

05.3

©1994

РАЗМЫТИЕ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА В ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ PMN-PNN

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

Одной из наиболее интересных проблем физики сегнетоэлектрических размытых фазовых переходов (СРФП) является их родство с дипольными стеклами. В частности, при охлаждении кристаллов СРФП без поля никаких видимых макроскопических изменений симметрии, вплоть до самых низких температур, не наступает; отсутствуют пьезоэффект и двойное лучепреломление (если, конечно, их не было раньше). Между тем, кривая $\epsilon'(T)$, как и у обычных сегнетоэлектриков, проходит через максимум при $T_m = \theta_{\text{ср}}$, где $\theta_{\text{ср}}$ — средняя температура Кюри кристалла (у PMN $T_m = -10^\circ\text{C}$ при 1 кГц). При $T > T_m$ кристалл состоит из множества мельчайших ($\sim 100 \text{ \AA}$) полярных областей различной ориентации. Из-за различной ориентации они не сливаются друг с другом. Малая величина этих областей, полярных и потому имеющих определенное искажение решетки, и различная ориентация этих областей приводят к тому, что кристалл (если он был кубическим в параэлектрической фазе) проявляет себя как изотропный и при $T < T_m$. СРФП характеризуется также температурой T_d . При охлаждении СРФП в поле до $T < T_d$ ($T_d < T_m$) полярные области выстраиваются полем и образуют макродомен (или несколько макродоменов) [1]. При нагревании этого кристалла без поля в макродомене при повышении температуры накапливается все больше неполярных областей (которые, естественно, присутствуют вместе с полярными), которые при $T = T_d$ разрывают макродомен вновь на мельчайшие полярные области. Происходит деполяризация кристалла, исчезают двойное лучепреломление, пьезоэффект и т.п.

В случае, если кристалл СРФП охлаждается в механическом поле, для которого направление $+P_s$ и $-P_s$ безразличны, при низких температурах полярные области, благоприятно ориентированные по отношению к механическому полю, сливаются в кластер с $+P_s$ или в кластер с $-P_s$ [2]. При этом в кристалле или в зерне образуются два трехмерных, извилистых взаимнопереплетенных кластера.

Соотношение интенсивностей рентгенодифракционных линий (311) паразитной пироклорной фазы и (110) перовскитовой фазы в твердых растворах $(1-x)\text{PMN} + x\text{PNN}$, %

x	0	2	4	6	8	10	12	14
$\frac{I(311)}{I(110)}$	4.2	5.6	5.0	4.9	4.5	4.1	4.4	3.7

Естественно, что это состояние менее стабильно, чем макродоменное. Поэтому при нагревании без механического поля оно разрушается при $T'_d < T_d$ и сопровождается меньшим тепловым эффектом.

Величина параметра размытия в выражении

$$\frac{1}{\varepsilon' - \varepsilon'_\omega} = \frac{1}{\varepsilon'_m} \frac{(T - \theta_{\text{ср}})^2}{2\sigma^2}, \quad (1)$$

где ε' — низкочастотная, а ε'_ω — высокочастотная диэлектрическая проницаемость, может быть найдена из выражения

$$\sigma^2 = \frac{(T - \theta_{\text{ср}})^2}{2\varepsilon'_m [(1/\varepsilon') - (1/\varepsilon'_m)]}, \quad (2)$$

где ε' и ε'_m относятся к T и T_m соответственно.

В работе [3] высказано предположение, что между параметром σ и разностью температур $\Delta T_{md} = T_m - T_d$ существует простая связь: чем больше σ , тем больше ΔT_{md} . Однако это предположение нуждалось в экспериментальной проверке.

Мы начали эту проверку с изучения твердых растворов $(1-x)\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3(\text{PMN}) + x\text{PbNi}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}(\text{PNN})$ с x от 0 до 0.14. Синтез проводился по способу “через колумбит” [4]. Спекание проводилось при 1200°C в течение 1 ч. Потери окиси свинца не превышали 2.0%. Содержание паразитной фазы пироклора было незначительным и определялось качественно по соотношению интенсивностей рентгеновских линий (311) и (110) пироклора и перовскита соответственно (см. таблицу).

Диэлектрическая проницаемость и T_m определялись при 1 кГц в слабых полях. Величина σ рассчитывалась из выражения (2). Температура T_d определялась по положению минимума на температурной зависимости резонансной частоты радиальных колебаний образцов, изготовленных в виде дисков [5,6], предварительно охлажденных в поле 10–15 кВ/см до -150 — -170°C , при их нагревании без поля.

Результаты исследования (рис. 1) показывают на всех кривых экстремумы или перегибы кривых вблизи $x = 0.09$.

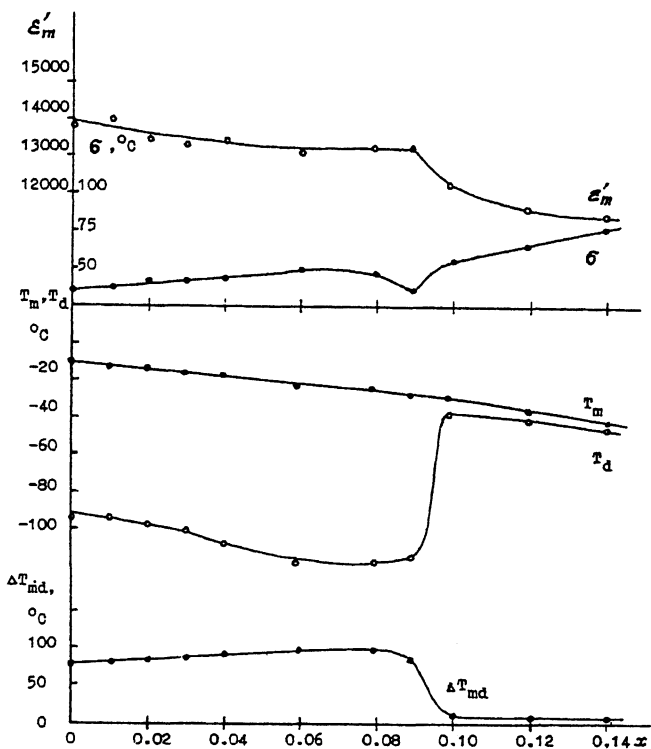


Рис. 1. Концентрационная зависимость диэлектрической проницаемости ϵ'_m в максимуме кривой $\epsilon'(T)$, коэффициента размытия СРФП σ , температуры максимума диэлектрической проницаемости T_m , температуры деполяризации образца T_d , охлажденного в поле до $T < T_d$ и нагреваемого без поля, разность температур $\Delta T_{md} = T_m - T_d$ в системе твердых растворов $(1-x)\text{PMN} + x\text{PNN}$.

Обращает на себя внимание резкое возрастание величины T_d , которая при $x = 0.09$ почти достигает T_m . Из рис. 2 мы видим, что ΔT_{md} меняется от примерно 100°C до нуля при почти неизменной величине σ . И только при $x = 0.10$ величина σ начинает слегка возрастать (но зато ΔT_{md} при этом приближается к нулю).

Результаты можно объяснить, если предположить, что при $x = 0.09$ при $T > T_m$ происходит характерный для перовскитов так называемый переход смятия, вызванный поворотом октаэдров вокруг различных кристаллографических осей и, как следствие, приводящий к тому или иному смятию полиэдра AO_{12} [1]. Можно допустить, что критические зародыши "смятой" фазы могут быть велики и существенно больше сегнетоэлектрических зародышей. Тогда эти зародыши

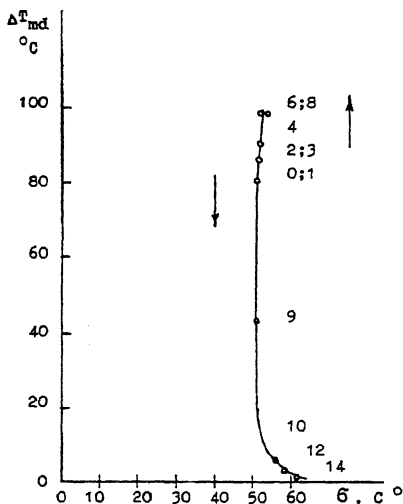


Рис. 2. Зависимость разности температур $\Delta T_{md} = T_m - T_d$ от величины параметра размытия СРФП (цифры у точек указывают содержание PNN в мол.%).

длинки смогут содержать в себе достаточно много полярных областей. Если действительно все происходит так, то при $x > 0.09$ полярные области образуются уже в деформированной среде как в результате охлаждения кристалла, так и под действием смещающего постоянного электрического поля. Деформация, созданная смятием, может содействовать возникновению в отдельных частях СЭ состояния с деформацией, благоприятной для деформации смятия. При этом она будет поддерживать направление спонтанной поляризации полярных областей, заданное при охлаждении кристалла электрическим полем, в том числе и при нагревании без поля. По-видимому, без поля и выше T_d это состояние является метастабильным и при T_m , где неполярные области занимают половину кристалла, это макродоменное состояние разрушается и пьезоколебания прекращаются.

При $x < 0.09$ фазовый переход смятия, по-видимому, не наблюдается. Макродоменное состояние, созданное при охлаждении до $T < T_d$ электрическим полем, при нагревании без поля разрушается при $T_d < T_m$, когда накапливается достаточно большое число неполярных областей, разрывающих макродомены на мелкие полярные области.

Выводы

1. В системе $(1-x)\text{PMN} + x\text{PNN}$ при x до 0.14 зависимость ΔT_{md} от σ практически отсутствует.

2. Есть основания предполагать, что при $x > 0.09$ при $T > T_m$ в системе PMN-PNN происходит сегнетоэлектрический фазовый переход типа смятия, так что при T_m кристалл уже не является кубическим.

3. Наблюдаемые явления хорошо объясняются взаимодействием деформаций, вызванных этими двумя фазовыми переходами.

Список литературы

- [1] Физика сегнетоэлектрических явлений / Под ред. Г.А.Смоленского. Л., 1985. 396 с.
- [2] *Izupov V.A.* // *Ferroelectrics*. 1992. V. 131. P. 41-48.
- [3] *Исупов В.А.* // ФТТ. 1992. Т. 34. В. 7. С. 2025-2030.
- [4] *Swartz S.L., Shrout T.R.* // *Mater. Res. Bull.* 1982. V. 17. P. 1245-1250.
- [5] *Izupov V.A., Pronin I.P., Sisych V.I.* // *Ferroelectrics*. 1989. V. 90. P. 147-150.
- [6] *Исупов В.А., Пронин И.П., Аязбаев Т., Шаплыгина Т.А.* // Изв. РАН. Сер. физ. 1993. Т. 57. В. 3. С. 23-25.

Физико-технический институт
им. А.Ф.Иоффе
Санкт-Петербург

Поступило в Редакцию
27 мая 1994 г.