^m$ (*1*), $\Delta T_{md}^p = T_m - T_d^p$ (*2*) и $\Delta T_{md}^{pf} = T_m - T_d^{pf}$ (*3*); *c*) параметр размытия СЭРФП σ.

Как видно из результатов данной работы, для системы PMN–PT предположение об относительно простой зависимости $\sigma(\Delta T_{md})$ [3] выполняется. Этим система магнониобат-титанат свинца существенно отличается от системы $(1-x)PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3 + xPbNi_{1/3}Nb_{2/3}O_3$ [4], где σ по крайней мере до $x = 0.09$ практически не зависит от ΔT_{md}. Уменьшение σ с увеличением ΔT_{md} в первой системе связано с частичным замещением ионов магния и ниобия ионами титана. Выражаясь образно, можно сказать, что $PbTiO_3$ является самым «сильным» перовскитовым сегнетоэлектриком (за исключением $BiFeO_3$), имея максимальную температуру Кюри, максимальные спонтанные поляризацию и деформацию. Увеличение спонтанных поляризации и деформации, которое можно предположить в твердых растворах при росте x, ведет к возрастанию деформационной и деполяризационной энергий зародышей

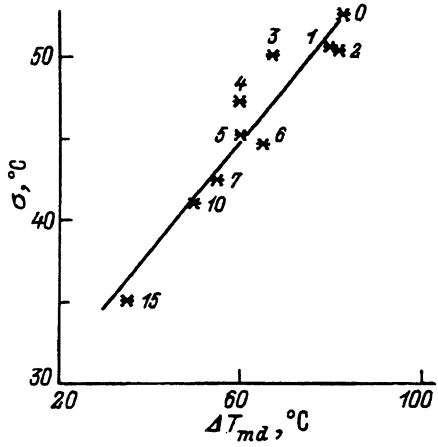


Рис. 5. Зависимость параметра размытия σ от разности температур $\Delta T_{md}^m = T_m - T_d^m$ исследованных твердых растворов.

Цифры у кривых указывают содержание титаната свинца (в mol.%).

полярных областей и тем самым к увеличению критических размеров этих зародышей. Это в свою очередь приводит к уменьшению флуктуаций состава, а следовательно, и к уменьшению размытия СЭРФП, т.е. к падению величины параметра σ. Во второй системе, как было установлено в работе [4], при концентрации $PbNi_{1/3}Nb_{2/3}O_3$, близкой к $x = 0.10$, ΔT_{md} резко падает. По-видимому, имеет место фазовый переход смятия, т.е. переход, связанный с поворотом октаэдров и «смятием» полиэдров с координационным числом 12. До наступления этого фазового перехода величина σ слабо зависит от ΔT_{md}. К сожалению, влияние фазового перехода смятия на размытие СЭРФП не изучено, и остается только предполагать, что усиление или ослабление размытия зависит от соотношения критических размеров зародышей фазы смятия и сегнетоэлектрической фазы [1]. В твердых растворах PMN–PT при нагревании и приближении к T_d начинается деполяризация, происходящая релаксационным путем, затем происходит фазовый переход, при котором наступает заметное изменение поляризации, и при дальнейшем нагревании остатки поляризации исчезают релаксационным путем. Поскольку T_d не точка, а середина некоторого интервала температур, возможно, что полная деполяризация при нагревании может произойти уже при $T < T_d$, но близкой к T_d, если выдержка при этой температуре достаточно длительна.

Таким образом, в заключение сложно сделать следующие выводы.

1) Существует ряд способов определения температуры T_d. Все они дают несколько различные, хотя и, как правило, близкие результаты. Выявление наиболее надежного способа требует дальнейших исследований.

2) Сравнение изученной системы с системой $(1-x)PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3 + x PbNi_{1/3}Nb_{2/3}O_3$ показывает, что нельзя заранее однозначно утверждать, что зависимость $\sigma(\Delta T_{md})$ будет простой или сложной: эта зависимость определяется особенностями системы.

Список литературы

[1] Смоленский Г.А., Боков В.А., Исупов В.А., Крайник Н.Н., Пасынков Р.Е., Соколов А.И., Юшин Н.К. Физика сегнетоэлектрических явлений. Л. (1985).396 с.

[2] Боков В.А., Мыльникова И.Е. ФТТ **3**, *3*, 841 (1961).

[3] Исупов В.А. Изв АН СССР. Сер. физ. **54**, *6*, 1131 (1990).

[4] Аязбаев Т., Исупов В.А., Пронин И.П. Изв. АН СССР. Сер. физ. **57**, *3*, 23 (1993).

[5] Аязбаев Т., Зайцева Н.В., Исупов В.А., Пронин И.П., Шаплыгина Т.А. Письма в ЖТФ **20**, *15*, 75 (1994).

[6] Isupov V.A. Ferroelectrics **131**, *1–4*, 141 (1992).

[7] Keve E.T., Annis A.D. Ferroelectrics **5**; 77 (1973); **54**, 163 (1984).